

**ANÁLISIS DEL SISTEMA CATALÍTICO DE LA RESINA DE POLIÉSTER  
INSATURADO PARA LAMINACIÓN**

**JERLY JOHANA RODRÍGUEZ PRETELT**

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA  
ESCUELA DE INGENIERÍAS  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MEDELLÍN  
2014**

**ANÁLISIS DEL SISTEMA CATALÍTICO DE LA RESINA DE POLIÉSTER  
INSATURADO PARA LAMINACIÓN**

**JERLY JOHANA RODRÍGUEZ PRETELT**

**Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico**

**Director**

**LUIS JAVIER CRUZ RIAÑO  
INGENIERO MECÁNICO Ph. D.**

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA  
ESCUELA DE INGENIERÍAS  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MEDELLÍN  
2014**

## Nota de aceptación

---

---

---

---

---

Firma  
Nombre:  
Presidente de jurado

---

Firma  
Nombre:  
Jurado

---

Firma  
Nombre:  
Jurado

Medellín, 25 de Junio de 2014

## DEDICATORIA

*Dedico este trabajo a Dios por darme la oportunidad de llegar a esta etapa de mi vida y vivir esta gran experiencia. A mis padres por su voz de aliento y cada una de sus palabras que me animaban a seguir adelante. A mi esposo por ser fuente de impulso y motivación. Y a mi hermano por su entrega y empeño en la realización de este proyecto.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Ph. D Luis Javier Cruz Riaño, mi asesor y guía en este trabajo, por su tiempo, constancia y plena disposición en el desarrollo cabal del proyecto, quien dio todo de sí para que este llegara a consolidarse.

A la empresa ANDERCOL S.A, a todo el grupo de poliéster y especialmente a los ingenieros químicos José Fernando Duque y Juan Pablo Restrepo, quienes me facilitaron los medios requeridos para la realización de mi trabajo de grado.

A la Universidad Pontificia Bolivariana, y a sus distinguidos maestros por el conocimiento transmitido, el cual fue necesario aplicar en mi proyecto.

A mis familiares, quienes de una u otra manera me manifestaron su apoyo incondicional y total respaldo para llevar a cabo con gran satisfacción este trabajo.

A Dios por darme la fuerza y perseverancia para seguir a pesar de los constantes obstáculos y tropiezos.

## CONTENIDO

pág.

RESUMEN

INTRODUCCIÓN 13

OBJETIVOS 16

1. MARCO TEÓRICO 17

1.1 LOS POLÍMEROS 17

1.2 RESINAS DE POLIÉSTER INSATURADO 21

1.2.1 Historia de las resinas de poliéster 21

1.2.2 Definición de poliéster insaturado 24

1.2.3 Química de las resinas de poliéster insaturado 24

1.2.4 Obtención de las resinas de poliéster insaturado 27

1.2.5 Unidades básicas de una resinas de poliéster insaturado 30

1.2.6 Tipo de resinas de poliéster insaturado 37

1.3 SISTEMA CATALÍTICO DE UNA RESINA DE POLIÉSTER INSATURADO 39

1.3.1 Mecanismo de polimerización por radicales libre 41

1.3.2 Peróxidos orgánicos 42

2. ESTADO DEL ARTE 43

3. MATERIALES Y MÉTODOS 46

3.1 SELECCIÓN DE MATERIAS PRIMAS: RESINA Y SISTEMA CATALÍTICO 46

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL 48

3.3 MÉTODOS 54

3.3.1 Determinación del tiempo de gel 54

3.3.2 Curva de exotermia 55

3.3.3 Medición de dureza 56

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS 58

4.1 MATERIALES 58

4.2 ENSAYOS 59

4.2.1	Tiempos de gel	59
4.2.1.1	Resultados de tiempo de gel a 25°C	59
4.2.1.2	Resultados de tiempo de gel a 20°C	61
4.2.1.3	Resultados de tiempo de gel a 15°C	63
4.2.1.4	Resultados de tiempo de gel a 30°C	64
4.2.2	Curva de reactividad	66
4.2.2.1	Curva de reactividad a 25°C	66
4.2.2.2	Curva de reactividad a 15°C	68
4.2.2.3	Curva de reactividad a 20°C	70
4.2.2.4	Curva de reactividad a 30°C	71
4.2.3	Ensayos de dureza barcol	73
4.2.3.1	Prueba de dureza a 25°C	74
4.2.3.2	Prueba de dureza a 15°C	75
4.2.3.3	Prueba de dureza a 20°C	77
4.2.3.4	pruebas de dureza a 30°C	77
5.	CONCLUSIONES	79
	BIBLIOGRAFÍA	81
	ANEXOS	86

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Representación esquemática de los trabajos realizados por Carothers, Schlack, y Whinfield y Dickson	23
Figura 2. Reacción de esterificación entre el ácido acético y el alcohol etílico	25
Figura 3. Representación esquemática de la policondensación de un poliéster	25
Figura 4. Representación esquemática de la reticulación entre el prepolímero y el monómero insaturado	27
Figura 5. Hidroxiácidos	28
Figura 6. Fórmula general de Trans-esterificación	29
Figura 7. Fórmula general entre glicol y un haluro de ácido	29
Figura 8. Fórmula general de una sal de sodio del glicol	30
Figura 9. Ácidos Insaturados	31
Figura 10. Ácidos Saturados	32
Figura 11. Glicoles	34
Figura 12. Monómeros vinílicos	36
Figura 13. Monómeros acrílicos	37
Figura 14. Diseño de experimento general	51
Figura 15. Diseño de experimentos a una temperatura de trabajo a 15°C	52
Figura 16. Diseño de experimentos a una temperatura de trabajo a 20°C	52
Figura 17. Diseño de experimentos a una temperatura de trabajo a 25°C	53
Figura 18. Diseño de experimentos a una temperatura de trabajo a 30°C	53
Figura 19. Tiempo de gel de la resina: a) resina que fluye b) resina gelada	55
Figura 20. Ilustración de la ubicación del termómetro en la masa de resina	56
Figura 21. Durómetro barcol	57
Figura 22. Comparación de tiempos de gel para diferentes peróxidos orgánicos en la resina CRISTALAN 30836 a 25°C	60



Figura 23. Comparación de tiempos de gel para diferentes peróxidos orgánicos en la resina CRISTALAN 30836 a 20°C	62
Figura 24. Comparación de tiempos de gel para diferentes peróxidos orgánicos en la resina CRISTALAN 30836 a 15°C	63
Figura 25. Comparación de tiempos de gel para diferentes peróxidos orgánicos en la resina CRISTALAN 30836 a 30°C	64
Figura 26. Curva de reactividad para diferentes peróxidos orgánicos en la resina CRISTALAN 30836 a 25°C	67
Figura 27. Curva de reactividad para diferentes peróxidos orgánicos en la resina CRISTALAN 30836 a 15°C	69
Figura 28. Curva de reactividad para diferentes peróxidos orgánicos en la resina CRISTALAN 30836 a 20°C	70
Figura 29. Curva de reactividad para diferentes peróxidos orgánicos en la resina CRISTALAN 30836 a 30°C	72
Figura 30. Dureza de la resina CRISTALAN 30836 con diferentes peróxidos orgánicos a 25°C	74
Figura 31. Dureza de la resina CRISTALAN 30836 con diferentes peróxidos orgánicos a 20°C	76
Figura 32. Dureza de la resina CRISTALAN 30836 con diferentes peróxidos orgánicos a 30°C	77

## LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Clasificación de los polímeros según la magnitud de las fuerzas de unión intermoleculares.	19
Tabla 2. Clasificación de los polímeros según sus propiedades y aplicaciones	20
Tabla 3. Tipos de resinas de poliéster más utilizadas en los procesos de pequeña y mediana serie	38
Tabla 4. Algunos compuestos empleados como catalizadores	39
Tabla 5 Algunos compuestos empleados como promotores	40
Tabla 6. Concentraciones de catalizadores y promotores recomendados por la literatura	50
Tabla 7. Peróxidos orgánicos	58

## RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos referentes a la incidencia en el proceso de curado en cuatro peróxidos orgánicos sobre una resina de poliéster insaturado. Los peróxidos utilizados fueron NOROX 9, NOROX 925H, NOROX 9 – ANDONOX FC100 y NOROX 9 – NOROX CHP. Las pruebas realizadas sobre la resina fueron: tiempos de gel, curva de exotermia y medición de dureza Barcol.

Para lograr dichos resultados, se trabajó cada sistema catalítico a diferentes temperaturas: 15°C, 20°C, 25°C y 30°C. En cada una de las temperaturas de trabajo se catalizó a la resina de poliéster insaturado variando las concentraciones en 1% y 2% para los cuatro peróxidos. Luego, a cada una de las muestras se le evaluó el tiempo gel, el cual es el tiempo necesario para que la resina gele (vida útil); también se examinó la curva de exotermia, que es la cantidad de calor liberado por la resina en un rango de tiempo determinado. Finalmente se examinó la dureza de las muestras empleando un Durómetro Barcol.

En los resultados se observó que al aumentar la concentración de los peróxidos se disminuye en igual proporción el tiempo que emplea la resina para curar; el aumento de temperatura disminuye el tiempo necesario para llegar a su pico exotérmico. Los resultados obtenidos de las pruebas de dureza realizadas mostraron que para los peróxidos de metil etil cetona, la dureza alcanza sus mayores valores a temperatura ambiente.

**Palabras claves:** Resina, poliéster insaturado, peróxidos orgánicos, tiempo de gel, curva de exotermia, pico exotérmico, dureza.

## ABSTRACT

This paper presents the results obtained on the incidence of the curing process of four organic peroxides in an unsaturated polyester resin. The peroxides used were NOROX 9, NOROX 925H, NOROX 9 - FC100 and NOROX ANDONOX 9 - NOROX CHP. The test carried out on the resin were: gel time, peak exotherm and barcol hardness development.

To achieve these results, we worked each catalyst system at different temperatures: 15 oC, 20 oC, 25 oC and 30 oC, varying concentrations of catalyzed between to 1% and 2% for the four peroxides. Then evaluated the gel time, which is the time required for the resin gele (life) also examined the exotherm curve that is the amount of heat released from the resin a range of time. Finally, we examined the hardness development using a Barcol hardness tester.

In the results showed that increasing the concentration of the peroxide is decreased in proportion as the time it takes to cure the resin, increased temperature reduces the time required to reach peak exotherm. The results of hardness development carried out showed that the methyl ethyl ketone peroxides, reaches its highest hardness values at room temperature

**Key words:** Resin, unsaturated polyester, organic peroxides, gel time, exotherm curve, peak exotherm, hardness.

## INTRODUCCIÓN

Los “plásticos”, así se le conoce a los materiales derivados del petróleo que han revolucionado la industria, el transporte, la construcción y la vida del hombre en general.

La industria del plástico genera grandes utilidades en todo el mundo y esta representa un alto porcentaje en la economía de países desarrollados, por ejemplo, “la industria plástica en Europa está compuesta por más de 27000 empresas que generan cerca de un millón de empleos directos y facturan más de cien millones de euros anuales”<sup>1</sup>.

Entre los plásticos de mayor utilización industrial se encuentran los poliésteres insaturados, debido a que son extremadamente versátiles con un costo de fabricación relativamente bajo<sup>2</sup>. Sin embargo, el campo de aplicación de las resinas de poliéster insaturado es limitado debido a su baja resistencia mecánica y al impacto<sup>3</sup>, lo que conlleva a la incorporación de fibras naturales y sintéticas a la resina, logrando de esta forma que el poliéster entre al campo de los materiales con alta resistencia mecánica y, por ende, se multipliquen sus aplicaciones<sup>4</sup>.

---

<sup>1</sup> NORIEGA, María del pilar y ESTRADA, Omar. Uso eficiente de la energía en el procesamiento de los plásticos. En: Tecnología del Plástico [on line]. S.I. Vol. 24, No.5 (Jun. - Jul. 2009); p.30. <[http://www.plastico.com/tp/secciones/TP/ES/MAIN/IN/ARTICULOS/doc\\_70344\\_HTML.html?idDocumento=70344](http://www.plastico.com/tp/secciones/TP/ES/MAIN/IN/ARTICULOS/doc_70344_HTML.html?idDocumento=70344)> [Consulta: 27 Sept. 2009]

<sup>2</sup> EDLUND, U y ALBERTSSON, A-C. Polyesters based on diacid monomers. En: Advanced Drug Delivery Reviews. S.I. Vol.55, Issue.4. (Abr. 2003); p. 585.

<sup>3</sup> CARRILLO, Aparicio y otros. Evaluación del efecto del ambiente de exposición en las propiedades mecánicas de poliésteres reforzados. En: Libro virtual de memorias del congreso iberoamericano de ingeniería mecánica. [on line]. Cusco, Perú: Pontificia universidad católica del Perú, 2007. <Disponible en: <http://www.pucp.edu.pe/congreso/cibim8/pdf/15/15-63.pdf>> [consulta: 25 Jun 2010]

<sup>4</sup> Seminario sobre el poliéster insaturado reforzado con fibra de vidrio y no reforzado (1.: May. 1987: Medellín). Memorias por Nicolás Orrego, Rafael Vélez. Medellín: Andercol, 1987. 173 p.

Aunque el mercado de resina de poliéster insaturado disminuyó entre un 20 - 30% en el 2009, según un estudio realizado por LUCINTEL (empresa líder en consultoría de gestión global), se espera que en los próximos cinco años el mercado de la resina de poliéster insaturado aumente y alcance los \$ 7.5 billones de dólares para el año 2015 con una tasa de crecimiento anual compuesta del 9.7%<sup>5</sup>.

Las resinas de poliéster insaturado se emplean más que todo como resina matriz para fabricar composites poliméricos mediante los procesos de moldeo manual, moldeo por aspersión, moldeo por compresión (*sheet molding compounds*), moldeo por inyección (*bulk molding compounds*), moldeo por transferencia de resina (*resin transfer molding*) y pultrusión (*pultrusion*).

Sin embargo, durante el procesado de estos compuestos se debe emplear el sistema catalítico adecuado para evitar que surjan dificultades como, agrietamientos, contracciones, hundimientos y largos tiempos de curado, lo cual afecta directamente los costos del proceso. Esto se debe a que la transición de la resina de estado líquido a estado sólido, es decir, la gelificación, toma demasiado tiempo para la conversión, debido a la baja reactividad de los compuestos que se emplean<sup>6</sup>.

Para resolver estas dificultades se han llevado a cabo numerosas investigaciones como la de Kalenda<sup>7</sup>, quien en su trabajo muestra el efecto que tiene el acelerador de ferroceno y algunos de sus derivados como acetilferroceno, benzoilferroceno,

---

<sup>5</sup>LUCINTEL. En: The Global Unsaturated Polyester Resin (UPR) Market 2010-2015: Trends, Forecast and Opportunity Analysis [on line]. Feb 2010. <disponible en: <http://www.lucintel.com/marketglobalUPRtrend.aspx>> [Consulta: 20 Abril 2012].

<sup>6</sup> Annual Conference Composite Institute and Expo'93. (48.: Feb. 1993: Cincinnati, Ohio). Analysis of rheo-kinetic and volumetric changes during the reactive processing of unsaturated polyester resins. New York: s.n., 1993. Sección 18-F. 1 p.

<sup>7</sup>KALENDA, P. Ferrocene and some of its derivatives used as accelerators of curing reactions in unsaturated polyester resins. En: European polymer journal. Gran Bretaña. Vol. 31, no. 11 (1995); p. 1099.

entre otros, en el curado de las resinas de poliéster insaturado. Bureau y otros<sup>8</sup> en su trabajo encontraron que a altas concentraciones de estireno la resina se vuelve más frágil. Li, Lee y Hsu<sup>9</sup> encontraron que adicionando copolímeros de vinil acetato y monómeros ácidos como aditivos al poliéster insaturado se disminuye la contracción durante el curado de la resina. Y Mondragon<sup>10</sup> presentan el efecto de varios catalizadores en el curado de la resina de poliéster insaturado.

Teniendo en cuenta lo anterior, y a pesar de que es bien conocido en la industria de los materiales compuestos que una mala elección del sistema catalítico afecta las propiedades mecánicas y químicas de la pieza final, no se ha encontrado suficiente información que sustente esta aseveración.

Por consiguiente este trabajo pretende analizar la influencia que tiene el sistema catalítico sobre el curado de las resinas de poliéster insaturado que se emplean en aplicaciones de refuerzo, con ayuda de Andercol S.A. que es una reconocida empresa en la industria química.

---

<sup>8</sup> SAITER, J y otros. Fragility of unsaturated polyester resins cured with styrene: influence of the styrene concentration. En: European polymer journal. S.I. Vol. 37, Issue 11. (Nov. 2001); p. 2169

<sup>9</sup> LI, W; LEE, L y HSU, K. Low temperatura cure of unsaturated polyester resins with thermoplastic additives: III. Modification of polyvinyl acetate for better shrinkage control. En: Polymer. S.I. Vol. 41, Issue 2. (Ene. 2000); p. 711.

<sup>10</sup>MONDRAGON, I y otros. Kinetic and rheological studies of an unsaturated polyester cured with different catalyst amounts. En: Polymer. S.I. Vol. 37, no. 2 (1996); p 275.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

- Analizar los sistemas catalíticos más significativos empleados en la resina de poliéster insaturado para laminación.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Estudiar los aspectos relacionados con las materias primas que se emplean en los diferentes tipos de resinas de poliéster insaturado.
- Analizar la incidencia de ciertas variables de proceso: sistema catalítico, temperatura y concentración en el proceso de curado de la resina de poliéster insaturado.
- Realizar pruebas térmicas y físicas sobre laminados que demuestren las ventajas de los sistemas catalíticos empleados.
- Elaborar un directorio de empresas locales, nacionales e internacionales que produzcan y distribuyan la resina de poliéster insaturado y su sistema catalítico.



## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 LOS POLÍMEROS

La palabra polímero se deriva del griego “Poly” que significa muchos y “meros” que significa parte. Un polímero se puede definir como una sustancia cuyas moléculas son, por lo menos aproximadamente, múltiplos de unidades de peso molecular bajo. La unidad de bajo peso molecular es el monómero. Un polímero puede estar formado por un solo monómero (homopolímero) o por varios monómeros (copolímero). Esta combinación de monómeros se efectúa para mejorar las propiedades y lograr nuevas aplicaciones.

**Reacciones de polimerización.** El proceso de polimerización consiste en reacciones químicas orgánicas que conducen a la obtención de los polímeros.

Existen diferentes tipos de polimerización: por adición, por condensación y por apertura de anillo.

- **Polimerización por adición.** Generalmente por la apertura del doble enlace covalente carbono-carbono se presenta la unión de n-monómeros generando el polímero correspondiente. En estos casos la composición química del monómero es igual a la del polímero.
- **Polimerización por condensación.** Mediante la reacción de monómeros poli funcionales por reacciones típicas de la química orgánica se obtiene el polímero más otras moléculas residuales más pequeñas como el H<sub>2</sub>O, HCl,

entre otras. En este caso existe una diferencia química entre el monómero y el polímero.

