



ORGANO OFICIAL
DE LA
ASOCIACION

ESTUDIANTES DE Q. Y FARMACIA

Epoca IV

Año VIII

Montevideo, Diciembre de 1936
(Uruguay)

N.º 5

Girola

SECCION CIENTIFICA

Las resinas sintéticas en la industria moderna de barnices

Los barnices han sido empleados por el hombre desde la más remota antigüedad, por los pintores y decoradores para preservar y embellecer las viviendas, y estos preparados ya se encontraron sobre magníficos sarcófagos egipcios.

Los elementos fundamentales que empleó la industria hasta no hace muchos años estaban constituidos por composiciones a base de resinas naturales o gomas, cuidadosamente seleccionadas y clasificadas en cuanto a su pureza, su punto de fusión y dureza.

Estas resinas o gomas provenientes del reino vegetal principalmente y algunas, las llamadas fósiles, que adquirían sus propiedades después de prolongada estada en el suelo, se designaban con el nombre genérico de copales y se clasificaban en: resinas duras, resinas semiduras y resinas eternas.

De acuerdo a los productos que se deseaban preparar debían usarse una u otra clase de productos. así, por ejemplo, para barnices de tipo Carriage, que están sujetos a las inclemencias del tiempo, se usaban con preferencia las resinas duras, y para barnices tipo interior o a base de disolventes, como trementina o alcohol, se utilizaban las tiernas.

La técnica de fabricación de barnices ofrecía serias dificultades, era preciso seleccionar muy bien las resinas, lo que se conseguía después de largos ensayos de laboratorio, y además al realizar su fusión para conseguir su solubilidad en los solventes, era necesario realizar una pirogenación a alta temperatura, en cuya operación se producían pérdidas por volátiles que alcanzaban en algunos casos hasta el 35 o 40 %.

Además como se trataba de productos naturales, éstas llegaban a las fábricas con gran cantidad de impurezas que había necesariamente que eliminar.

A las dificultades técnicas derivadas de la naturaleza de los productos usados, pues era difícil en esas condiciones obtener constancia en la composición de los barnices elaborados, se unían consideraciones económicas que hacían de esta fabricación una de las más delicadas de la química industrial.

Estos copales naturales, eran además mezclas de combinaciones que en parte son todavía desconocidas. Conjuntamente con las materias resinosas, contienen siempre, otros componentes de la savia vegetal, los cuales en parte pueden ser insolubles o tener otras propiedades indeseables.

La química moderna, buscando por nuevos derroteros la solución de estos problemas interesantes al progreso industrial, llegó a la preparación de los llamados éteres de glicerina. Haciendo reaccionar resinas con glicerina se obtenían productos que ofrecían resistencia y brillo y reemplazaban hasta cierto punto a algunas resinas naturales en la fabricación de barnices. El aparato que se usaba para este fin estaba constituido por un recipiente en aluminio, para colorear lo menos posible el producto con un refrigerante a reflujo y haciendo llegar hasta el fondo del aparato, por un tubo, una corriente de CO₂ que tiene por fin evitar por una parte el contacto del oxígeno del aire y que las altas temperaturas producidas puedan encender los gases desprendidos.

Se ponían 100 kgs. de resina colofonia, clarísima y 10 partes de glicerina a 28° Bé. y se calentaba lentamente hasta 240° C. y se mantenía esta temperatura hasta que una gota de la mezcla colocada sobre una placa de vidrio al enfriarse quede clara. A este punto se aumentaba la temperatura a 290° C. $\frac{1}{2}$ y se retiraba del fuego y el ester producido se volcaba en moldes.

Con estos productos se obtenían barnices bastante buenos, pero en cuanto a su resistencia no llenaban de satisfacción.

El descubrimiento de las resinas sintéticas, debido al Ing. Baekeland y estudios hechos sobre las cumaronas, abrió un nuevo y fecundo camino a esta rama de la industria.

Los primeros productos obtenidos por la condensación de aldehído fórmico y fenol, han sido perfeccionados y transformados considerablemente, pudiendo disponer la industria de los tipos más variados.

Las resinas sintéticas presentan una gran uniformidad en su composición y no es necesario en su utilización recurrir a la one-

rosa pirogenación, como en el caso de los copales naturales, obteniéndose con ello grandes economías en los costos de producción y, por consiguiente, menor precio de venta en los productos elaborados.