**Técnicas de polimerización.** En el sector industrial se utilizan diferentes técnicas para la obtención de los polímeros, entre las más empleadas se encuentran:

- **Masa o bloques:** Aquí hay ausencia de diluyente o emulsionante solo se encuentra el monómero y el polímero-iniciador soluble en el monómero, la reacción se da a temperatura ambiente.
- **Disolución:** El monómero se encuentra disuelto en un disolvente orgánico, que luego se evapora.
- **Suspensión:** Por agitación mecánica el monómero se dispersa en forma de gotas en un líquido, el polímero final se presenta en forma de granos o perlas puras que se obtienen por filtración o centrifugación.
- **Emulsión:** Es el más empleado debido a su rapidez y fácil control de la temperatura, es análogo al de suspensión pero las gotas son más pequeñas, en esta técnica se emplea un agente emulsionante y un indicador como el hidroperóxido de cumeno.
- **Interfase:** La reacción de polimerización ocurre entre dos líquidos inmiscibles y el polímero se extrae directamente de la interfase.

**Clasificación de los polímeros.** Los polímeros se pueden clasificar a través de diferentes características como son: según su estructura química, según su comportamiento frente al calor, según sus propiedades mecánicas, según su tipo de aplicación y según su escala de producción. A continuación se presentan dos clasificaciones representativas de estos materiales:

**Según la magnitud de las fuerzas de unión intermoleculares.** Según Gutiérrez<sup>11</sup> y Reyes<sup>12</sup>, la magnitud de las fuerzas intermoleculares que se encuentran presentes entre los polímeros los dividen en termoplásticos, termoestables o termofijos y los elastómeros. En la tabla 1 se muestra como se encuentran clasificados los polímeros según las magnitud de las fuerzas de unión.

**Tabla 1.** Clasificación de los polímeros según la magnitud de las fuerzas de unión intermoleculares.

<b>Clasificación</b>	<b>Fuerzas de unión</b>	<b>Estructura molecular</b>	<b>Ejemplos</b>	<b>Comentarios</b>
Termoplásticos	Poseen enlaces de tipo secundario entre las cadenas	Poseen una estructura molecular lineal	Polietileno Polipropileno PVC Poliestireno Poliéster ABS	Se encuentran normalmente en estado sólido y se requiere de calor para darles la forma deseada en un molde
Termoestables	Poseen enlaces fuertes entre cadenas, de tipo covalente y en grandes cantidades	Poseen una estructura molecular reticulada o entrelazada	Resinas de poliéster insaturado Resinas epóxicas Resinas fenólicas Resinas amínicas	Estos polímeros se ablandan inicialmente por la acción del calor, pero si se les continúa aplicando calor, experimentan un cambio químico irreversible, lo cual provoca que las

<sup>11</sup>GUTIERREZ, Esteban. Desarrollo del poliéster insaturado: un inventario de aplicaciones. Medellín, 2004, p. 20 – 24. Trabajo de grado (Ingeniero Mecánico). Universidad Pontificia Bolivariana. Escuela de Ingenierías. Facultad de Ingeniería Mecánica.

<sup>12</sup>REYES, Armando. Automatización de maquinas de inyección de plásticos. Medellín, 2007, p. 14. Escuela de ingenierías. Trabajo de grado (Especialización en automática). Universidad Pontificia Bolivariana. Escuela de Ingenierías. Facultad de Ingeniería Mecánica.

				resinas se tornen infusibles e insolubles. Algunas son líquidas a temperatura ambiente
Elastómeros	Son aquellos que poseen enlaces covalentes entre cadenas, pero en muy pequeñas cantidades	Poseen moléculas que están enlazadas entre sí, formando una maya tridimensional tupida	Neopreno Polibutadieno Poliuretano Látex.	Esta clase de polímeros se caracteriza por una elevada elongación del orden de 200 a 1000%

**Según sus propiedades y aplicaciones.** Cruz<sup>13</sup>, agrupa a las familias de los polímeros en 6 grupos, los cuales se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2.** Clasificación de los polímeros según sus propiedades y aplicaciones

Clasificación	Ejemplos	Comentarios
Poliiolefina	PE PP	Se caracterizan por poseer una columna vertebral toda de carbono, con grupos laterales apolares y de pequeño volumen.
Polímeros vinílicos y acrílicos	PVC PS Acrílicos	Se caracterizan por poseer una columna vertebral toda de carbono y grupos laterales polares voluminosos.
Enfibrables	Nylon	La columna vertebral de estos polímeros

<sup>13</sup>CRUZ RIAÑOS, Luis Javier. Materiales de ingeniería: polímeros, compilador Jerly Rodríguez Pretelt. Medellín: Universidad Pontificia Bolivariana, 2006 (Notas de clase).

	PET PAN.	contienen átomos diferentes al carbono y existe una adecuada unión entre las cadenas lo que facilita el enfriamiento.
Termoplásticos especiales o de ingeniería:	PC POM ABS Poliimidas Teflón	Son polímeros con propiedades térmicas, mecánicas, químicas que le permiten competir y desplazar a los metales en ciertas aplicaciones.
Elastómeros	Caucho	En este tipo de polímeros la reticulación en pequeña intensidad es controlada por el proceso de vulcanización.
Resinas termoestables	Viejas resinas: fenólica Amínicas Nuevas resinas: Epóxicas Poliéster insaturado Viniléster.	Se dividen en “viejas” resinas y “nuevas” resinas. Las “viejas” resinas son aquellas que reticulan a altas temperaturas. Las “nuevas” resinas son aquellas resinas cuya reacción de curado exotérmica se inicia a temperatura ambiente con la participación de ciertas sustancias químicas.

## 1.2 RESINAS DE POLIÉSTER INSATURADO

**1.2.1 Historia de las resinas de poliéster**<sup>1415</sup>. En el año 1847, Berzelius estudio la reacción entre el ácido tartárico y la glicerina, obteniendo de esta manera el que probablemente fue el primer poliéster de la historia.

<sup>14</sup>Seminario sobre el poliéster insaturado reforzado con fibra de vidrio y no reforzado. Op. Cit., p. 17.

<sup>15</sup>CHALITA, Roberto. Fibras poliestéricas. S.I.: Mejoras, 1979, p 3-5.

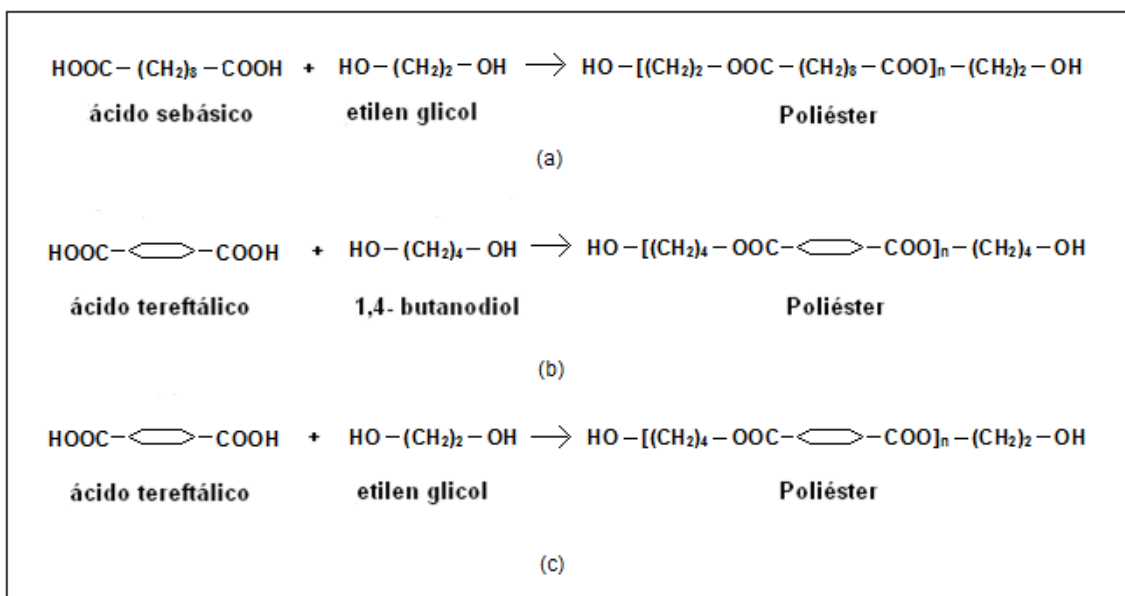
En 1916 se empezaron a comercializar productos preparados a partir de anhídrido ftálico y glicerina, y en 1927, R. H. Kienle combinó estos poliésteres con ácidos grasos para mejorarles el secado, dando lugar a las resinas alquídicas.

A mediados de los años 20, Wallace H. Carothers fue el primero en preparar poliéster con estructuras poliméricas bien definidas y con técnicas de fabricación que aun se emplean, sin embargo el poliéster que inicialmente obtuvo tenía un bajo punto de fusión y se disolvía fácilmente entre los solventes más comunes.

En el desarrollo de sus investigaciones Carothers ensayó varios compuestos entre ácidos dibásicos y glicoles, entre los ácidos que empleó se encuentran el malónico, sebácico, maléico, fumárico y ftálicos. Entre los glicoles estaban el etilen, trímetilen, hexametilen y decametilen glicol. De estas reacciones se obtuvieron ésteres de alta naturaleza polimérica (poliésteres) con altos pesos moleculares, del orden de 5000. Cuando se habla de naturaleza polimérica se refiere a materiales resultantes de la transformación de productos de naturaleza polimérica

Sin embargo, fueron John Whinfield y James T. Dickson quienes desarrollaron una nueva y revolucionaria síntesis de poliéster, trabajando con ácido tereftálico y etilen glicol. En la figura 1 se muestra una representación esquemática de los trabajos realizados por Carothers, Schlack, y Whinfield y Dickson.

**Figura 1.** Representación esquemática de los trabajos realizados por Carothers, Schlack, y Whinfield y Dickson.



(a) Carothers, (b) Schlark y (c) Whinfield y Dickson

Fuente: CHALITA, Roberto. Fibras poliestéricas. S.I.: Mejoras, 1979, p 3-5.

A finales de los años 30, otros investigadores concluyeron que los poliésteres insaturados se volvían insolubles e infusibles al secar, debido a la presencia de los dobles enlaces, casi al mismo tiempo se descubrió que si estos poliésteres se combinan con monómeros insaturados, la tasa de curado aumentaba más de 30 veces.

Estos hechos dieron origen a la aplicación comercial de estas resinas aunque inicialmente solo se emplearon en vaciados no reforzados.

En 1942 accidentalmente la firma *United States Rubber Co* descubrió las propiedades de refuerzo que la fibra de vidrio confiere a este tipo de resinas y así se amplió su horizonte de aplicación.

**1.2.2 Definición de poliéster insaturado.** Según Parrilla<sup>16</sup> y Orrego<sup>17</sup> los poliésteres insaturados son compuestos con parte alifática y aromática, y se caracterizan por poseer dobles enlaces en su estructura. Estas resinas de poliéster se obtienen al reaccionar ácidos dibásicos y alcoholes polivalentes, que son capaces de polimerizar en forma reticulada (“*crosslinking*”) con monómeros insaturados, normalmente monómeros de vinilo para formar un plástico rígido termoestable. Sin embargo, en ocasiones, se utiliza como componente monómero el  $\alpha$ -metil estireno, los esteres del ácido acrílico o metacrilato, el ftalato de dialilo, entre otros<sup>18</sup>.

Las resinas de poliésteres cuando no se han diluido en el monómero son sólidas con un bajo punto de fusión, generalmente entre 70°C a 100°C, y pesos moleculares entre un rango de 1500 a 5000 (por número).

De acuerdo con el tipo de ácidos y alcoholes empleados, así como las modificaciones que se hagan, se obtendrán distintos tipos de productos.

**1.2.3 Química de la resina de poliéster insaturado.** Según Parrilla<sup>19</sup> en la química orgánica, al hacer reaccionar un ácido y un alcohol se producen dos compuestos: agua y éster. Esta reacción es llamada de esterificación, y es básica en el proceso de fabricación de resinas de poliéster. Ver figura 2.

---

<sup>16</sup>PARRILLA, C.F. Resinas poliéster, plásticos reforzados. 13.ed. México: La Ilustración, 1993. p.3.

<sup>17</sup> Seminario sobre el poliéster insaturado reforzado con fibra de vidrio y no reforzado, Op. Cit., p.18.

<sup>18</sup> SAUER, F. Poliésteres insaturados: una revisión. En: Borchers GMBH, F & E [on line]. S.I.: 2000. <Disponible

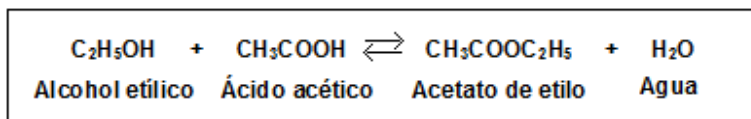
en:<http://www.borchers.com/pages/2008/UngesttigtePolyesterEinberblickTeil1spanisch.pdf>

[Consulta: 19 Jul. 2009]

<sup>19</sup>PARRILLA, C.F. Op. Cit., p.19.



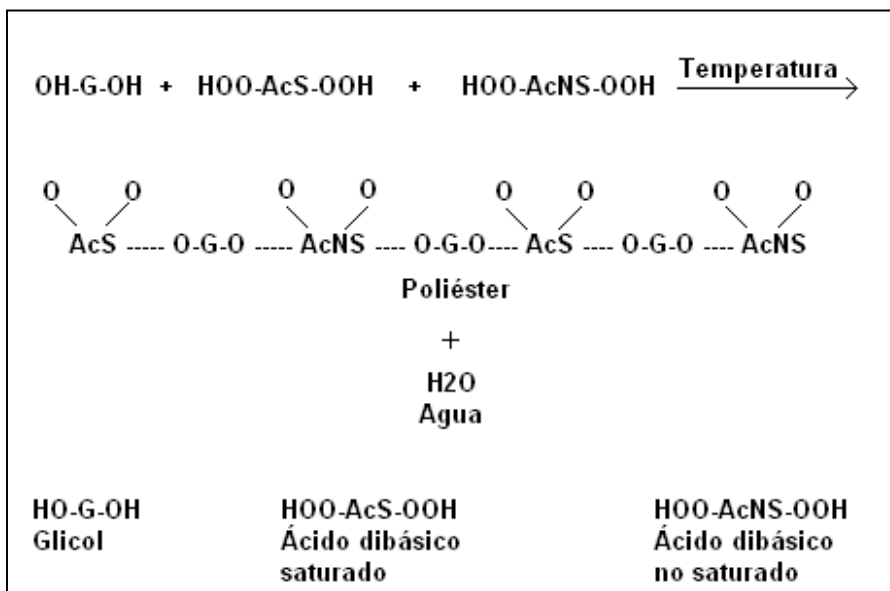
**Figura 2.** Reacción de esterificación entre el ácido acético y el alcohol etílico



Para obtener un mayor rendimiento de la reacción química, es decir, que la reacción se desplace en favor de la policondensación, es necesario remover las moléculas de agua que se forman, para evitar una transformación o reacción reversible conocida como hidrólisis.

Los polímeros de poliéster, se obtienen al hacer reaccionar, con temperatura un ácido dibásico, un glicol o alcohol polifuncional y un ácido dibásico no saturado. En la figura 3, se puede ver la estructura de un poliéster.

**Figura 3.** Representación esquemática de la policondensación de un poliéster

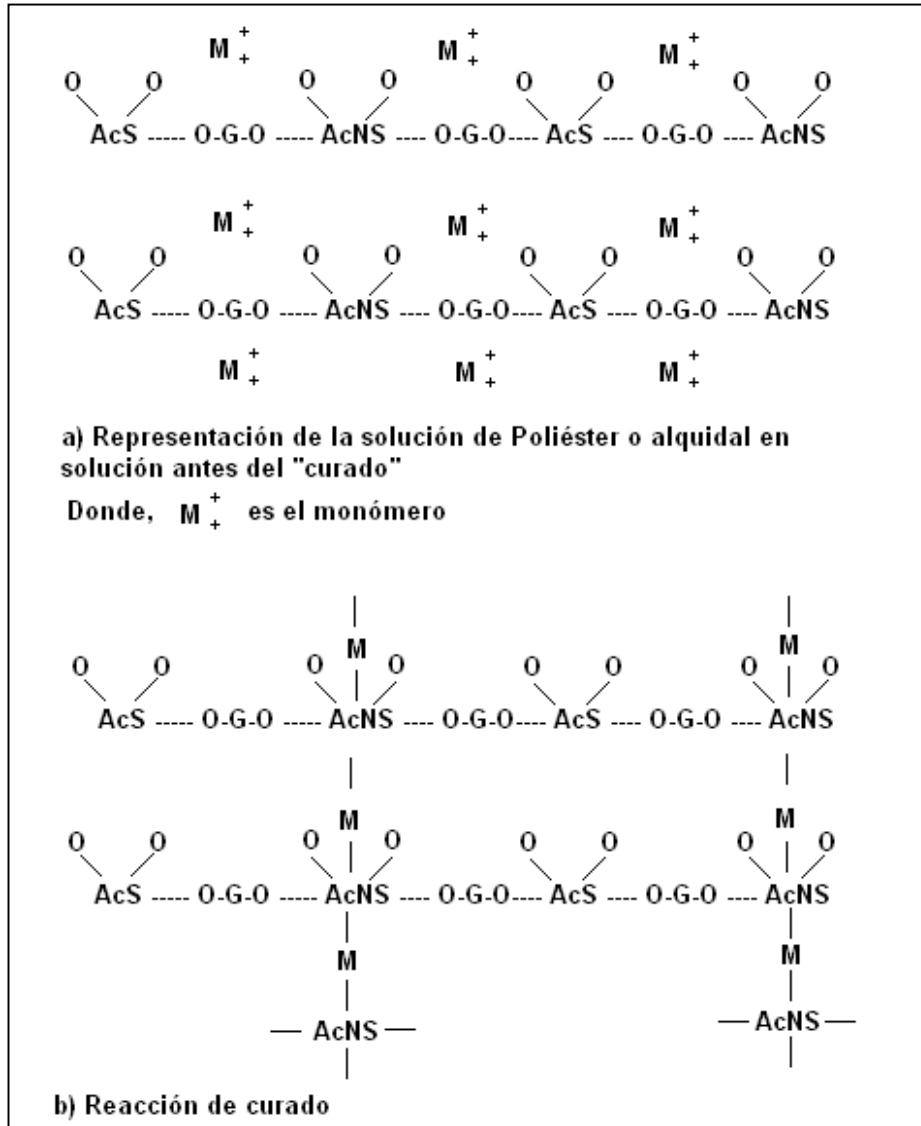


Fuente: Seminario sobre el poliéster insaturado reforzado con fibra de vidrio y no reforzado (1.: May. 1987: Medellín). Memorias por Nicolás Orrego, Rafael Vélez. Medellín: Andercol, 1987. 173 p.