De acuerdo a sus propiedades podemos clasificar, también de acuerdo a su composición, las resinas sintéticas en seis tipos principales, a saber:

1. **Productos de condensación fenol formaldehídica.**
2. **Productos de polimerización a base de cumaronas.**
3. **Polímeros de esteres vinílicos.**
4. **Productos de condensación de esteres monocíclicos.**
5. **Resinas de base úrica.**
6. **Gliptales o resinas Ftálicas.**

Resinas fenolformaldehídicas

Las resinas de esta clase han sido las primeras que se lanzaron al mercado, según los trabajos de Baekeland, se obtenían por la acción del formol a 40 % con el fenol en presencia de un catalizador que podía ser el ácido clorhídrico, el acetato de plomo u otros productos. Las primeras resinas tenían muchos defectos pero hoy han sido perfeccionadas, ajustando sus propiedades a los usos a que van destinadas. La propiedad fundamental es la de endurecerse bajo la acción del calor, a causa de polimerizaciones efectuadas durante el proceso de fusión.

El Dr. H. Wolff, conocido experto, ha realizado ensayos especiales de resistencia de estos productos y de ellos se deduce que tienen una resistencia mayor que el Congo copal y los esteres resínicos.

La gran resistencia a la soda y los ácidos le dan particular valor a estos productos.

Estas resinas poseen la propiedad de dar con el aceite de madera de China por cocción a una temperatura de 240° C., barnices de gran solidez a los gases.

La gran ventaja que ofrecen estos productos estriba también en su bajo punto de fusión, tanto que a una temperatura de 95° comienza el reblandecimiento y para los tipos corrientes de resinas blandas ya a 105° C., 110° C., se pueden tener soluciones en los medios grasos, para los tipos duros a temperaturas de 150° a 230° C. ya se tienen soluciones con la enorme ventaja de ser mínima la pérdida en volátiles.

En las mismas condiciones un Congo copal fundido acusa según su calidad un punto de fusión de 80° a 90°, pero en ningún caso esta goma natural tenía la dureza de una resina sintética. Esto depende también del peso molecular que en el caso de la resina sintética es de 1135, según el Prof. Eibner, mientras que un buen Congo copal

fundido es sólo de 603 y llega a 705 en un buen Kauri fundido.

Solubilidad

Las resinas formol fenólicas se disuelven sin dejar residuo en la bencina y en todas las demás fracciones del petróleo, en la esencia de trementina, en el benzol y homólogos, como xilol, toluol y nafta solvente, en éter, en cloroformo y en los acetatos de etilo, butilo y amilo. En el Stand Oil o sea aceite de lino espesado polimerizado, se disuelve en caliente.

Índice de acidez

El índice de acidez de las resinas tiene gran importancia porque de él dependen muchas propiedades de los barnices, además de la compatibilidad con los distintos colorantes.

En general tienen un índice de acidez inferior a 20 y por tal razón pueden considerarse prácticamente neutras y por lo tanto miscibles con la mayoría de los colorantes sin sufrir alteración alguna. Es preciso evitar los colores a base de plomo, porque al poco tiempo después de la mezcla se produce un espesamiento de la masa. Es interesante conocer el método empleado por el Dr. Erik Stock para la determinación de este índice de acidez, porque hasta la fecha no se había encontrado un procedimiento que diera resultados concordantes.

Se disuelven 10 gramos de resina en ensayo en 100 c.c. de una mezcla previamente neutralizada de 2 partes de benzol y una parte de alcohol, luego se añaden 50 c.c. de una solución de NaCl saturada en caliente y enfriada y neutralizada, 15 o 20 gramos de sal común en polvo fino y 20 gotas de una solución fenolftaleína al 1 %. Se valora con legía de potasa normal, agitando con frecuencia hasta que la solución de sal tenga una coloración rosada. Después de haber añadido tantos centímetros de alcohol neutralizado como centímetros cúbicos fueron necesarios de legía de potasa para la valoración, se añade más legía hasta que aparezca una coloración carmín muy intensa y se valora luego el exceso con solución normal de ácido sulfúrico hasta decoloración. El índice de acidez podemos expresarlo entonces:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{\text{C.C. de KOH normal gastada por } 56}{10}$$

10

Siendo 10 los gramos de resina de la toma de ensayo.