La figura 3 muestra la formación de un compuesto lineal llamado poliéster, este compuesto presenta grupos reactivos terminales, que le permite reaccionar indiferentemente, por lo que las cadenas crecen al azar lográndose al final una mezcla de moléculas de diferentes tamaños. Este proceso por el cual se obtienen grandes moléculas a partir de moléculas pequeñas en una reacción donde también hay desprendimiento de agua se le conoce como policondensación o poliesterificación.

El compuesto obtenido en la figura 3, es decir, el “prepolímero” se hace reaccionar posteriormente con un “agente de enlace reticular”, un monómero que contiene dobles ligaduras. A este tipo de reacción se le conoce como “curado” ó “copolimerización”, la figura 4 muestra la secuencia de la reacción.

**Figura 4.** Representación esquemática de la reticulación entre el prepolímero y el monómero insaturado



Fuente: Seminario sobre el poliéster insaturado reforzado con fibra de vidrio y no reforzado (1.: May. 1987: Medellín). Memorias por Nicolás Orrego, Rafael Vélez. Medellín: Andercol, 1987. 173 p.

**1.2.4 Obtención de las resinas de poliéster insaturado.** Para obtener una resina de poliéster insaturado se pueden utilizar tres vías; una vía química, una vía térmica (para ello es necesario calor y peróxidos orgánicos) y una vía lumínica (en

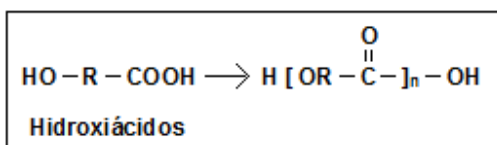
presencia de UV, peróxido orgánico y un foto iniciador). La vía más empleada es la química debido a sus bajos costos y relativa facilidad de empleo.

Según Orrego<sup>20</sup>, químicamente existen varios métodos para la fabricación de poliésteres lineales, entre los principales se encuentran:

- **Esterificación directa del ácido y el glicol o autocondensación de los hidroxiácidos.**

La fórmula general se aprecia en la figura 5.

**Figura 5.** Hidroxiácidos



Fuente: Seminario sobre el poliéster insaturado reforzado con fibra de vidrio y no reforzado (1.: May. 1987: Medellín). Memorias por Nicolás Orrego, Rafael Vélez. Medellín: Andercol, 1987. p.18.

Este es el método más empleado para fabricar poliésteres alifáticos saturados e insaturados.

En ocasiones en la reacción del ácido y el glicol, se sustituyen los ácidos por anhídridos debido fundamentalmente a que una molécula equivale a una molécula de ácido menos una de agua, por lo tanto el agua que se produce en la reacción es menor cuando se emplean anhídridos, lo cual tiene como consecuencia un tiempo de reacción más corto y un mayor rendimiento.

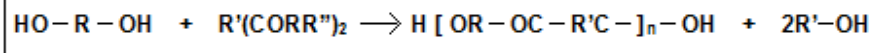
---

<sup>20</sup>Seminario sobre el poliéster insaturado reforzado con fibra de vidrio y no reforzado. Op. Cit., p 18-19.

- **Trans-esterificación entre un glicol y un diéster.**

La fórmula general se aprecia en la figura 6.

**Figura 6.** Fórmula general de Trans-esterificación



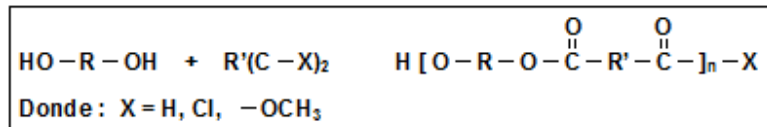
Fuente: Seminario sobre el poliéster insaturado reforzado con fibra de vidrio y no reforzado (1.: May. 1987: Medellín). Memorias por Nicolás Orrego, Rafael Vélez. Medellín: Andercol, 1987. p.18.

Por este método se obtienen poliésteres aromáticos, es por este método que se obtiene el poliéster textil (PolietilénTereftalatoó PET).

- **Reacción entre un glicol y un haluro de ácido.**

La fórmula general se aprecia en la figura 7.

**Figura 7.** Fórmula general entre glicol y un haluro de ácido

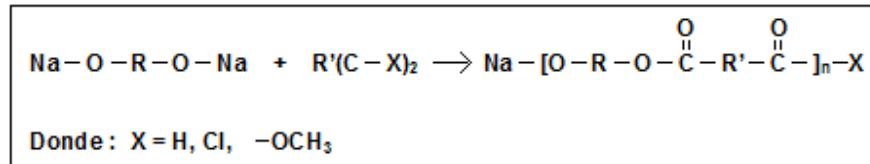


Fuente: Seminario sobre el poliéster insaturado reforzado con fibra de vidrio y no reforzado (1.: May. 1987: Medellín). Memorias por Nicolás Orrego, Rafael Vélez. Medellín: Andercol, 1987. p.18.

- **Reacción de una sal de sodio del glicol con el ácido o su éster.**

La fórmula general se aprecia en la figura 8.

**Figura 8.** Fórmula general de una sal de sodio del glicol

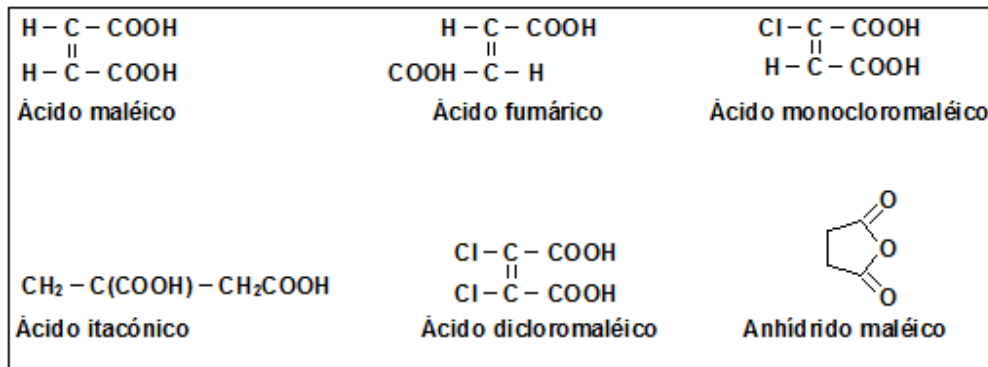


Fuente: Seminario sobre el poliéster insaturado reforzado con fibra de vidrio y no reforzado (1.: May. 1987: Medellín). Memorias por Nicolás Orrego, Rafael Vélez. Medellín: Andercol, 1987. p.19.

**1.2.5 Unidades básicas de una resina de poliéster insaturado.** En general un poliéster insaturado está constituido por tres unidades básicas: ácidos policarboxílicos (saturados e insaturados), alcoholes polihídricos o glicoles y un monómero de entrecruzamiento. Si se eligen adecuadamente los componentes de partida, es posible adaptar las propiedades del sistema de poliéster insaturado a las especificaciones deseadas dentro de un amplio margen de variaciones.

- **Ácidos insaturados.** Los ácidos policarboxílicos insaturados son los que introducen los dobles enlaces en la cadena molecular de poliéster, industrialmente los más empleados son el anhídrido maléico y el ácido fumárico. Ver figura 9.

**Figura 9.** Ácidos Insaturados

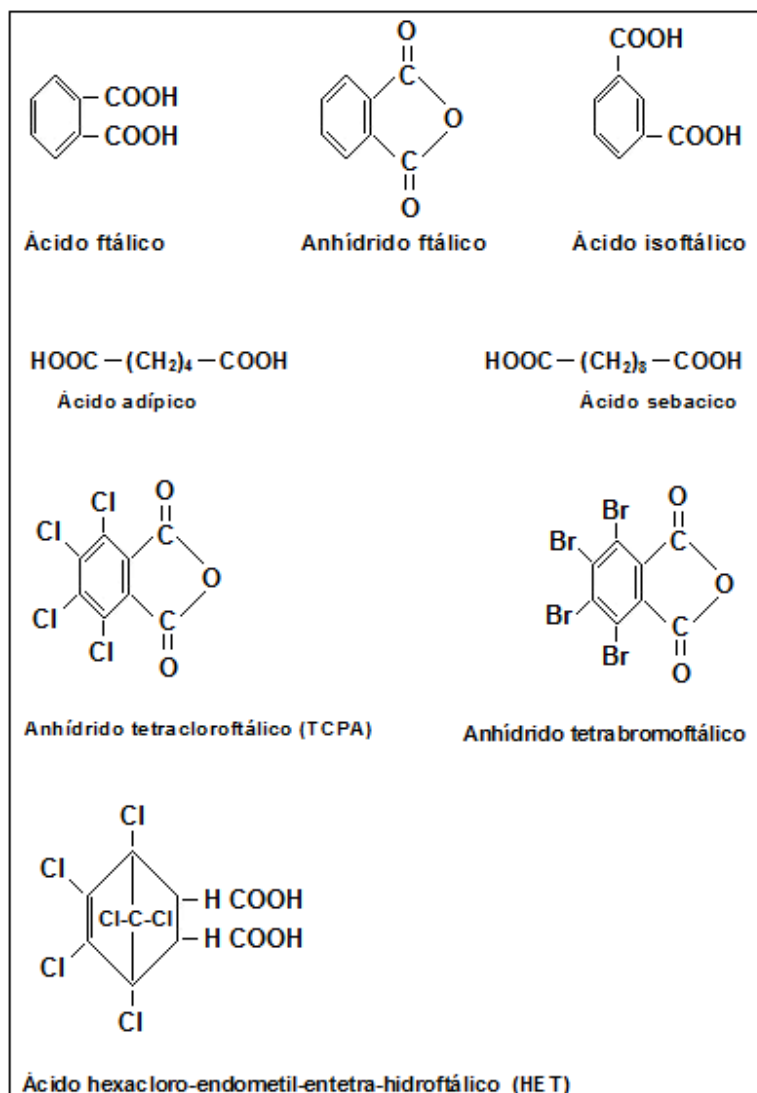


Fuente: AGRAWAL, J.P; KULKARNI, K. S y SATPUTE, R. S. All about unsaturated polyester. En: popular plastics. Bombay. Vol. 30, no. 8 (Ago. 1985); p. 34

El anhídrido maléico es el más empleado debido a su bajo costo y a su mayor rendimiento en la reacción de policondensación.

- **Ácidos saturados.** Los efectos de los ácidos policarboxílicos saturados sobre las propiedades de la resina son muy importantes, comparables a los efectos producidos por los otros componentes. Industrialmente los más empleados se muestran en la figura 10.

**Figura 10.** Ácidos Saturados



Fuente: AGRAWAL, J.P; KULKARNI, K. S y SATPUTE, R. S. All about unsaturated polyester. En: popular plastics. Bombay. Vol. 30, no. 8 (Ago. 1985); p. 34

El ácido ftálico y el anhídrido ftálico son comúnmente empleados en la elaboración de poliésteres comerciales porque confieren a la resina mayor flexibilidad y menor reactividad.



El ácido isoftálico reacciona lentamente con el glicol produciendo poliésteres de alto peso molecular, otorgando buenas características a la resina, como resistencia mecánica, dureza, resistencia química y resistencia al calor.

El ácido adípico y el ácido sebácico producen poliésteres flexibles que son parcialmente cristalizables, con un tiempo de curado lento y poca resistencia mecánica.

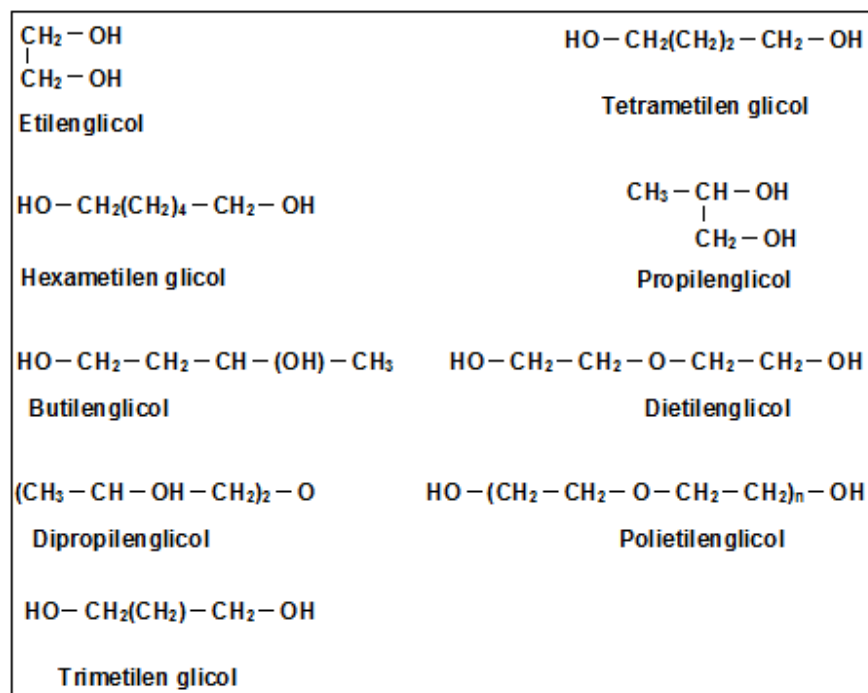
El anhídrido tetracloroftálico (TCPA) confiere al poliéster resistencia a la llama y propiedades de auto extinción.

El anhídrido tetrabromoftálico (TBPA) confiere mejor resistencia a la llama y mejores propiedades de auto extinción al poliéster que el TCPA pero presenta dificultades en el proceso de curado.

El ácido HET confiere mejor resistencia a la llama y mejores propiedades de auto extinción al poliéster que el TCPA y el TBPA.

- **Glicoles.** Los glicoles o alcoholes polihídricos actúan como espaciadores tanto de los grupos ésteres, susceptibles de ataque hidrolítico, como de los dobles enlaces. Las principales propiedades que se ven afectadas por la elección del glicol son la flexibilidad, cristalinidad, sensibilidad al agua y sensibilidad al calor. Industrialmente los más empleados se observan en la figura 11.

**Figura 11. Glicoles**



Fuente: AGRAWAL, J.P; KULKARNI, K. S y SATPUTE, R. S. All about unsaturated polyester. En: popular plastics. Bombay. Vol. 30, no. 8 (Ago. 1985); p. 33

Los poliésteres que resultan cuando se emplea etilenglicol muestran una fuerte tendencia a cristalizar y una compatibilidad limitada con el estireno.

Cuando se emplean polimetilenglicoles como el trimetilenglicol, tetrametilenglicol y hexametilenglicol para elaborar poliésteres, la resina muestra una limitada compatibilidad con el estireno y una fuerte tendencia a cristalizar la cual aumenta con la longitud de las cadenas de los glicoles.

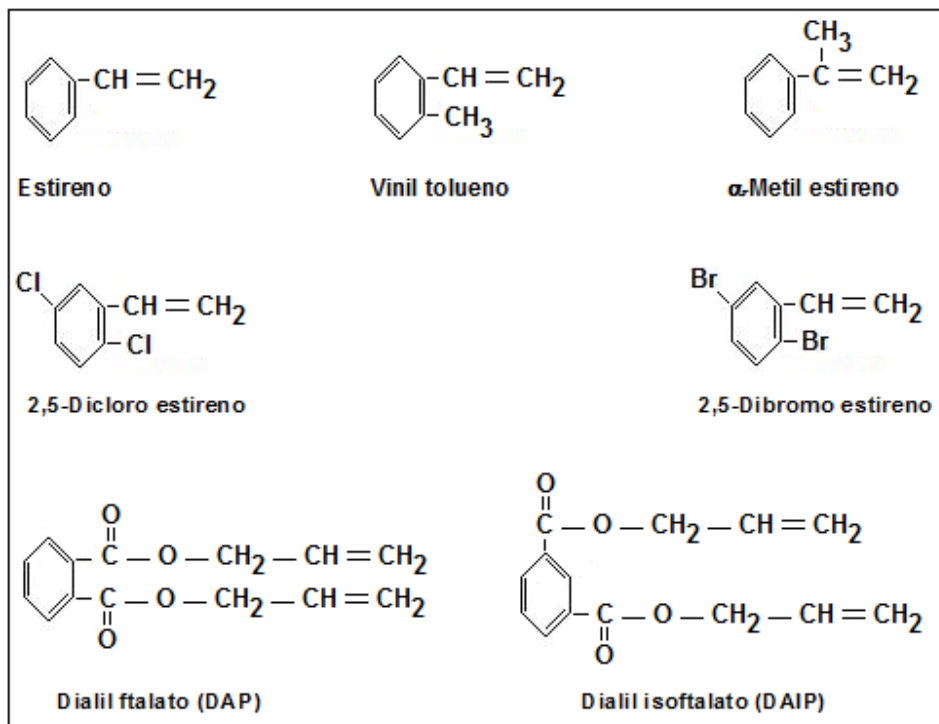
Cuando se emplea propilenglicol para elaborar poliésteres estos muestran una completa compatibilidad con el estireno y una poca tendencia a cristalizar.

Los glicoles que poseen enlaces de oxígeno, como el dietilenglicol y el dipropilenglicol producen poliésteres poco cristalinos, además la flexibilidad de estos poliésteres aumenta con la longitud de la cadena.

Los polietilenglicoles producen poliésteres muy flexibles.

- **Monómero reticulante.** El monómero entrecruzante tiene gran importancia mirado tanto desde la manipulación de la resina como desde sus propiedades; los monómeros deben cumplir una serie de requisitos entre los que cabe destacar como importantes: baja tensión de vapor, gran poder disolvente del poliéster dentro de un amplio intervalo de temperaturas, rápida velocidad de copolimerización (sin que exista una marcada tendencia a la homopolimerización) y alta temperatura de ignición.
  
- **Monómeros vinílicos.** El estireno es el más utilizado en la fabricación de resinas de poliéster. Debido a que imparte una serie de características convenientes en una muy variada rama de aplicaciones y se caracteriza por presentar un muy bajo costo. Ver figura 12.

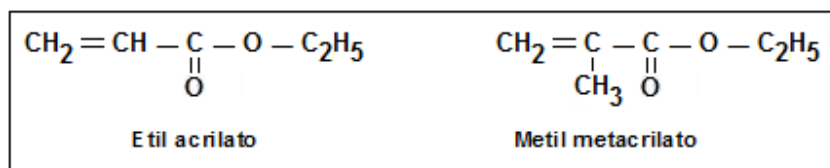
**Figura 12.** Monómeros vinílicos



Fuente: AGRAWAL, J.P; KULKARNI, K. S y SATPUTE, R. S. All about unsaturated polyester. En: popular plastics. Bombay. Vol. 30, no. 8 (Ago. 1985); p. 35

- **Monómeros acrílicos.** Su aplicación se reduce al laminado reforzado con fibra de vidrio en los que se necesita mayor transparencia luminosa y mejor resistencia a la intemperie. Las resinas con metacrilato de metilo y acrilato de metilo poseen índices de refracción similares a los del vidrio. Ver figura 13.