Índice del color

El índice del color es una determinación que se realiza para ensayos comparativos

entre las distintas resinas y expresa (I. C.) el número de miligramos de yodo libre contenido en 100 c.c. de una solución acuosa de yodo en KI de la misma profundidad de color que la resina en examen observando la muestra a través de una capa de 10 c.c. de espesor.

Según el color se clasifican las resinas en:

Extra pálidas: I. C. inferior a 28.

Pálidas: I. C. de 48 a 56.

Obscuras: I. C. de 142 a 224.

Muy obscura: I. C. de 500 a 3.000.

Resinas fenol formaldehídicas modificadas con colofonia

Combinando las resinas fenolformaldehídicas con colofonia o esteres glicéricos para reducir el índice de acidez se obtienen resinas de condensación solubles en aceites e hidrocarburos.

Según los procedimientos indicados en la literatura respectiva la colofonia o la goma ester pueden condensarse primeramente con fenol un aldehído o cetona, o esta última puede condensarse con fenol y el producto así obtenido puede combinarse luego con colofonia o goma ester.

De este modo, variando los elementos, las propiedades de los productos se pueden modificar considerablemente, obteniéndose así una gran variedad de resinas para usos variados.

La causa primordial del desarrollo rápido de los productos de este tipo se debe principalmente a la gran demanda de barnices de secado rápido, para poder competir hasta cierto punto con los a base de nitrocelulosa. La técnica mejorada del uso de aceite de madera de China produce barnices más duros y que secan con mayor rapidez que los obtenidos mediante el empleo de aceite de lino.

Además el hecho de que el aceite de China a 280° C. se gelatiniza con las resinas de alto punto de fusión, representa una dificultad para su incorporación y con este tipo de resinas modificadas la incorporación se realiza sin ningún peligro.

Debido al hecho de su mayor solubilidad, las resinas fenolformaldehídicas modificadas con colofonia, permiten al aceite llegar a la consistencia que es necesaria para producir barnices de secado rápido al aire. También debido a las cualidades de mayor resistencia del complejo fenolformaldehído, estos barnices son superiores a los que se obtienen con colofonia y goma ester. Barnices preparados con productos de condensación fenolformaldehído - colofonia y aceite de madera de China, producen una película excelente y una buena resistencia al agua, pero tienen en contra una gran tendencia a amarillear.

Resinas fenolformaldehídicas modificadas con aceite secante

Un fenol, por ejemplo, ácido cresílico, al calentarlo con formaldehído y un ester de ácido graso como el aceite de Tung, en presencia de disolvente volátil orgánico como el ciclohexanol, y un catalizador alcalino producen resinas de buena resistencia.

Al diluirse los barnices elaborados con aguarrás mineral y agregando los secantes corrientes, se obtienen barnices secando a temperaturas bajas al horno o a la temperatura ambiente. Poseen una durabilidad excepcional, resisten al calor y al agua y son flexibles y adhesivos, pero están coloreados de oscuro y presentan el defecto inherente a las resinas fenolformaldehídicas de oscurecer con el tiempo.

Resinas a base de cumaronas

Otros tipos de resinas que se estudiaron con el fin de producir barnices, fueron las resinas que se obtenían mediante la polimerización, con ácidos sulfúrico o concentrado, de ciertas fracciones de hidrocarburos resultantes de la destilación del alquitrán de hulla.

El destilado de hidrocarburos podrá contener además de cumarona, indeno y sus homólogos metílicos, todos los cuales dan resinas al ser polimerizados con ácido sulfúrico.

Pero la gran dificultad en la producción de estas resinas estriba en el hecho de no ser posible obtener de la destilación del alquitrán productos uniformes. Estas resinas son comúnmente de un color ambar claro, neutras e insaponificables y estando sujetas a la oxidación, y tienden a amarillear notablemente las capas de barniz.

Aunque se han propuesto fórmulas en que estas resinas se asocian a otros elementos, su uso no está muy extendido en la industria de los barnices.

Polímeros de esteres vinílicos

Estas resinas son productos de la condensación y polimerización del acetato vinílico, del cloruro vinílico o de esteres vinílicos mezclados bajo la acción del calor o la luz, en presencia de catalizadores oxidantes como el peróxido de benzoílo.

Estos productos disueltos en solventes apropiados dan barnices.

Los solventes que se pueden usar son variables según la naturaleza del polímero y del grado de polimerización, y en general son solventes de más bajo costo que los que se precisan para la nitrocelulosa, y son, por regla general, solventes de la serie aromática.