**Figura 13.** Monómeros acrílicos



Fuente: AGRAWAL, J.P; KULKARNI, K. S y SATPUTE, R. S. All about unsaturated polyester. En: popular plastics. Bombay. Vol. 30, no. 8 (Ago. 1985); p. 35

**1.2.6 Tipos de resinas de poliéster insaturado.** Los poliésteres insaturados (UP) se caracterizan por su extraordinaria versatilidad junto con una fabricación relativamente económica. Su manipulación es sencilla y pueden utilizarse solos o combinados incluso con pequeñas cantidades de otros polímeros, pudiendo aceptar la incorporación de un gran número de carga de relleno, ya que poseen un formidable poder de humectación. Esta ventaja convierte a los poliésteres insaturados en uno de los polímeros de uso industrial más importantes.

Los poliésteres insaturados (UP) son de esos pocos compuestos que a partir de su formulación inicial se pueden definir las propiedades que tendrá el compuesto final. En la tabla 3 se enumeran los tipos de poliésteres más utilizados y su aplicación.

**Tabla 3.** Tipos de resinas de poliéster más utilizadas en los procesos de pequeña y mediana serie

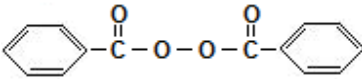
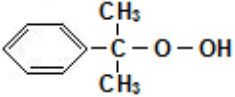
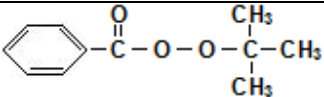
<b>Tipos</b>	<b>Ácidos o anhídridos insaturados</b>	<b>Ácidos o anhídridos saturados</b>	<b>Glicoles</b>	<b>Monómeros</b>	<b>Aplicaciones</b>
Ortoftálicas	Anhídrido maleico	Anhídrido ftálico	Propilenglicol, etilenglicol	Estireno	Barcos, estratificados industriales, placas onduladas y planas
Isoftálicas	Anhídrido maleico	Anhídrido isoftálico	Propilenglicol, dietilenglicol	Estireno	Gel coats, depósitos, ingeniería química
Tereftálicas	Anhídrido maleico	Ácido tereftálico	Propilenglicol	Estireno	Ingeniería química, resistencia mecánica mejorada
Tetrahidroftálicas	Anhídrido maleico	Anhídrido Tetrahydroftálico	Propilenglicol	Estireno	Depósitos para alimentos, cubas
Bisfenólicas	Anhídrido fumárico	Anhídrido ftálico	Bisfenol A	Estireno	Aplicaciones anticorrosión
Resinas de ácido tetracloroftálico	Anhídrido maleico	Ácido tetracloroftálico	Etilenglicol	Estireno	Comportamiento al fuego mejorado
Resinas de ácido HET	Anhídrido maleico	Ácido HET	Etilenglicol, dietilenglicol	Estireno	Resistencia al fuego, anticorrosión
Resina al metacrilato metilo	Anhídrido maleico	Anhídrido ftálico	Propilenglicol	Estireno + MMA	Placas, cúpulas

Fuente: MIRAVETE, Antonio y otros. Materiales compuestos; V. 1. Barcelona: Reverté, 2003. p. 63.

### 1.3 SISTEMA CATALÍTICO DE UNA RESINA DE POLIÉSTER INSATURADO

Una de las más admirables características de las resinas de poliéster es su capacidad de pasar de un estado líquido a un estado sólido rígido, esta transformación se logra con la adición de algunos componentes químicos conocidos como agentes de curado (catalizadores y promotores). Existe un amplio rango de componentes que pueden ser empleados como catalizadores y promotores, los cuales se aprecian en las tablas 4 y 5.

**Tabla 4.** Algunos compuestos empleados como catalizadores

Componentes	Estructura	Temperatura curado/comentarios
Peróxido de benzoílo, BPO		Temperatura 70°C
Peróxidos de diacetilo	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Temperaturas elevadas
Peróxidos de di-terc-butil, PDTB	$(\text{CH}_3)_3-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$	Temperatura 100°C y se emplea cuando se desea una larga vida útil
Hidroperóxidos de terc-butilo, TBHP	$(\text{CH}_3)_3-\text{C}-\text{O}-\text{OH}$	
Ácido peracético	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{OH}$	
Hidroperóxido de cumeno, CHP		Temperatura 100°C pero usualmente se combina con BPO a 70°C
Terbutilperbenzoato		Temperatura 90°C
Peróxido de lauroílo	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO.O.O.COC}_{13}\text{H}_{23}$	Temperaturas medias
Mezclas de peróxidos		Temperatura ambiente

obtenidos de la oxidación de la cetona (peróxido de metiletil cetona, MEKP y peróxido de ciclohexanona, HCHP)		
---	--	--

Fuente: AGRAWAL, J.P; KULKARNI, K. S y SATPUTE, R. S. All about unsaturated polyester. En: popular plastics. Bombay. Vol. 30, no. 8 (Ago. 1985); p. 36

**Tabla 5.** Algunos compuestos empleados como promotores

Componente	Estructura	Comentarios
Lauril mercaptano	$C_{12}H_{25}SH$	Actúa en conjunto con BPO a temperatura ambiente
Naftaleno de cobalto		Actúa con hidroperóxidos como MEKP y HCHP. Es muy poco reactivo con los peróxidos
Aminas terciarias (dimetil amina, dietil amina y dietil p-toludieno)		Especiales para peróxidos

Fuente: AGRAWAL, J.P; KULKARNI, K. S y SATPUTE, R. S. All about unsaturated polyester. En: popular plastics. Bombay. Vol. 30, no. 8 (Ago. 1985); p. 36

Según Bruins<sup>21</sup>, en un sentido tradicional con el término “catalizador” se le conoce a las sustancias que no se consumen durante una reacción; en este caso, durante la polimerización. En el caso de la resinas de poliéster insaturado, el catalizador debe cambiar de forma antes de comenzar a “catalizar” la resina, sin embargo un nombre más apropiado para este compuesto es iniciador ya que indica con mayor claridad lo que el componente hace; es decir, de alguna forma esta sustancia cambia la condición inactiva de la solución resina-monomero a una condición

<sup>21</sup>BRUINS, Paul. Unsaturated polyester technology. New York: Gordon and Breach science publishers, 1976. p.63-84.



activa, necesaria para la polimerización. Para lograr el cambio de forma del iniciador/catalizador es necesario la presencia de otro compuesto o fuente de energía, llamado acelerador o promotor. El mecanismo de iniciación de este tipo de polimerización se ha estudiado ampliamente, y en su trabajo Dean, Weber y Crenshaw<sup>22</sup> concluyen que el proceso de polimerización es el resultado del mecanismo por radicales libres, es decir, el acelerador/promotor causa que el catalizador/iniciador se descomponga o se disocie en radicales libres, los cuales activan los dobles enlaces de las moléculas del poliéster y del monómero para que se lleve a cabo el entrecruzamiento y la polimerización.

**1.3.1 Mecanismo de polimerización por radicales libres.** Según Solomon<sup>23</sup>, el poliéster se compone de un polímero con una cadena lineal principal, donde predominan las insaturaciones, para poder ligarlo con un monómero polimerizable, es indispensable la presencia de un promotor y de un peróxido orgánico o un hidroperóxido, y es así como el conjunto promotor – catalizador forma un sistema de oxido–reducción o sistema redox. Por medio del sistema de oxido-reducción se generan los radicales libres necesarios para que ocurra la reacción de entrecruzamiento, y una vez que los componentes son mezclados, la solución del polímero tiene una estabilidad limitada o post-life.

Según Parkyn<sup>24</sup>, son varios los pasos que deben seguirse en un sistema de polimerización catalizado por radicales libres:

- Iniciación o generación de radicales libres: es aquí donde se producen los radicales libres necesarios en el medio o resina. La tasa de producción de estos radicales libres determina la tasa del proceso de polimerización.

---

<sup>22</sup>DEAN, R; WEBER, A and CRENSHAW, J. Reinforced plastics conference (11. : 1956 Atlantic City). Citadopor PARKYN, B; LAMB, F and CLIFTON, B. Polyesters: unsaturated polyesters and polyesters plasticisers. London: Iliffe book, 1967. p. 11.

<sup>23</sup>SOLOMON, David. 2ed. New York: Robert E Krieger, 1977. p. 134

<sup>24</sup> PARKYN, Op. Cit., p. 11.

- La iniciación de cadenas de polímero por ataque de los radicales libres en el monómero o en la cadena principal del polímero insaturado.
- La copolimerización y el entrecruzamiento de las cadenas del polímero con la cadena principal del polímero insaturado y el monómero copolimerizable.

**1.3.2 Peróxidos orgánicos.** Los peróxidos orgánicos son componentes del tipo  $R-O-O-R'$ , su descomposición térmica es compleja especialmente cuando se producen los radicales libres al comienzo de la polimerización, el paso inicial es la ruptura homolítica del enlace  $-O-O-$  para dar dos radicales libres  $R-O$  y  $-O-R'$ . Estos radicales libres atacan y se adicionan a los dobles enlaces del monómero, el compuesto formado ataca otro enlace y así comienza una reacción en cadena, la cual se detiene cuando la molécula no se encuentra activa.

## 2. ESTADO DEL ARTE

En la última década se han realizado numerosas investigaciones sobre el comportamiento de curado de resinas de poliésteres insaturados empleadas en plásticos reforzados, cuyos resultados más significativos se describen a continuación:

Weber y Long<sup>25</sup>, en su trabajo analizan los peróxidos orgánicos que se emplean en el proceso de curado de las resinas de poliéster, como el metil etil peróxido (MEKP), el acetil acetona peróxido (AAP) y una mezcla de metil etil peróxido - acetil acetona peróxido (MEKP/AAP). A su vez explican de manera detallada la composición de estos peróxidos, sus ventajas y desventajas. Para demostrar sus observaciones realizaron ensayos con tres tipos de resina *marble resin*, *solid surface resin* y *onyx resin*, para ello emplearon 9 tipos de catalizadores MEKP-9, MAX-31, MAX-11, MEKP-925, MEKP-925/AZOX, FS-100/MEKP-9, FX-31, FX-11 y AZOX. Los ensayos se llevaron a cabo a una temperatura de 25°C y los parámetros que se examinaron fueron tiempo de gel, reactividad y dureza. De los resultados se concluyó que seleccionar el catalizador adecuado optimiza el proceso de fabricación. Y basados en los datos obtenidos, es evidente que el MEKP es, de hecho, un sistema catalítico multi-componente. Además el MEKP no siempre le da al fabricante las características de rendimiento deseadas.

---

<sup>25</sup> Annual conference of the international cast polymer association (1.: 1994: Nashville). Dual catalyst systems – so what else is new?. Azusa, California: NORAC INC, 1994. p. 1-10.

Kalenda<sup>26</sup>, en su trabajo analiza los efectos del ferroceno y algunos de sus derivados (acetilferroceno, benzoilferroceno, 1,1-dibenzoilferroceno, 1,1-diacetilferroceno, 1,2-ferroceniletano, N,N-dimetilaminometilferroceno y cloroferroceno) como catalizadores en el proceso de curado de poliésteres insaturados con el fin de reemplazar a la anilina y sus derivados.

Propone un mecanismo para la formación de radicales activos que son capaces de iniciar la reacción de copolimerización, estos radicales son los productos de la reacción entre el ferroceno o sus derivados y un peróxido de dibenzoilo. Kalenda encontró que el ferroceno y algunos de sus derivados aceleran la descomposición del peróxido de benzoilo a radicales reactivos capaces de iniciar la reacción de curado de un poliéster insaturado. Por otro lado estos compuestos orgánicos no son reactivos con el metil etil cetona peróxido, el hidroperóxido de butilo, el hidroperóxido de cumeno y el hidroperóxido de terc-butilo.

Henrich, Jin y Nava<sup>27</sup>, en su trabajo estudian el comportamiento de varios tipos de resinas insaturadas curadas a temperatura ambiente usando tres tipos de catalizadores de peróxido sin el beneficio de un post-curado. En el presente estudio se emplearon tres tipos de resinas, una resina isoftálica, una resina DCPD (diciclopentadieno) y un bisfenol-A/epoxi. Y se emplearon tres tipos de catalizadores, uno de tipo aromático (peróxido A) y dos de tipo alifático (peróxido B y peróxido C). Los efectos de los peróxidos sobre el tiempo de gel y los picos exotérmicos en las resinas son significativos y se pueden clasificar en dos grupos. El peróxido A (catalizador de tipo aromático de baja reactividad), mostro tiempos de gel extremadamente largos con picos exotérmicos bajos en comparación con los peróxidos B (peróxido de tipo alifático de alta reactividad) y peróxido C (peróxido de tipo alifático de mediana reactividad) en la misma resina. Además se

---

<sup>26</sup> KALENDA, Op. Cit., p. 1101

<sup>27</sup> HENRICH, Robert y otros. Effects of catalyzation on cure and mechanical properties of unsaturated thermosetting resins. En: ACMA. [on line]. Atlanta. S.I. 2002. <Disponible en: [http://www.compositesresearch.org/research/Processing\\_Technology/02-1017.pdf](http://www.compositesresearch.org/research/Processing_Technology/02-1017.pdf)> [consulta: Jun 2011]

demonstró que las propiedades mecánicas son dictadas por la densidad y las estructuras de reticulación y por la morfología del polímero.

La estructura de reticulación y morfología del polímero no sólo se afectan por el grado de curado, también porque se encuentra estrechamente relacionada con la estructura del poliéster y la cantidad de estireno en la resina.

Duque y Puerta<sup>28</sup>, evaluaron el comportamiento de siete peróxidos orgánicos (NOROX 9, NOROX 925H, NOROX MEC, NOROX CHP, NOROX CHM-50, NOROX HDP-75 Y ANDONOX FC-100) en la resina CRISALAN 32819. Se midió tiempo de gel, dureza y curva de reactividad. De los resultados se concluyó que los catalizadores con bajo contenido de peróxido de hidrógeno y altos contenidos de dímeros (NOROX CHP, NOROX HDP-75 y NOROX 925H) presentan largos tiempos de gelado. Los peróxidos como el NOROX FC-100 y el NOROX CHM-50 muestran alta reactividad mucha más que el NOROX 9, además los peróxidos con altos contenidos de dímeros como el NOROX CHP, NOROX HDP-75 y el NOROX 925H presenta una baja reactividad. También se encontró que la dureza está relacionada con la reactividad, ya que aquellos peróxidos con alta reactividad presentan altos valores de dureza como el NOROX FC-100 y NOROX CHM-50, sin embargo los peróxidos con un alto contenido de dímeros como el NOROX 925H y el NOROX MEC comparados con el NOROX 9 muestran una baja reactividad y un mayor valor de dureza.

---

<sup>28</sup> DUQUE, Jose y PUERTA, Horacio. Syrgis organic peroxides behavior using cristalan resins. Medellin: S.I., 2008. p. 1-4

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1 SELECCIÓN DE MATERIAS PRIMAS: RESINA Y SISTEMA CATALÍTICO

Se empleará una resina de poliéster insaturado la cual se mantendrá y no será variable durante el proceso experimental. Para este estudio se eligió la resina CRISTALAN 30836 suministrada por ANDERCOL S.A.

La resina CRISTALAN 30836, es una resina de poliéster insaturado híbrida, tixotrópica y pre-acelerada, que se emplea comúnmente en aplicaciones generales de sistemas reforzados, auto-partes, tanques de almacenamiento de agua, embarcaciones y piezas recreativas.

En esta investigación se estudiará la incidencia de cuatro sistemas catalíticos sobre la resina CRISTALAN 30836, se examinará el comportamiento de cada sistema sobre la resina y su comportamiento frente a variaciones de temperatura. Para este estudio se eligieron cuatro peróxidos orgánicos que son ampliamente utilizados en el sector industrial:

MEKP: el MEKP es una solución de metil etil cetona peróxido con la siguiente composición:

- Ingredientes activos: peróxido de hidrógeno, monómero y dímero en forma de MEKP
- Diluyente
- Solvente de seguridad
- Misceláneo: agua, MEK, glicol, entre otros

El desempeño de las características de estos productos puede variar de producto a producto, debido a que todos los MEKP no son los mismos. Para entender mejor como los productos del MEKP varían, debemos mirar los componentes activos de la solución de MEKP y estos son:

- (a) Peróxido de hidrógeno, este compuesto afecta el tiempo de gel
- (b) Monómero en forma de MEKP, este compuesto afecta el tiempo de gel en menor grado y el tiempo de curado en mayor grado
- (c) Dímero en forma de MEKP, este compuesto tiene poco efecto sobre el tiempo de gel, pero tiene gran efecto sobre el tiempo de curado

Cuando se varía la proporción de cada uno de estos tres ingredientes activos, se pueden cambiar las características de tiempo de gel y de curado de casi todas las resinas.

Para efectos del presente estudio se emplearán dos tipos de MEKP, un MEKP de altos dímeros, es decir, con poca cantidad de peróxido de hidrógeno y alta cantidad de dímeros y un MEKP de bajos dímeros, es decir, con alta cantidad de peróxido de hidrógeno y baja cantidad de dímeros.

AAP: el AAP o el acetyl acetone peroxide es una mezcla equilibrada de:

- Ingredientes activos: peróxido de hidrógeno, acetyl acetone, acetyl acetone peroxide en una cantidad aproximada de 40%
- Agua en una cantidad aproximada de 9-11%
- Diluentes en una cantidad aproximada de 50%

Los ingredientes activos del AAP son:

- (a) Peróxido de hidrógeno, este se encuentra presente en pequeñas cantidades

(b) Acetil acetona, funciona como un promotor secundario

(c) Acetil acetona peróxido, el cual está provisto de una velocidad de curado excepcional en muchas resinas

CHP: el hidroperóxido de cumeno es un peróxido orgánico relativamente estable, es un peróxido lento, ya que funciona muy bien a altas temperaturas. Este peróxido incrementa el tiempo de gel y de curado en las resinas.

### **3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

En este trabajo se pretende estudiar cómo se desempeñan varios sistemas catalíticos sobre una resina de uso frecuente en el sector industrial, también se desea observar cómo la temperatura de trabajo afecta el desempeño de cada sistema catalítico sobre la resina.

Para ello se ha planteado un método de experimentación muy simple, el cual consiste en un diagrama de árbol, ver figura 14 y a través de este diagrama de árbol se pueden seguir las secuencias de experimentos necesarios para este estudio.

Los factores a tener en cuenta en el plan de experimentación son: tipo de resina, concentración del promotor, sistema catalítico, concentración del sistema catalítico y temperatura de trabajo.

Los factores que se mantendrán constantes a través del plan de experimentación son:

1. Tipo de resina, se eligió la resina CRISTALAN 30836 suministrada por la empresa ANDERCOL S.A.



2. Concentración del promotor, la resina CRISTALAN 30836 es una resina pre acelerada, es decir, dentro de su formulación ya se encuentra incorporado cierta cantidad del promotor, en este caso el promotor que se emplea para este tipo de resina es cobalto.

Los factores que se variarán de forma controlada dentro del plan de experimento son:

3. Sistema catalítico, los sistemas que serán objeto de estudio son:
  - (a) MEKP de bajos dímeros, NOROX 9 de la casa comercial SYRGIS
  - (b) MEKP de altos dímeros, NOROX 925H de la casa comercial SYRGIS
  - (c) Mezcla AAP/MEKP de bajos dímeros, en una proporción de 30-70, respectivamente. El acetil acetona peróxido empleado es el ANDONOX FC-100 de la casa comercial SYRGIS
  - (d) Mezcla de CHP/MEKP de bajos dímeros, en una proporción de 30-70, respectivamente. El hidroperóxido de cumeno empleado es el NOROX CHP de la casa comercial SYRGIS
4. Concentración del sistema catalítico, para elegir los valores de concentración para los sistemas catalíticos se recurrió a la literatura y esta recomienda algunas relaciones que se observan en la tabla 6. Las dosificaciones que se emplean dependen del porcentaje en peso de la resina a catalizar y según lo anterior se eligieron los valores extremos de concentración de peróxido dentro del rango recomendado (1% y 2%)

**Tabla 6.** Concentraciones de catalizadores y promotores recomendados por la literatura

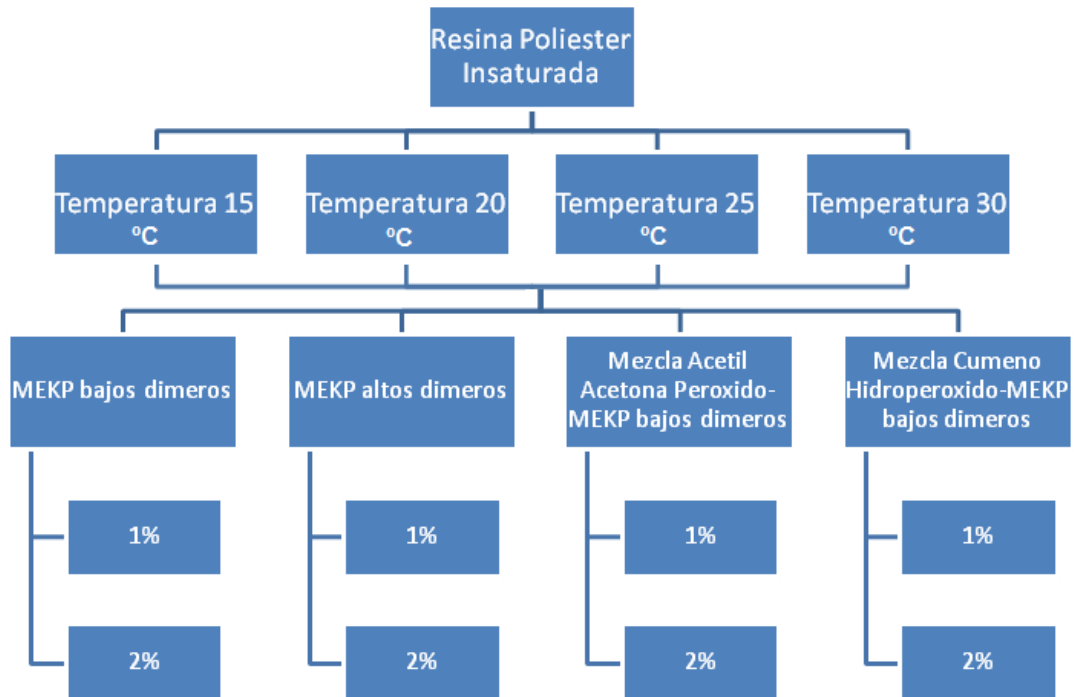
<b>Catalizadores y promotores</b>	<b>Concentración (%peso)</b>
Peróxido	1% - 2.25%
Cobalto Co-6	0.2% - 0.6%
Cobalto Co-1	1.2%-3.6%
Aminas (DMA)	0.02%-0.2%

Fuente: Duque José Fernando. Capacitación sobre "Sistemas de peróxido para mejorar la aplicación"; Medellín: Andercol s.a, 2011.

5. Temperatura de trabajo, se decide estudiar el comportamiento que tiene cada sistema catalítico a cuatro valores diferentes de temperatura de curado 15°C, 20°C, 25°C y 30°C. Estas temperaturas fueron establecidas teniendo en cuenta el lugar de trabajo de los diferentes clientes que tiene ANDERCOL S.A. a nivel nacional.

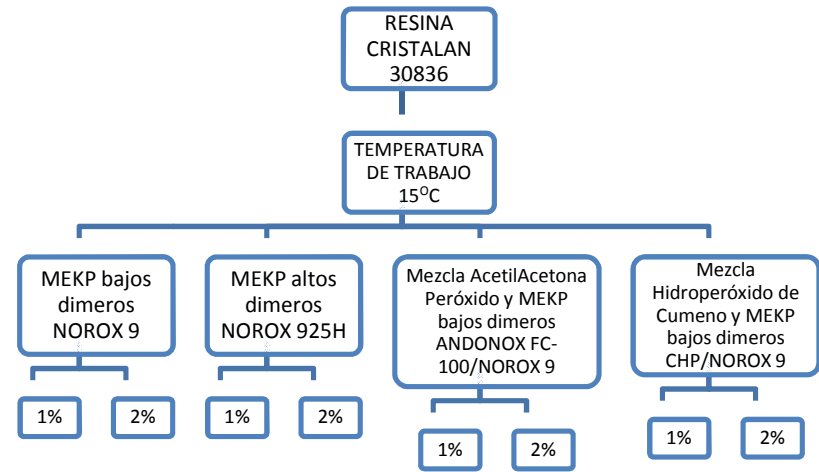
Ya establecidos los factores más importantes que participan en el plan de experimentación se procede a realizar un diseño de experimentos el cual se muestra en la figura 14.

**Figura 14.** Grafico de ensayos generales

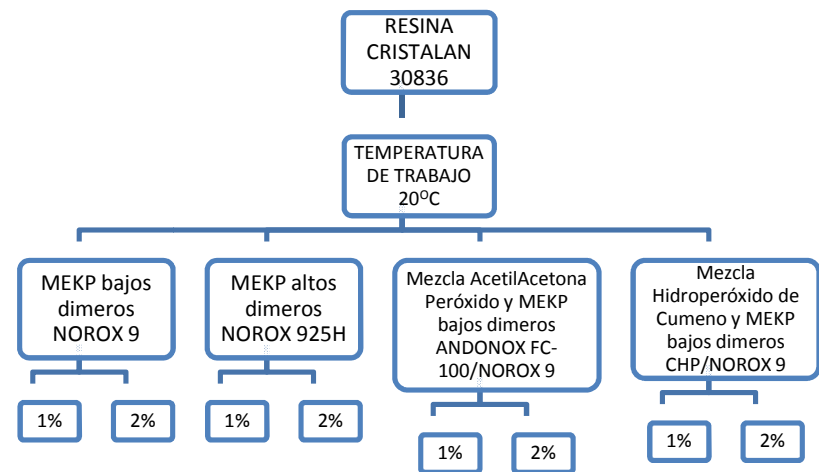


Para cada temperatura de trabajo queda establecido un grupo de experimentos que se ilustran en las figuras 15, 16, 17 y 18.

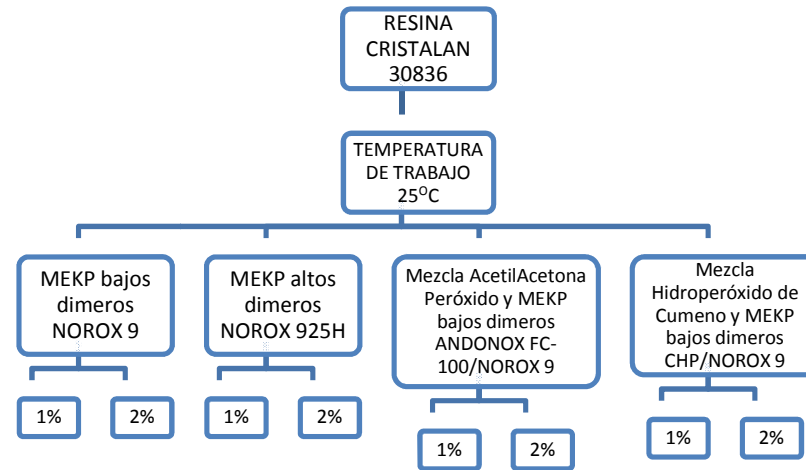
**Figura 15.**Gráfico de ensayos a una temperatura de trabajo a 15°C



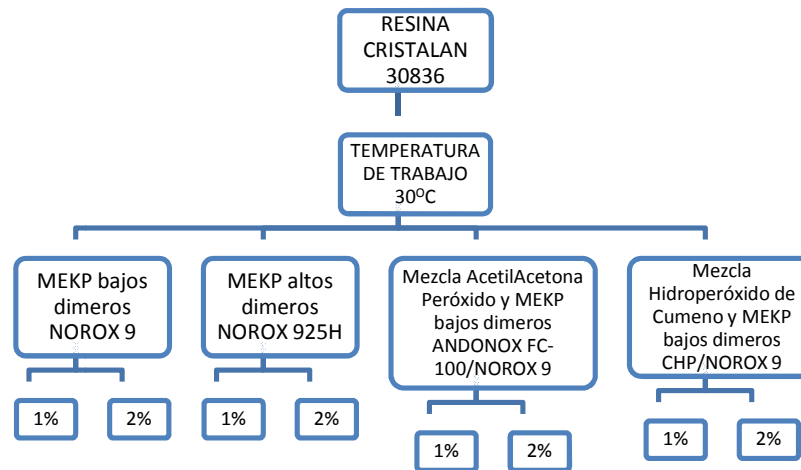
**Figura 16.** Gráfico de ensayos a una temperatura de trabajo a 20°C



**Figura 17.** Gráfico de ensayos a una temperatura de trabajo a 25°C



**Figura 18.** Gráfico de ensayos a una temperatura de trabajo a 30°C



### 3.3 MÉTODOS

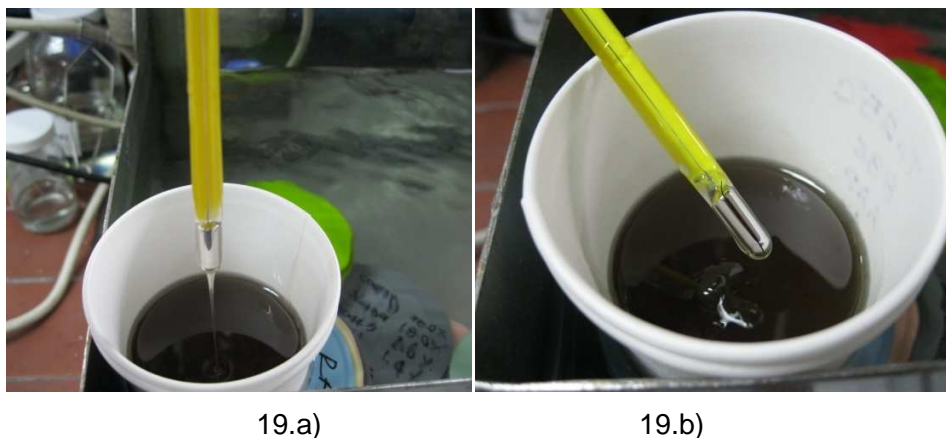
Los métodos que se describen a continuación son una adaptación de las normas internacionales ASTM D 2471-94 "*Standard Test Method for Gel Time and Peak Exothermic Temperature of Reacting Thermosetting Resins*" y ASTM D 2583-81 "*Standard Test Method for Indentation Hardness of Rigid Plastics by Means of a Barcoll Impressor*". Las adaptaciones de estas normas fueron realizadas por la empresa ANDERCOL S.A. para adecuarla a sus productos.

**3.3.1 Determinación del tiempo de gel** En un contenedor adecuado para la muestra se pesan 100gr de la resina a analizar. Se lleva la muestra a un baño de temperatura constante, ajustando la temperatura de la masa y manteniéndola constante según la metodología experimental; se homogeniza la muestra suavemente para evitar la incorporación de aire y para garantizar la temperatura uniforme en toda la masa.

Luego se adiciona uno de los catalizadores especificados, a una de las concentraciones preestablecidas según la metodología planteada. Se comienza a cronometrar el tiempo y a agitar continuamente desde el momento de la adición del catalizador. Después de unos minutos de homogenizada la masa, se chequea si la resina fluye levantando el agitador y verificando si hay resistencia a la agitación. Cuando la masa ya no fluya y no se nivele en el vaso de cartón se considera que la resina ha gelado. El tiempo transcurrido se denomina **tiempo de gel**. Ver figura 19.

La precisión de este chequeo depende de la destreza del operador. Ya que no hay materiales de referencia estándar sobre el cual basar una estimación del sesgo para este método de ensayo.

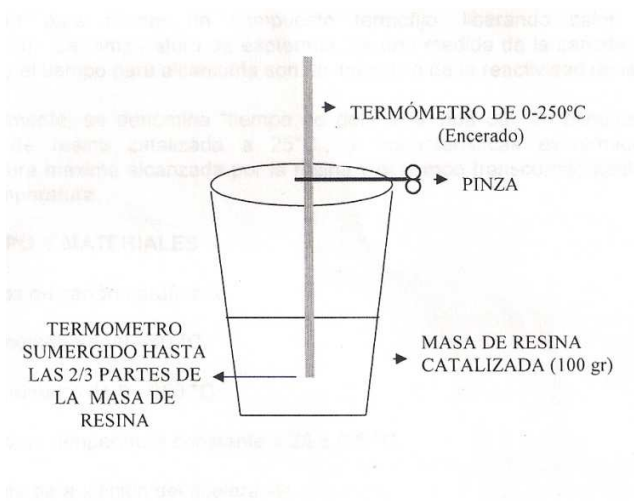
**Figura 19.** Tiempo de gel de la resina: a) resina que fluye b) resina gelada



**3.3.2 Curva de exotermia** Una vez terminado el tiempo de gel se deja la muestra en el baño a temperatura constante, se inserta una termocupla verticalmente en el centro de la masa, verificando que no toque el fondo del recipiente. Ver figura 20. Se observa el aumento de temperatura hasta el máximo valor alcanzado durante la reacción de curado, el tiempo total transcurrido es llamado el **tiempo de exotermia**.

La exactitud de este chequeo depende de la permanente observación durante el ascenso de temperatura justamente cuando se esté llegando a la temperatura máxima.

**Figura 20.** Ilustración de la ubicación del termómetro en la masa de resina



**3.3.3 Medición de dureza** Este método cubre la medida de la dureza de resinas y gel coats de poliéster insaturados no reforzados usando un durómetro Barcol Modelo 934-1. Ver figura 21.

En un contenedor adecuado para la muestra se pesan 100gr de la resina a analizar, se llevan a un baño de temperatura constante donde se homogeniza la resina suavemente con un mezclador para evitar la incorporación de aire y garantizar una temperatura uniforme en toda la masa. Luego se adiciona uno de los catalizadores especificados, a una de las concentraciones preestablecidas y se agita inmediatamente.

Luego de homogenizada la resina, inmediatamente se pesan 50 gr de la resina catalizada en un molde de metal y se coloca sobre un soporte de madera. El resto de la resina se continua chequeando en el vaso parafinado con un termómetro, una vez la resina llegue a su tiempo de gel se comienza a cronometrar el tiempo. Se realizan las mediciones de dureza Barcol luego de haber transcurrido los 30 minutos, los 45 minutos y los 60 minutos. Se hacen seis mediciones en diferentes puntos de la probeta y se promedian los resultados.



El indentador del durómetro Barcol debe estar perpendicular a la superficie a chequear, se agarra el durómetro firmemente y se aplica rápidamente presión con la mano sobre el durómetro para asegurar contacto firme con la probeta y registrar la lectura más alta.

**Figura 21.** Durómetro barcol



## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1 MATERIALES

Los 20 kg de resina CRISTALAN 30836 empleados se identifican de la siguiente manera: artículo 10122449, tanda 10026446, fecha de envase 09 de agosto de 2011. Esta resina pasó la revisión en planta, es decir, se encuentra aprobada dentro de los estándares de calidad para su venta.

Como catalizadores se emplean peróxidos orgánicos de la casa comercial SYRGIS, los cuales se describen en la tabla 7.

**Tabla 7.** Peróxidos orgánicos

Peróxido	Familia Química	Comentarios
NOROX 9 <sup>1</sup>	MEK-P (metil etil cetona)	Bajos dímeros y alto contenido de peróxido de hidrógeno
NOROX 925H <sup>2</sup>	MEK-P (metil etil cetona)	Altos dímeros y bajo contenido de peróxido de hidrógeno
NOROX 9 – ANDONOX FC-100 <sup>3</sup>	AAP (Acetil acetona peróxido) y MEKP (metil etil cetona peróxido)	
NOROX 9 – NOROX CHP <sup>4</sup>	Cumeno hidroperóxido y MEKP (metil etil cetona)	

<sup>1</sup>NOROX 9 código 125003 suministrado por SYRGIS; <sup>2</sup>NOROX 925H código 10123123 suministrado por SYRGIS; <sup>3</sup>ANDONOX FC-100 suministrado por SYRGIS; <sup>4</sup>NOROX 9 CHP lote 1010910705 suministrado por SYRGIS.

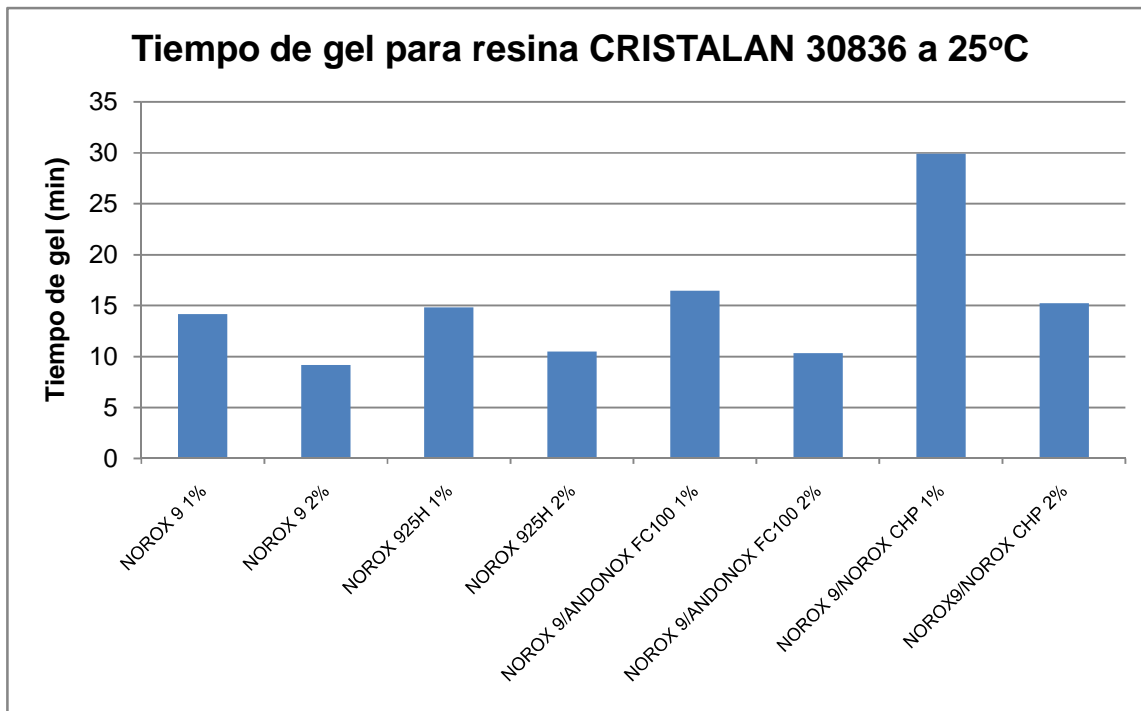
## 4.2 ENSAYOS

Los ensayos se realizaron teniendo en cuenta los diseños de experimentos descritos en las figuras 15, 16, 17 y 18, se comienza con los ensayos de tiempo de gel y curva de exotermia y por último se realizaron los ensayos de dureza barcol. Para darle mayor credibilidad a los datos se decidió realizar duplicado de cada ensayo.