Los barnices elaborados con éteres viní-

licos se oscurecen en general al contacto con los rayos ultravioletas y al mismo tiempo resultan quebradizas las películas.

Sin embargo, barnices elaborados con acetato vinílico dan películas muy superiores a las del cloruro vinílico.

La combinación de aceites secantes oxidados, tales como el aceite de Tung y aceite de lino, al acetato vinílico da películas de buena resistencia, buena flexibilidad y resistencia a la luz.

El acetato vinílico polimerizado es uno de los últimos productos ofrecidos al mercado por la técnica moderna, y es muy poco conocido de los fabricantes. Su costo todavía es elevado, pero mejoras constantes en su fabricación se realizan en los laboratorios especializados y a no dudar ofrecen todavía estos productos amplio campo para la investigación.

Productos de condensación de cetonas monocíclicas

Las resinas que resultan de la condensación del ciclohexanol, se conocen desde hace mucho tiempo, pero estos productos no han adquirido un estado de perfeccionamiento que las permita sustituir a las resinas sintéticas.

Resinas de base úrica

La condensación de la urea con formaldehído acuoso, así también la condensación de la urea con alcohol o cetona, producen resinas que contienen agua y por lo tanto no resisten a la humedad y por consiguiente su utilización práctica no parece tener andamio por el momento.

Resinas Ftálicas

Las resinas de esta clase son también conocidas con el nombre de glyptales, son se puede decir las que hoy tienen mayor aplicación en la industria de los esmaltes y barnices, y por sus excelentes cualidades luchan con las fenol formadehídicas modificadas.

Las gomas Ftálicas se producen por condensación de un alcohol polihídrico con un ácido polibásico, el anhídrido ftálico es el ácido usado con más frecuencia y la glicerina el alcohol polivalente.

Variantes innumerables, han sido propuestas en lugar de ácido ftálico y glicerina y se obtuvieron variedad de resultados técnicos. Sin embargo el problema de precio de costo no ha permitido salir de estos elementos.

En general los ftalatos se caracterizan por una gran resistencia mecánica y flexibilidad, y poseen además adhesión conside-

rable sobre superficies lisas y dan capas que son muy durables.

Las resinas ftálicas se pueden clasificar en tres tipos, es decir para la elaboración de

- 1) Barnices al horno (resinas bajo la acción del calor).
- 2) Barnices celulósicos (resinas que no endurecen bajo la acción del calor).
- 3) Pinturas y barnices al aire, que se secan (Resinas oxidables).

Ofrecen la particularidad estas resinas, el no ser compatibles con aceite al estado directo, pero adelantos en la técnica de su fabricación han permitido el que puedan ser fundidas en aceites secantes.

Lo verdaderamente interesante de esta técnica nueva es que las resinas sintéticas dan con los aceites una verdadera combinación química, cosa que no ocurre con las gomas naturales.

Ftalatos en barnices al horno

Los barnices al horno tienen amplia aplicación en las fábricas de envases, por eso es que estos productos merecen gran interés de los fabricantes.

La propiedad de algunos ftalatos de convertirse bajo la acción del calor, en productos duros e insolubles, depende principalmente de la selección del alcohol polivalente, y del ácido polibásico empleado en la condensación.

Kiehle ha manifestado que la reacción entre dos componentes bireactivos tales como son el glicol etílico y el anhídrido ftálico dan resinas no endurecibles al calor, y para obtener productos convertibles por el calor es necesario reaccionar un compuesto trireactivo y bireactivo, tales como la glicerina y el anhídrido ftálico, debe existir no solamente la posibilidad de una formación de cadena sino también la de una combinación intra molecular.

Las resinas ftálicas que endurecen al calor como el glicerilftalato igual como las resinas fenol formadehídicas, solubles en alcohol, rinden barnices al horno cuando son disueltas en disolventes apropiados.

Los ftalatos, teniendo mejores propiedades que las resinas de fenol funden a temperaturas más altas y durante más tiempo para rendir un producto duro.

Con el objeto de reducir la temperatura de fusión se han modificado estas resinas con resinas fenólicas o con resinas urea formadehídica, que permite el endurecimiento a temperatura considerablemente reducida alrededor de 100°C. en lugar de 200°C. que requieren las resinas no modificadas de gliceril - ftalato.