**4.2.1 Tiempos de gel** Los ensayos de tiempo de gel se realizaron siguiendo la metodología planteada en el numeral 3.3.1.

**4.2.1.1 Resultados de tiempo de gel a 25°C** En la figura 22 se muestran los resultados de tiempos de gel que se obtuvieron para los cuatro sistemas catalíticos y sus respectivos niveles de concentración a una temperatura de trabajo de 25°C.

**Figura 22.** Comparación de tiempos de gel para diferentes peróxidos orgánicos en la resina CRISTALAN 30836 a 25°C.



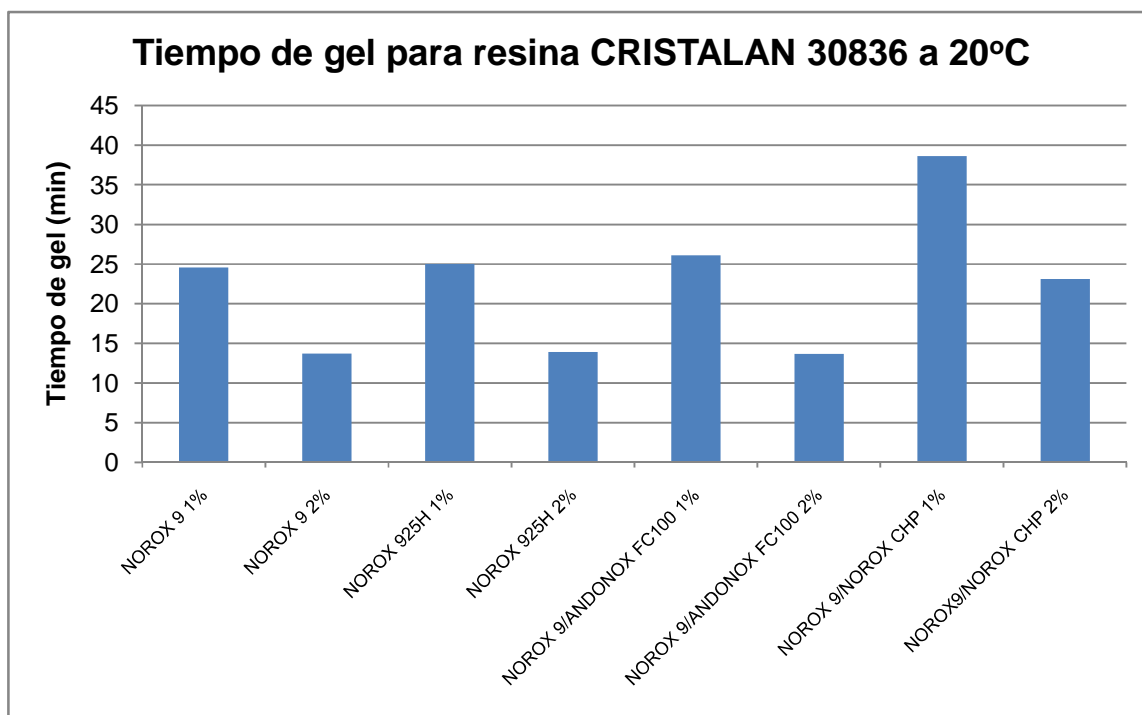
El tiempo de gel para la resina CRISTALAN 30836 a 25°C se muestra en la figura 22, el peróxido que mostró mayor tiempo de gel fue la mezcla NOROX 9-NOROX CHP al 1% de concentración (30 min), el peróxido con menor tiempo de gel fue NOROX 9 al 2% de concentración con un tiempo aproximado de 9 minutos. Se observa también que los tiempos de gel entre NOROX 9, NOROX 925H y NOROX 9-ANDONOX FC100 todos al 2% de concentración no tienen una diferencia mayor de 1 minuto; esta similitud en el tiempo de gel se explica por la composición química de los peróxidos, ya que los aceleradores NOROX 9 y NOROX 925H pertenecen a la misma familia química MEK (metil etil cetona) y lo único que las diferencia son las cantidades en las que se presentan los componentes, los ingredientes activos presentes en los peróxidos tipo MEK son: peróxido de hidrógeno, monómero y un dímero en forma de MEK, siendo el primero de estos ingredientes el único que afecta directamente el tiempo de gel. Además tomado

las fichas técnicas de los peróxidos NOROX 9 y NOROX 925H como referencia, observamos que la concentración de peróxido de hidrogeno es casi igual y según los ensayos que la casa comercial SYRGIS le realiza a sus catalizadores notamos que la diferencia en el tiempo de gel entre estos los dos peróxidos es menos o igual a un (1) minuto, lo que es consecuente con los datos obtenidos.

Con respecto a la mezcla NOROX 9 – ANDONOX FC100, sabemos que la proporción que empleamos para realizar la mezcla fue de 70/30 por lo que la proporción de peróxido de hidrogeno cambio y pudo igualar a la cantidad de este componente presente en los catalizadores NOROX 9 y NOROX 925H.

**4.2.1.2 Resultados de tiempo de gel a 20°C** En la figura 23 se muestran los resultados de tiempos de gel que se obtuvieron para los cuatro sistemas catalíticos y sus respectivos niveles de concentración a una temperatura de trabajo de 20 °C.

**Figura 23.** Comparación de tiempos de gel para diferentes peróxidos orgánicos en la resina CRISTALAN 30836 a 20°C.



El menor tiempo de gel a esta temperatura fue 13 minutos para el NOROX 9 al 2% de concentración, seguido la mezcla NOROX 9-ANDONOX FC100 y NOROX 925H todos al 2% de concentración. El peróxido NOROX 9-NOROX CHP al 1% de concentración tiene el mayor tiempo de gel superando los 35 minutos. A esta temperatura de trabajo se sigue mostrando la misma tendencia en los dos peróxidos que pertenecen a la misma familia química. También se observa que con pequeñas variaciones en la temperatura de trabajo, incremento del 5 °C (25 °C a 20 °C) el tiempo de gel presento una alza de aproximadamente del 48% en los tres catalizadores que por su composición química y concentración en la resina tienen menores tiempo de gelado. (NOROX 9, NOROX 925H y NOROX 9 – ANDONOX FC100)

**4.2.1.3 Resultados de tiempo de gel a 15°C** En la figura 24 se muestran los resultados de tiempos de gel que se obtuvieron para los cuatro sistemas catalíticos y sus respectivos niveles de concentración a una temperatura de trabajo de 15°C.

**Figura 24.** Comparación de tiempos de gel para diferentes peróxidos orgánicos en la resina CRISTALAN 30836 a 15°C.

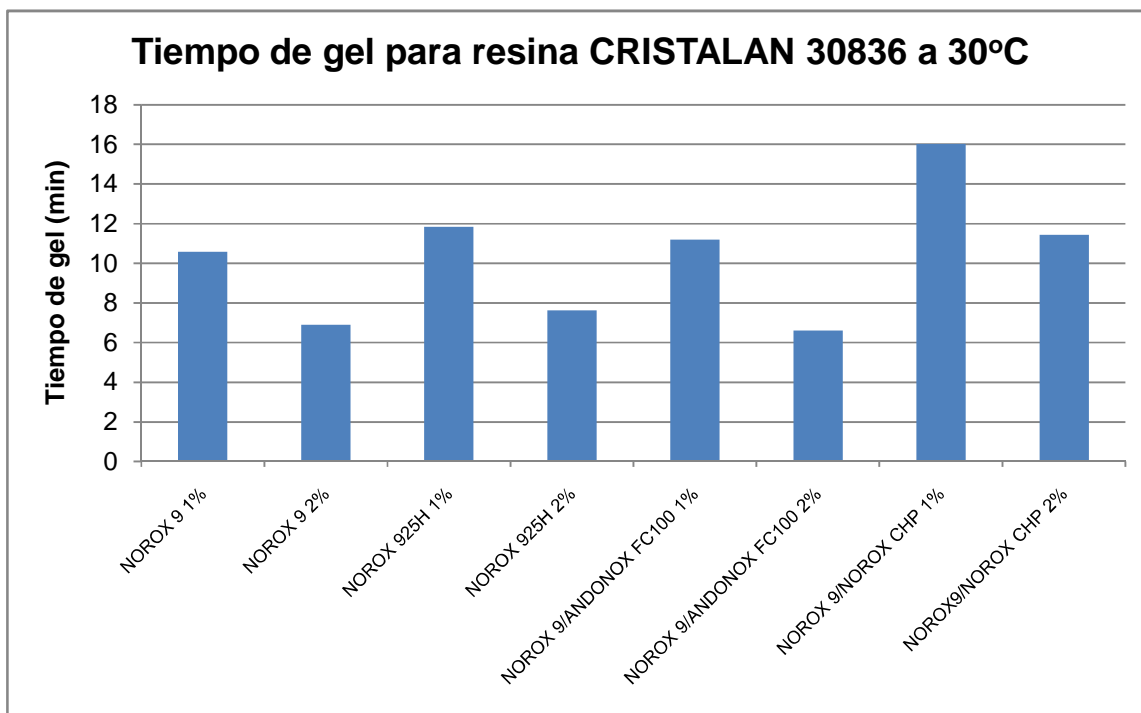


El peróxido que mostró menor tiempo de gel fue el NOROX 9 al 2% de concentración, el peróxido con mayor tiempo de gel sigue siendo la mezcla NOROX 9-NOROX CHP al 1% de concentración. El alza en el tiempo de gel fue de aproximadamente 55% con respecto a la temperatura de trabajo anterior, al parecer a bajas temperaturas lo que rigue el tiempo de gel son las cantidades de peróxido de hidrogeno presentes en el catalizador y este se favorece por la concentración de catalizador en la resina (2%).

Comparando los catalizadores con concentraciones al 2% se observa que la diferencia de los tiempos de gel entre el NOROX 9 y de la mezcla NOROX 9-ANDONOX FC100 es de 4 minutos, mayor que en el caso anterior; esto se observa porque a bajas temperaturas la resina emplea mayor tiempo de curado evidenciándose al comparar los tiempos de gel a 25 °C y 15 °C.

**4.2.1.4 Resultados de tiempo de gel a 30°C** En la figura 25 se muestran los resultados de tiempos de gel que se obtuvieron para los cuatro sistemas catalíticos y sus respectivos niveles de concentración a una temperatura de trabajo de 30°C.

**Figura 25.** Comparación de tiempos de gel para diferentes peróxidos orgánicos en la resina CRISTALAN 30836 a 30°C.





El peróxido con menor tiempo de gel fue la mezcla NOROX 9-ANDONOX FC100 al 2% de concentración con un tiempo de 6 min 36 seg, seguido del NOROX 9 al 2% de concentración con 6 min 54 seg. La mezcla NOROX 9-NOROX CHP al 1% de concentración sigue presentando una mayor tiempo de gel con aproximadamente 16 min.

El cambio de temperatura es un parámetro importante que afecta el tiempo de gel de manera positiva o negativa, es decir, a altas temperaturas los peróxidos comúnmente empleados (MEKP) tienden a gelar demasiado rápido, esto puede afectar el desempeño en la aplicación para la cual se está empleando (porque al disminuir el tiempo de gel, la resina tiene menos tiempo de dispersión), una buena alternativa que podría reemplazar a los peróxidos de la familia MEKP es el NOROX CHP ya que con un leve aumento en la temperatura (5 °C) el tiempo de gel disminuyó a la mitad, lo que indica que el acelerador NOROX CHP se desempeña mejor a altas temperaturas y este acelerador no es tan peligroso como el MEKP el cual es altamente explosivo<sup>29</sup>.

Comparando los tiempos de gel de los diferentes peróxidos orgánicos en las distintas temperaturas se encuentra:

Las concentraciones de los peróxidos al 2% de concentración disminuyen el tiempo de gel casi a la mitad del tiempo que tienen al 1% de concentración.

En todas las temperaturas evaluadas el peróxido NOROX 9-NOROX CHP siempre presentó el mayor tiempo de gelado, ya que el NOROX CHP es un peróxido de curado lento, debido a las grandes moléculas que hay presente en su estructura.

---

<sup>29</sup>GRAHAM, STEPHEN y Otros. Calorimetric studies on the thermal stability of methyl ethyl ketone peroxide (MEKP) formulations. En: Process safety and environmental protection. U.K. Vol. 89.Issue 6. (Nov. 2011); p. 424.

Tomando como referencia al NOROX 9 al 2% de concentración se observa que pasando de 15°C a 20°C y de 20°C a 25°C, hay una disminución porcentual aproximada de 35% en el tiempo de gel. Cuando se pasa de 25°C a 30°C la variación es de solo 25%. Si el análisis se hace de 15°C a 30°C la variación es del 67%.

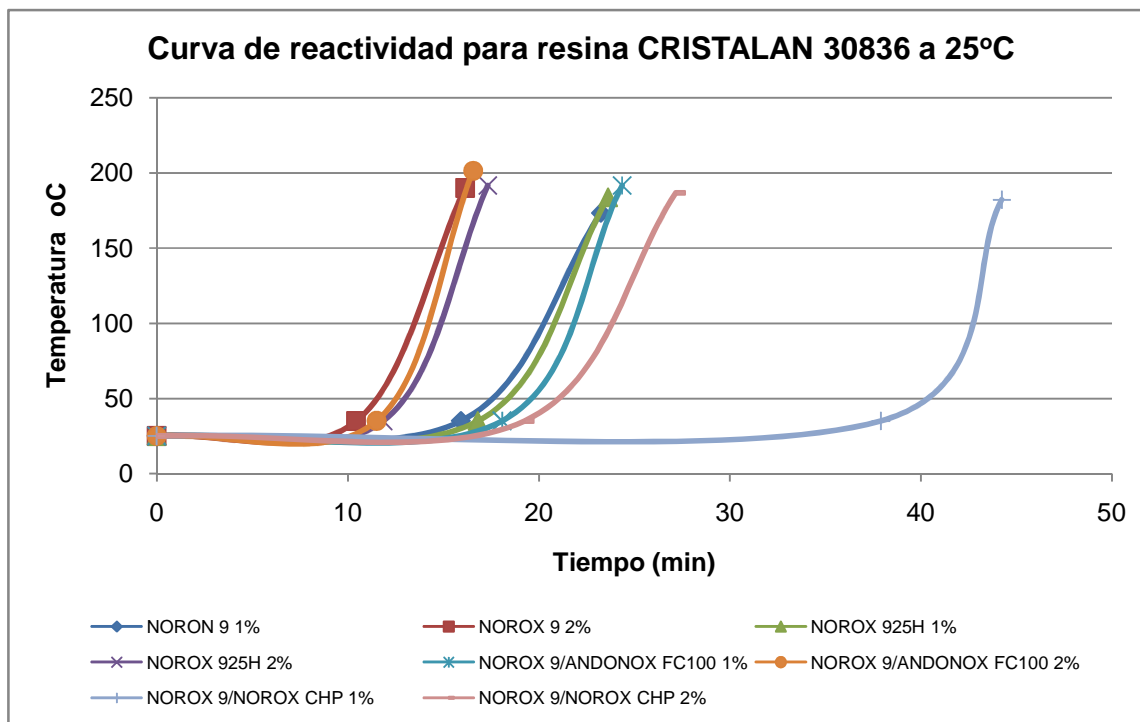
A baja temperatura, es decir, a 15°C la diferencia de comportamiento entre los peróxidos NOROX 9, NOROX 925H y NOROX 9 - ANDONOX FC100 es más notoria que a 20°C, 25°C y 30°C donde no se observa una diferencia mayor de 2 min en el tiempo de gel. Esta similitud la encontramos en los dos niveles de concentración empleados (1% y 2%). Esta similitud se explica por las cantidades de peróxido de hidrogeno presente en cada peróxido.

Haciendo una comparación entre los valores extremos de temperaturas analizadas para la mezcla NOROX 9-NOROX CHP, se observó que el tiempo de gel disminuye en un 75% y un 69% para las concentraciones del 1% y 2%, respectivamente. Siendo esta mezcla la que presenta mayor reducción en los tiempos de gel ante el aumento de temperatura, debido a que sus moléculas adquieren mayor movilidad.

**4.2.2 Curva de reactividad** Los ensayos de curva de reactividad se realizaron siguiendo la metodología descrita en el numeral 3.3.2.

**4.2.2.1 Curva de reactividad a 25°C** En la figura 26, se muestran los resultados que se obtuvieron de curva de reactividad para la resina CRISTALAN 30836 con diferentes sistemas catalíticos y los diferentes niveles de concentración a una temperatura de trabajo de 25°C.

**Figura 26.** Curva de reactividad para diferentes peróxidos orgánicos en la resina CRISTALAN 30836 a 25°C



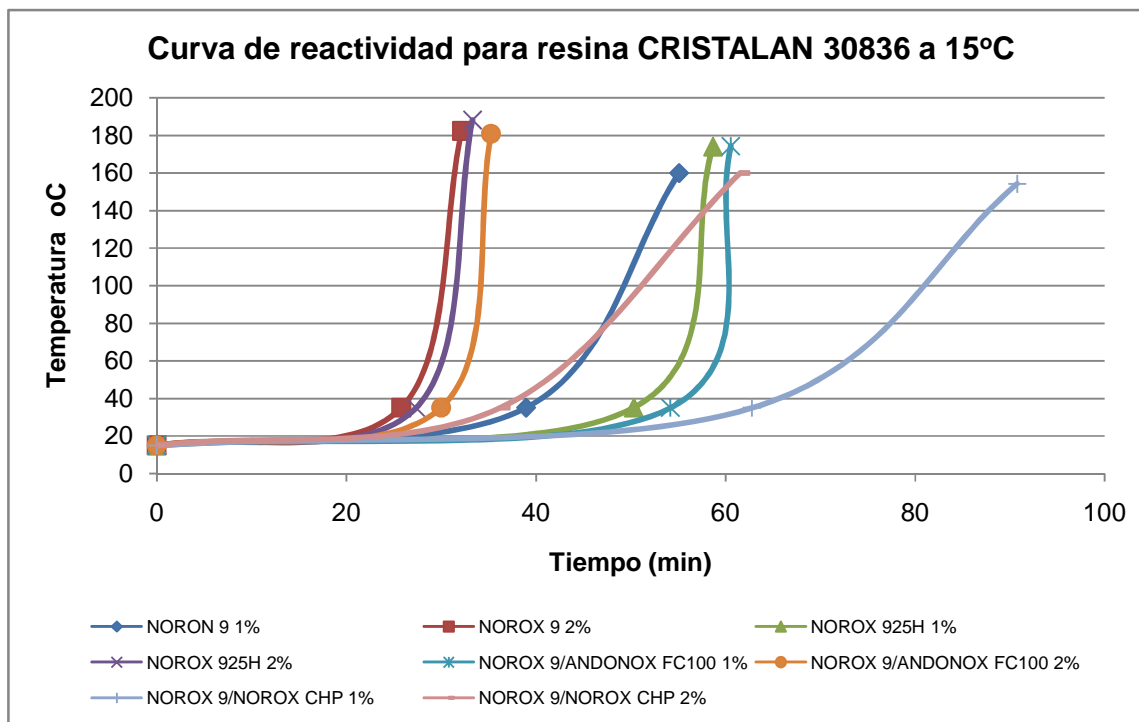
Como se observa en la figura 26, los peróxidos NOROX 9, NOROX 9 – ANDONOX FC100 y NOROX 925H todos a una concentración del 2% presentan una alta reactividad, es decir, logran alcanzar su máximo valor de temperatura en un corto periodo de tiempo, luego de haber gelado. Estos tres peróxidos presentan una tasa de crecimiento de 27.2°C/min para el NOROX 9, 33°C/min para el NOROX 9 – ANDONOX FC100 y 28.5°C/min para el NOROX 925H. Cuando se habla de la tasa de crecimiento se refiere a los grados centígrados en que se incrementa la temperatura por cada minuto transcurrido, luego de que la resina haya alcanzado el tiempo de gelado: Esta tasa de crecimiento alcanza un punto máximo de temperatura llamado pico exotérmico, luego del cual se da un decrecimiento de temperatura que indica la finalidad de la curva de exotermia. Corroborando los resultados para NOROX 9, NOROX 9 – ANDONOX FC100 y NOROX 925H mostrados en la figura 22 de tiempos de gel, donde se observaron

los tiempos de gel más cortos. Lo anterior se debe a que estos tres peróxidos presentan muy bajos dímeros y mayor contenido de radicales libres. Esta alta reactividad no siempre es conveniente ya que se alcanzan temperaturas de exotermia muy elevadas las cuales pueden llegar a dañar los moldes en donde se fabrican las piezas. Además el corto tiempo de curado afecta el entrecruzamiento o reacomodamiento de las moléculas, por lo cual las piezas curadas con estos peróxidos necesitarán más adelante un post curado.

El NOROX 9 - NOROX CHP al 2% de concentración presenta la más baja reactividad de los peróxidos analizados con una tasa de crecimiento de 19.1°C/min, este incremento gradual leve de la curva de exotermia da el tiempo necesario a la resina para que haya un buen acomodamiento o entrecruzamiento de las moléculas, evitando de esta forma que se presenten defectos como agrietamiento, fisuración o un mal acabado en la pieza final

**4.2.2.2 Curva de reactividad a 15°C**A continuación se muestran los resultados que se obtuvieron de curva de reactividad para la resina CRISTALAN 30836 con diferentes sistemas catalíticos y los diferentes niveles de concentración a una temperatura de trabajo de 15°C, ver figura 27.

**Figura 27.** Curva de reactividad para diferentes peróxidos orgánicos en la resina CRISTALAN 30836 a 15°C



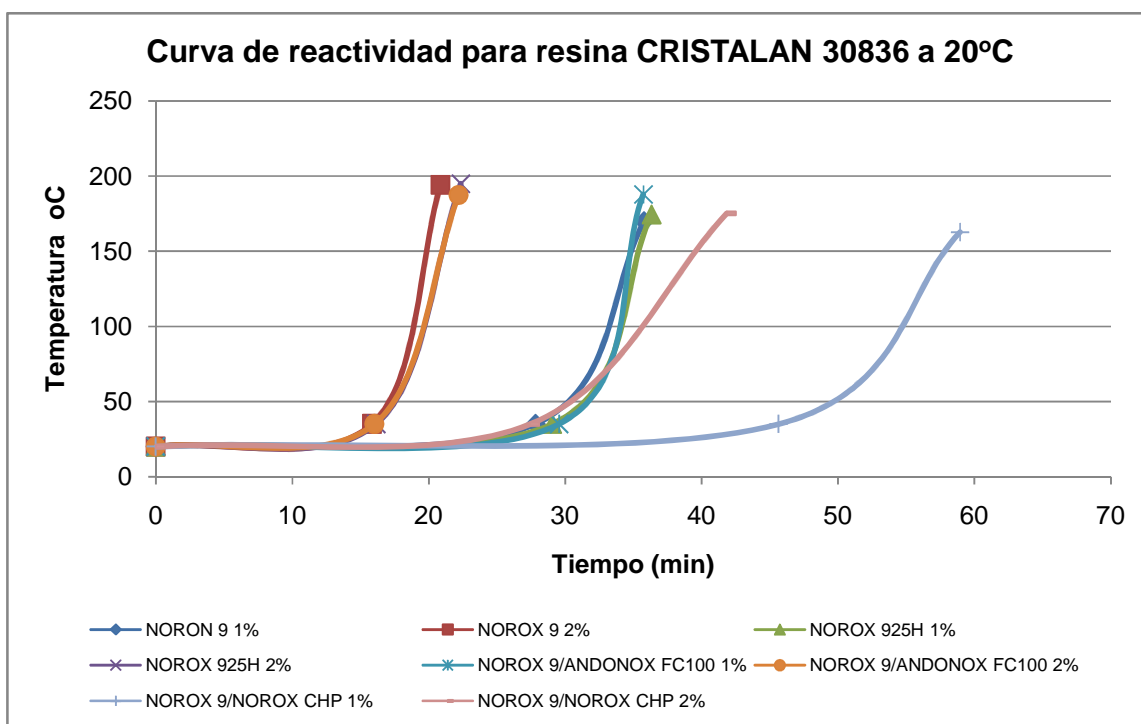
En la figura 27, nuevamente los peróxidos NOROX 9, NOROX 9 – ANDONOX FC100 y NOROX 925H todos a una concentración del 2% presentan una alta reactividad, con una tasa de crecimiento de 23.1°C/min, 27.8°C/min y 25.6°C/min respectivamente, estos resultados concuerdan con los ilustrados en la figura 24 para los cuales los tiempos de gel son los más bajos.

La baja temperatura de trabajo a la cual se realizaron los ensayos ayudó a disminuir los picos exotérmicos alcanzados durante la reacción de curado, además de que se redujo en casi un 15% la tasa de crecimiento de la temperatura para los peróxidos NOROX 9, NOROX 9 – ANDONOX FC100 y NOROX 925H al 2% de concentración.

El NOROX 9 - NOROX CHP al 1% de concentración es el peróxido con más baja reactividad, con una tasa de crecimiento de 4.2°C/min, sin embargo el NOROX 9 – NOROX CHP al 2% de concentración tiene una tasa de crecimiento de 4.9°C/min.

**4.2.2.3 Curva de reactividad a 20°C** continuación se muestran los resultados que se obtuvieron de curva de reactividad para la resina CRISTALAN 30836 con diferentes sistemas catalíticos y los diferentes niveles de concentración a una temperatura de trabajo de 20°C, ver figura 28.

**Figura 28.** Curva de reactividad para diferentes peróxidos orgánicos en la resina CRISTALAN 30836 a 20°C



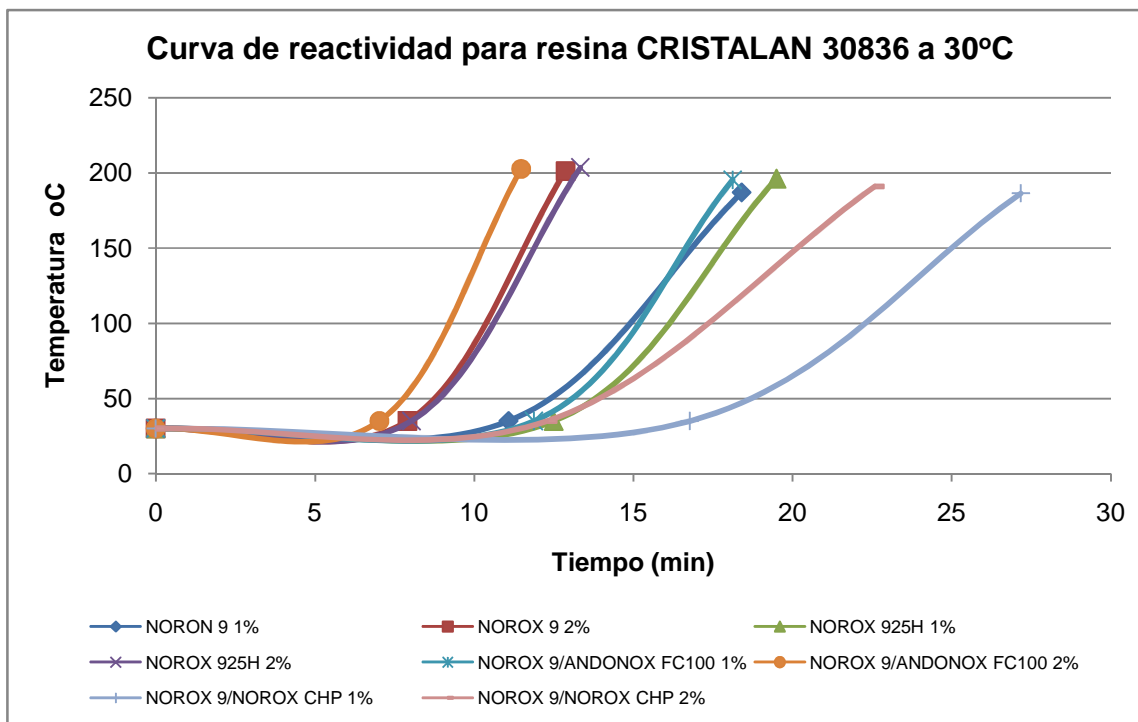
En la figura 28 se observa la misma tendencia que se presenta en las figuras 26 y 27, donde los peróxidos NOROX 9, NOROX 9 – ANDONOX FC100 y NOROX

925H todos a una concentración del 2% presentan una alta reactividad de 31.7°C/min, 24.8°C/min y 25.8°C/min, respectivamente.

Comparando el peróxido NOROX 9 – ANDONOX FC100 al 1% y al 2% de concentración se encontró que tenían igual tasa de crecimiento de 24.8°C/min, a pesar de que presentan diferentes tiempos de gelado; esto se debe a que en ambas concentraciones, después del tiempo de gel quedan presentes los mismos componentes activos en iguales cantidades. Igual situación se presenta para el peróxido NOROX 9 – NOROX CHP al 1% y 2% de concentración con tasa de crecimiento de 9.6°C/min.

**4.2.2.4 Curva de reactividad a 30°C**A continuación se muestran los resultados que se obtuvieron de curva de reactividad para la resina CRISTALAN 30836 con diferentes sistemas catalíticos y los diferentes niveles de concentración a una temperatura de trabajo de 30°C, ver figura 29.

**Figura 29.** Curva de reactividad para diferentes peróxidos orgánicos en la resina CRISTALAN 30836 a 30°C



Los peróxidos NOROX 9 - ANDONOX FC100, NOROX 9 y NOROX 925H al 2% de concentración presentan la más alta tasa de crecimiento de 37.7°C/min, 33.4°C/min y 31.8°C/min, respectivamente, lo que termina de confirmar la tendencia que tienen los catalizadores con alto contenido de peróxido de hidrógeno y bajo contenido de dímeros.

El peróxido NOROX 9 – NOROX CHP al 1% de concentración sigue siendo el peróxido con más baja reactividad con una tasa de crecimiento de 14.6°C/min.

Comparando las curvas de reactividad para los peróxidos NOROX 9, NOROX 9 – ANDONOX FC100 y NOROX 925H al 2% de concentración a las diferentes temperaturas (15°C, 20°C, 25°C y 30°C), se observa que la tasa de crecimiento se incrementa al aumentar la temperatura de estudio sin embargo esto no garantiza



un buen curado como lo demuestra JANKOVIC<sup>30</sup> en su artículo donde estudia el proceso de curado de una resina de poliéster insaturado a diferentes temperaturas de operación, en este estudio Jankovic demuestra que a altas temperaturas el tiempo de curado se disminuye y la rata de reacción se incrementa extremadamente, lo que impide que la resina cure totalmente esto se evidencia por la existencia de un calor residual restante luego de que el proceso acaba.

Observando el peróxido NOROX 9 – NOROX CHP se encuentra que la tasa de crecimiento se incrementa un 130% cuando se compara la reactividad de la resina entre 15°C y 20°C. Cuando se compara entre 20°C y 25°C el incremento es de 140% y cuando pasa de 25°C a 30°C hay una disminución del 37%; esto se debe que el peróxido NOROX 9 – NOROX CHP se considera un peróxido de “verano”, es decir permite un proceso de curado más controlado, reduciendo o eliminando problemas de post curado.

Para una temperatura de trabajo de 15°C los picos exotérmicos no superan los 180°C para todos los peróxidos, mientras que para las demás temperaturas de trabajo (20°C, 25°C y 30°C) los picos exotérmicos alcanzan los 200°C; esto afecta las aplicaciones para las cuales la resina está diseñada produciendo agrietamientos y degradación de la misma.

**4.2.3 Ensayos de dureza barcol** Los ensayos de tiempo de gel se realizaron siguiendo la metodología planteada en el numeral 3.3.3.

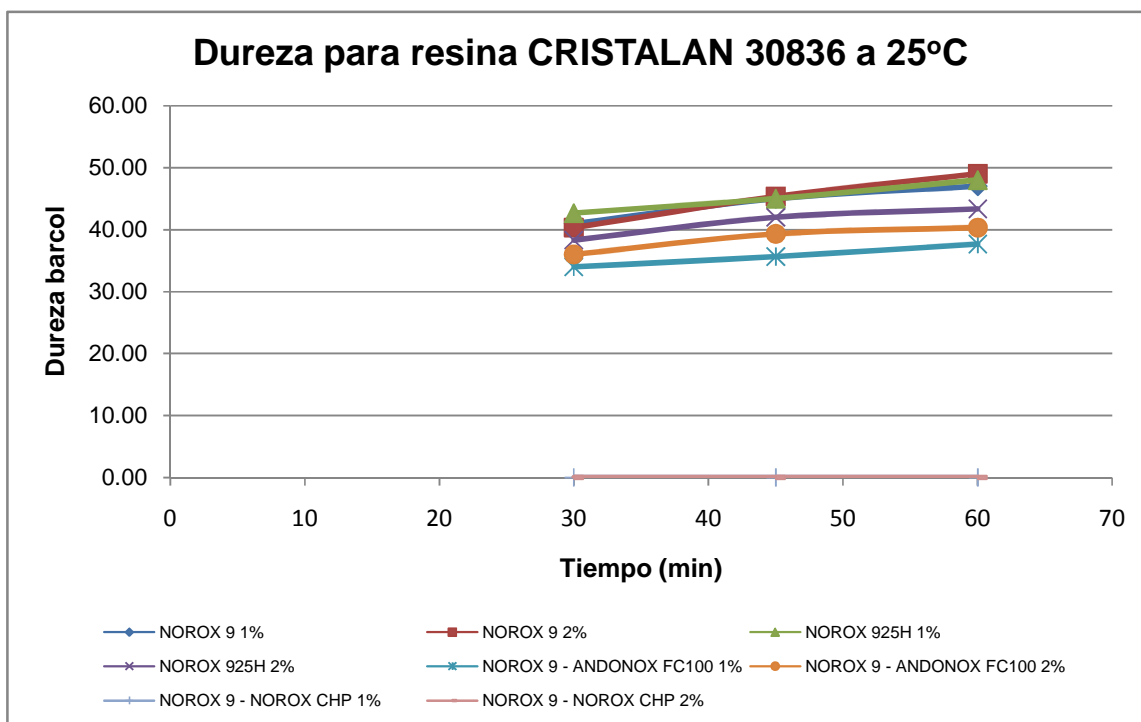
**4.2.3.1 Prueba de dureza a 25°C** A continuación se muestran los resultados que se obtuvieron de la prueba de dureza Barcol para la resina CRISTALAN 30836

---

<sup>30</sup>JANKOVIC, Bojan. The kinect analysis of isothermal curing reaction of an unsaturated polyester resin: Estimation of the density distribution function of the apparent activation energy. En: Chemical engineering journal. Belgrado. Vol. 162, Issue 1. (Ago. 2010); p 334.

con diferentes sistemas catalíticos y los diversos niveles de concentración a una temperatura de trabajo de 25°C, ver figura 30.

**Figura 30.** Dureza de la resina CRISTALAN 30836 con diferentes peróxidos orgánicos a 25°C



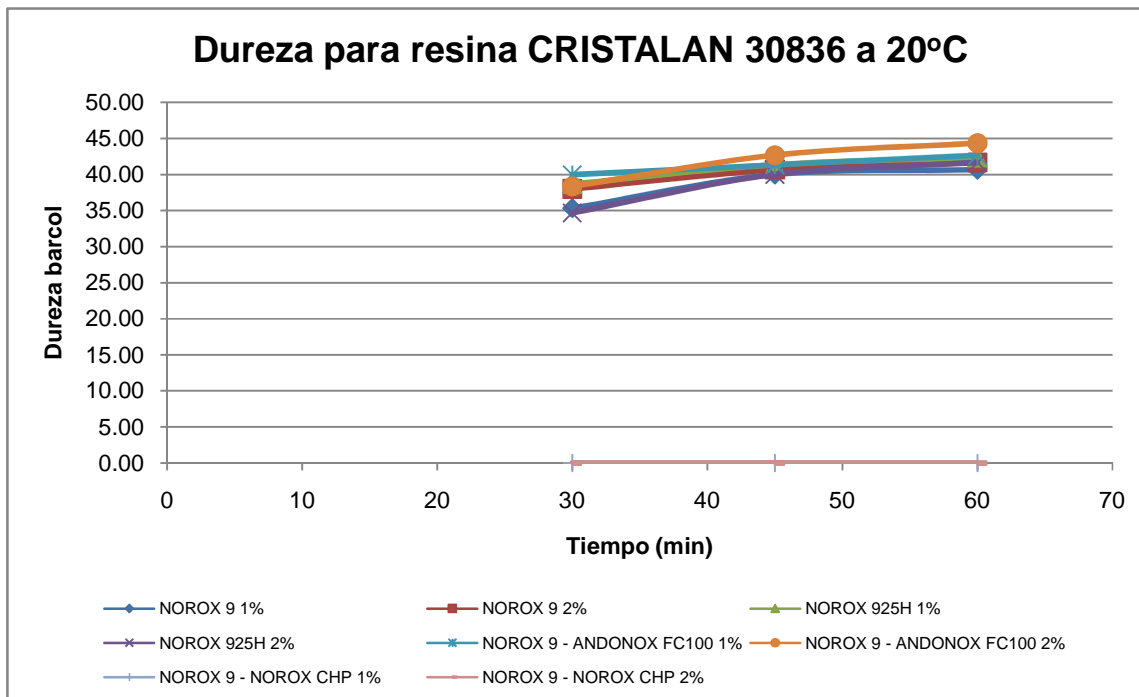
Para la prueba de dureza realizada a una temperatura de 25°C se encontró que los valores de dureza presentan similitudes dentro de los diferentes peróxidos y en los distintos niveles de concentración. Citando el caso del peróxido NOROX 9, que presenta un valor de dureza de 49 Barcol para el 2% de concentración y de 47 Barcol para el 1% de concentración. Igual resultado presenta la mezcla NOROX 9 – ANDONOX FC100, para el cual se tiene un valor de dureza de 40.3 Barcol para el 1% de concentración y de 37.8 Barcol para el 1% de concentración. El peróxido NOROX 925H, presenta un comportamiento inverso en el cual la dureza para el 1% de concentración con un valor de 48 Barcol es mayor que para el 2% de

concentración con un valor de 43.3 Barcol; lo cual puede explicarse si la pieza no curó de manera uniforme por una mala homogenización del catalizador en la resina. En la mayoría de los casos se encuentra que los peróxidos con mayor reactividad son los que presentan mayores valores de dureza. Sin embargo, esta dureza no se incrementa con el transcurso del tiempo sino que alcanza su valor máximo en poco tiempo y luego se mantiene estable. Como caso particular se tiene la mezcla NOROX 9 – NOROX CHP, en donde para las dos concentraciones no se registraron valores de dureza dentro del tiempo estipulado del ensayo (60 min). Sus valores de dureza son tan bajos que no se encuentran dentro del rango de lectura del equipo de medición (Barcol 934).