Las características más notables de estos barnices son excelente adhesión a superficies lisa, durabilidad, flexibilidad, color cla-

ro poca o ninguna alteración al ser expuestas a la luz a temperaturas de 200°C.

Para barnices celulósicos

El amplio uso de los barnices celulósicos en el pintado de coches, y siendo la nitrocelulosa un producto de poca adhesión sobre superficies y de ningún brillo fué necesario buscar productos que llenaran las necesidades a ese respecto.

En la práctica se agregan resinas naturales o sintéticas junto con sustancias plastificantes.

Las resinas ftálicas modificadas, con aceite no secante como el de castor o de coco, o con ácidos grasos tales como el oléico, y esteárico son valiosos a este respecto.

Según el agente de modificación empleado, pueden desempeñar el doble papel de resina y plastificante.

En su aspecto físico varían desde sólidos duros hasta líquidos viscosos y son compatibles con la nitrocelulosa, dando una mayor durabilidad a las películas.

Barnices grasos que secan al aire

Desde hace unos dos años la industria posee resinas no modificadas del tipo fenol formaldehído, solubles en aceite que adquirieron mucha importancia en la fabricación de barnices de secado rápido.

Si bien es cierto que se pueden sustituir con ventaja desde ciertos puntos de vista, las resinas naturales por resinas artificiales en la elaboración de barnices al aceite, por síntesis directa de componentes de resina y aceites secantes, se pueden obtener productos oleo resinosos superiores que endureciendo por oxidación producen películas resistentes y flexibles.

No es sencillo incorporar resinas ftálicas con aceites secantes.

Si los tres componentes, glicerina, anhídrido ftálico y aceite secante se calientan juntos, la combinación entre la glicerina y

el anhídrido ftálico tiene lugar antes que pueda reaccionar la glicerina y el aceite. Esta dificultad se ha orillado empleando un solvente apropiado, para conseguir la combinación del gliceril - ftalato con el aceite.

Se obtienen también resinas satisfactorias al substituir aceites secantes por ácidos grasos de aceites secantes y haciéndolos reaccionar con parte del ácido bibásico, seguido de una reacción adicional con el alcohol polivalente. Según la cantidad y el tipo de aceite secante empleado y el grado de condensación, las características físicas de la resina, varían desde resinas duras a gomas blandas y líquidas viscosas. Para facilitar el manejo de estas gomas pegajosas muchas veces se expiden al mercado en forma de soluciones concentradas en solventes aromáticos (hidrocarburos).

Las características de solubilidad y el efecto de los catalizadores oxidantes como el cobalto - manganeso y los secativos a base de plomo, varían y dependen de la composición de los productos.

Las resinas ftálicas combinadas con aceites secantes y por tanto convertibles por acción del oxígeno son las más interesantes que ofrece la industria moderna de las resinas sintéticas para la fabricación de esmaltes y barnices y representan el mayor adelanto en este vasto campo. Son incalculables los beneficios que han rendido estos productos a la industria de las pinturas, antaño difícil y engorrosa, y dado que investigadores tenaces trabajan con ahínco en los laboratorios especializados es difícil esperar nuevos productos que mejoren aún la calidad de los barnices actuales, pudiendo entonces los fabricantes servir al consumidor productos de gran calidad y precio razonable.

Emilio Sánchez Castellanos,
Químico Industrial.

Director técnico de las fábricas "La Colonial S. A."

Por ser de permanente actualidad lo publicamos nuevamente

La "ASOCIACION DE ESTUDIANTES DE FARMACIA", considera un deber hacer pública su enérgica protesta de condenación, hacia los establecimientos que enmascarados de Farmacia, hacen con inaudita inconsciencia y degradación moral, expendio libre de toda clase de estupefacientes.

Considerando lesionados nuestros sentimientos de futuros profesionales, hacemos más condenatoria nuestra protesta hacia los Farmacéuticos, que con rotunda prueba de inconsciencia profesional, aceptan la responsabilidad técnica de establecimientos creados con el fin de fomentar tan abyecto vicio, que en forma temible aumenta día por día, el número de sus víctimas!

Para los COCAINOMANOS Y MORFINOMANOS, para los criminales traficantes de esta dolorosa lacra social, y para los Farmacéuticos que infieren a su noble profesión tan indigna afrenta, va nuestra enérgica condenación y profundo desprecio, deseando para todos una severa sanción penal.

"Asociación de Estudiantes de Farmacia"

Montevideo, Agosto de 1926.