**4.2.3.2 Prueba de dureza a 15 °C.** Debido a que no fue posible controlar la temperatura de laboratorio a 15°C no se pudieron realizar los ensayos de dureza a esta temperatura.

**4.2.3.3 Prueba de dureza a 20°C**A continuación se muestran los resultados que se obtuvieron de la prueba de dureza Barcol para la resina CRISTALAN 30836 con diferentes sistemas catalíticos y los diversos niveles de concentración a una temperatura de trabajo de 20°C, ver figura 31.

**Figura 31.** Dureza de la resina CRISTALAN 30836 con diferentes peróxidos orgánicos a 20°C



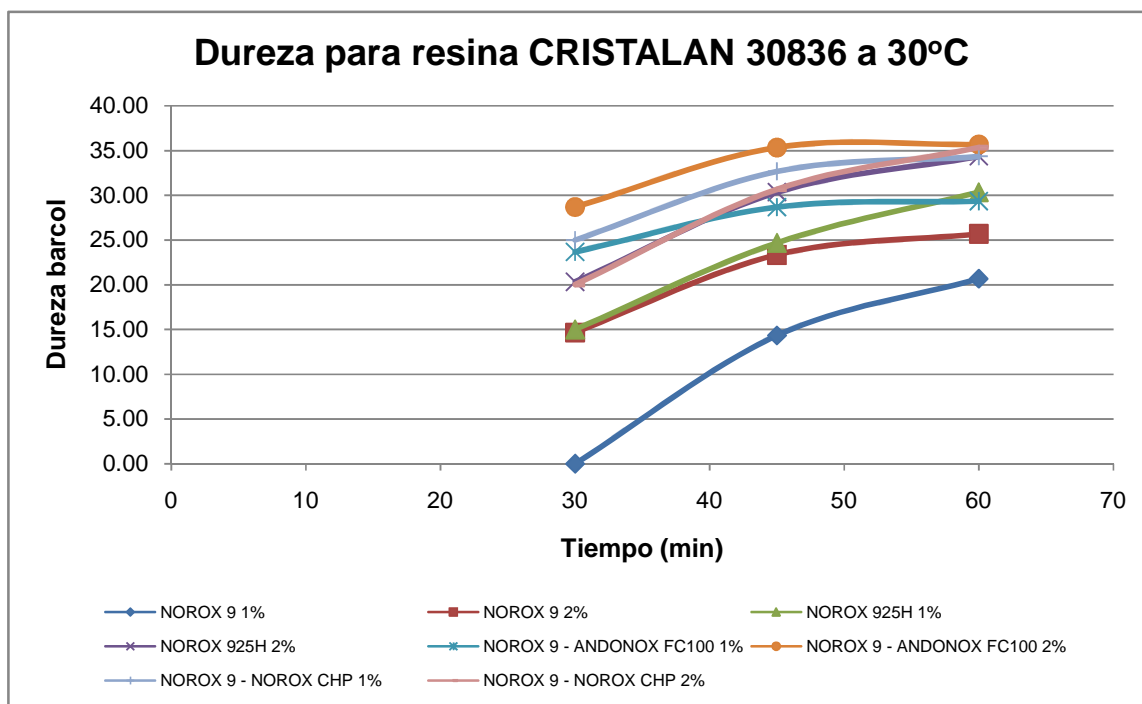
En la prueba realizada a 20°C se muestra que la variación de la dureza es mínima entre peróxidos y también para los dos porcentajes de un mismo peróxido. Como es el caso de la mezcla NOROX 9 – ANDONOX FC100 al 2% y al 1% de concentración con valores de dureza de 44.33 Barcol y 42.67 Barcol, respectivamente. Para este caso en particular se observa que las tasas de crecimiento de reactividad de la figura 28 son casi iguales de 24.8°C/min y 24.7 °C/min para el 2% de concentración y para el 1% de concentración, respectivamente. Cabe recordar que la prueba de dureza se realizó en un tiempo máximo de 1 hora sin tener en cuenta tiempos posteriores.

Para el caso de los demás peróxidos: NOROX 9, El NOROX 925H y NOROX 9 – NOROX CHP; se presenta igual situación que en los ensayos a 25°C.

**4.2.3.4 Prueba de dureza a 30°C** continuación se muestran los resultados que se obtuvieron de la prueba de dureza Barcol para la resina CRISTALAN 30836

con diferentes sistemas catalíticos y los diversos niveles de concentración a una temperatura de trabajo de 30°C, ver figura 32.

**Figura 32.** Dureza de la resina CRISTALAN 30836 con diferentes peróxidos orgánicos a 30°C



Al analizar los ensayos realizados a 30°C se observan notables diferencias entre los comportamientos de los peróxidos. El mejor desempeño lo presentan claramente las mezclas NOROX 9 – ANDONOX FC100 y NOROX 9 – NOROX CHP ambas al 2% de concentración con un valor de dureza de 35.67 Barcol para cada una, a diferencia del NOROX 9 que mostró el más bajo desempeño a esta temperatura.

Estos comportamientos se pueden explicar con las aplicaciones para los que fueron desarrollados cada uno de los peróxidos, mientras que el NOROX 9 y el NOROX 925H están desarrollados para trabajar a temperaturas ambientes, el NOROX CHP está desarrollado para trabajar a altas temperaturas, por lo cual a

pesar de su lento comienzo a medida que transcurre el tiempo y aumenta la temperatura, mejora las propiedades físico-mecánicas de la resina. Este resultado es similar al reportado por HENRICH y Otros<sup>31</sup> en su trabajo donde se teoriza que los catalizadores que pertenecen a la familia de los hidrocarburos aromáticos tienden a promover un entrecruzamiento más uniforme entre las moléculas lo que resulta en una mejora en las propiedades mecánica.

La dureza se ve afectada por las variaciones de temperatura y por los peróxidos utilizados para curar la resina. En los peróxidos de “verano” (NOROX CHP), el aumento de temperatura favorece el incremento de dureza de la resina.

El mejor comportamiento de dureza se presenta a 25°C, como un óptimo valor de temperatura. Esto se debe a que a bajas temperaturas (20°C) las estructuras voluminosas tienen baja movilidad lo que las hace susceptibles al ataque, y a altas temperaturas el tiempo de curado no es suficiente para el reordenamiento de las moléculas con el fin de generar una mayor dureza. Caso particular es la mezcla NOROX 9 – NOROX CHP, la cual, por ser un peróxido de “verano” tiene un mejor comportamiento sobre los demás peróxidos solo a altas temperaturas, registrando el mayor valor de dureza.

---

<sup>31</sup>COMPOSITES 2002 convention and trade show. Composite Frabricators Association. ( Sep. 2002: Atlanta, Georgia). Effects of catalyzation on cure and mechanical properties of unsaturated thermosetting resins. Atlanta: s.n., 2002. 1 p.

## 5. CONCLUSIONES

La similitud entre los tiempos de gel de los peróxidos NOROX9 y NOROX925H puede estar dada por la variación de los porcentajes de oxígeno activo en los peróxidos, los cuales pudieron ser similares al momento de realizar los ensayos.

Se conserva una relación (inversamente proporcional) entre la cantidad de peróxido empleado para el curado y el tiempo de gel, cuando se aumenta la cantidad de peróxido, supongamos al doble, el tiempo de gel se reduce a casi la mitad. Esta misma relación de proporción se observa a medida que se varió la temperatura.

La variación en la temperatura afecta el desempeño de los peróxidos orgánicos, que se emplearon para curar la resina CRISTALAN 30836. Cuando se trabaja a una temperatura de 20°C, el tiempo de gel de la resina CRISTALAN 30836 catalizada con NOROX 9 aumentó en un 73% y cuando se disminuye la temperatura a 15°C, el tiempo de gel se incrementa en 174% con respecto a las pruebas hechas a 25°C.

La curva de reactividad se ve favorecida por el aumento de la temperatura. Cuando se aumenta la temperatura, los peróxidos emplean menos tiempo para llegar a sus picos exotérmicos ya que se aumenta la movilidad de sus moléculas y facilita su reacción.

En las curvas de reactividad, el aumento de la temperatura de trabajo eleva los picos exotérmicos que alcanzan los peróxidos, esto puede afectar las aplicaciones para las cuales la resina está diseñada produciendo agrietamientos y degradación de la misma. Este tema es de sumo cuidado durante el curado de piezas de gran

espesor en las que el pico exotérmico puede alcanzar valores peligrosos que ponen en riesgo la calidad de la pieza.

Peróxido NOROX CHP hidrocarburo aromático de curado lento con un tiempo de gel extremadamente largo y picos exotérmicos cortos ideal para el curado gradual de piezas de gran área transversal. Los peróxidos NOROX 9, NOROX 925H y NOROX9-ANDONOX FC100 son hidrocarburos alifáticos lineales de curado rápido y medio ideales para laminación en el sector de la construcción.

Unos de los factores que determina las características finales de un plástico reforzado, es la adecuada elección de sus componentes tales como el tipo de resina, el monómero reticulante, el promotor, el catalizador de la reacción, entre otros.

Gracias a las investigaciones que se han llevado a cabo con el objetivo de mejorar las propiedades finales de resinas de poliéster insaturadas reforzadas, el campo de aplicación de estas ha crecido rápidamente en diferentes aplicaciones de la ingeniería.



## BIBLIOGRAFÍA

AGRAWAL, J.P; KULKARNI, K. S y SATPUTE, R. S. All about unsaturated polyester. En: popular plastics. Bombay. Vol. 30, no. 8 (Ago. 1985); p. 31-38.

Annual Conference Composite Institute and Expo'93. (48.: Feb. 1993: Cincinnati, Ohio). Analysis of rheo-kinetic and volumetric changes during the reactive processing of unsaturated polyester resins. New York: s.n., 1993. Seccion 18-F. 1 - 8 p.

Annual conference of the international cast polymer association (1.: 1994: Nashville). Dual catalyst systems – so what else is new?. Azusa, California: NORAC INC, 1994. 10 p.

BRUINS, Paul. Unsaturated polyester technology. New York: Gordon and Breach science publishers, 1976. 437 p.

CARRILLO, Aparicio y otros. Evaluación del efecto del ambiente de exposición en las propiedades mecánicas de poliésteres reforzados. En: Libro virtual de memorias del congreso iberoamericano de ingeniería mecánica. [on line]. Cusco, Perú: Pontificia universidad católica del Perú, 2007. <Disponible en: <http://www.pucp.edu.pe/congreso/cibim8/pdf/15/15-63.pdf>> [consulta: 25 Jun 2010]

CHALITA, Roberto. Fibras poliestéricas. S.I.: Mejoras, 1979. 115 p.

COMPOSITES 2002 convention and trade show. Composite Frabricators Association. ( Sep. 2002: Atlanta, Georgia). Effects of catalyzation on cure and mechanical properties of unsaturated thermosetting resins. Atlanta: s.n., 2002 p. 1-5

CRUZ RIAÑOS, Luis Javier. Materiales de ingeniería: polímeros, compilador Jerly Rodríguez Pretelt. Medellín: Universidad Pontificia Bolivariana, 2006 (Notas de clase).

DEAN, R; WEBER, A and CRENSHAW, J. Reinforced plastics conference (11. : 1956 Atlantic City). Citadopor PARKYN, B; LAMB, F and CLIFTON, B. Polyesters: unsaturated polyesters and polyesters plasticisers. London: Iliffe book, 1967. 176 p.

DUQUE, Jose y PUERTA, Horacio. Syrgis organic peroxides behavior using cristalan resins. Medellín: S.I., 2008. 4 p.

Duque José Fernando. Capacitación sobre “Sistemas de peróxido para mejorar la aplicación”; Medellín: Andercols.a, 2011.

EDLUND, U y ALBERTSSON, A-C. Polyesters based on diacid monomers. En: Advanced Drug Delivery Reviews. S.I. Vol.55, Issue.4. (Abr. 2003); p. 585-609.

GRAHAM, STEPHEN y Otros. Calorimetric studies on the thermal stability of methyl ethyl ketone peroxide (MEKP) formulations. En: Process safety and environmental protection. U.K. Vol. 89. Issue 6. (Nov. 2011); p. 424- 433

GUTIERREZ, Esteban. Desarrollo del poliéster insaturado: un inventario de aplicaciones. Medellín, 2004, 178 p. Trabajo de grado (Ingeniero Mecánico).Universidad Pontificia Bolivariana. Escuela de Ingenierías. Facultad de Ingeniería Mecánica.

HENRICH, Robert y otros. Effects of catalyzation on cure and mechanical properties of unsaturated thermosetting resins. En: ACMA. [on line]. Atlanta. S.I. 2002. <Disponible en: [http://www.compositesresearch.org/research/Processing\\_Technology/02-1017.pdf](http://www.compositesresearch.org/research/Processing_Technology/02-1017.pdf)> [consulta: Jun 2011]

JANKOVIC, Bojan. The kinect analysis of isothermal curing reaction of an unsaturated polyester resin: Estimation of the density distribution function of the apparent activation energy. En: Chemical engineering journal. Belgrado. Vol. 162, Issue 1. (Ago. 2010); p 331 – 340.

KALENDA, P. Ferrocene and some of its derivatives used as accelerators of curing reactions in unsaturated polyester resins. En: European polymer journal. Gran Bretaña. Vol. 31, no. 11 (1995); p. 1099-1102.

LI, W; LEE, L y HSU, K. Low temperatura cure of unsaturated polyester resins with thermoplastic additives: III. Modification of polyvinyl acetate for better shrinkage control. En: Polymer. S.I. Vol. 41, Issue 2. (Ene. 2000); p. 711-717.

LUCINTEL. En: The Global Unsaturated Polyester Resin (UPR) Market 2010-2015: Trends, Forecast and Opportunity Analysis [on line]. Feb 2010. <disponible en: <http://www.lucintel.com/marketglobalUPRtrend.aspx>> [Consulta: 20 Abril 2012].

MIRAVETE, Antonio y otros. Materiales compuestos; V. 1. Barcelona: Reverté, 2003. 470 p.

MONDRAGON, I y otros. Kinetics and rheological studies of an unsaturated polyester cured with different catalyst amounts. En: Polymer. S.I. Vol. 37, no. 2 (1996); p 275-280.

NORIEGA, María del pilar y ESTRADA, Omar. Uso eficiente de la energía en el procesamiento de los plásticos. En: Tecnología del Plástico [on line]. S.I. Vol. 24, No.5 (Jun. - Jul. 2009); p.30-33. <[http://www.plastico.com/tp/secciones/TP/ES/MAIN/IN/ARTICULOS/doc\\_70344\\_HTML.html?idDocumento=70344](http://www.plastico.com/tp/secciones/TP/ES/MAIN/IN/ARTICULOS/doc_70344_HTML.html?idDocumento=70344)> [Consulta: 27 Sept. 2009]

PARRILLA, C.F. Resinas poliéster, plásticos reforzados. 13.ed. México: La Ilustración, 1993. 270 p.

REYES, Armando. Automatización de maquinas de inyección de plásticos. Medellín, 2007, 144 p. Escuela de ingenierías. Trabajo de grado (Especialización en automática). Universidad Pontificia Bolivariana. Escuela de Ingenierías. Facultad de Ingeniería Mecánica.

SAITER, J y otros. Fragility of unsaturated polyester resins cured with styrene: influence of the styrene concentration. En: European polymer journal. S.I. Vol. 37, Issue 11. (Nov. 2001); p. 2169-2176

SAUER, F. Poliésteres insaturados: una revisión. En: Borchers GMBH, F & E [on line]. S.I.: 2000. <Disponible en:<http://www.borchers.com/pages/2008/UngesttigtePolyesterEinberblickTeil1spanisch.pdf>> [Consulta: 19 Jul. 2009]

Seminario sobre el poliéster insaturado reforzado con fibra de vidrio y no reforzado (1.: May. 1987: Medellín). Memorias por Nicolás Orrego, Rafael Vélez. Medellín: Andercol, 1987. 173 p.

SOLOMON, David. 2ed. New York: Robert E Krieger, 1977. 411 p.

## ANEXO A

### Directorio de empresas nacionales e internacionales que elaborar y/o comercializan resinas de poliéster insaturado reforzadas con fibra de vidrio

<b>Empresa</b>	<b>país</b>	<b>Contacto</b>
Spheretex	Alemania	<a href="http://www.spheretex.com">www.spheretex.com</a>
Fibreforge	EE UU	<a href="http://www.fibreforge.com">www.fibreforge.com</a>
Saertex	Alemania/Francia/Sudáfrica/ EE UU e India	<a href="http://www.saertex.com">www.saertex.com</a>
Polypan	Alemania/ Rusia/ España/	<a href="http://www.polypan.com">www.polypan.com</a>
Fibrechina	China	www.cnbm.com.cn
Assocompositi	Italia	www.gbp.it
TubusWaben	Alemania	www.tubus-waben.de
Collano	Suiza/ Francia/ EE UU	www.collano.com
HuntsmanAdvancedMaterials		www.huntsman.com
Prince FibreTech BV	Países bajos	www.princefibretch.com
Polyntgmbh	Italia	www.polynt.it

NoracAndos AB		<a href="http://www.norac.se">www.norac.se</a>
Nordmann, RassmannGmbH	Hamburgo	<a href="http://www.nrc.de">www.nrc.de</a>
Axsontechnologies	Alemania	<a href="http://www.axson.de">www.axson.de</a>
CompositeintegrationLtd	Inglaterra	<a href="http://www.composite-integration.co.uk">www.composite-integration.co.uk</a>
Poliformasplásticas	México	<a href="http://www.poliformasplasticas.com.mx">www.poliformasplasticas.com.mx</a>
Resinas emec	Argentina	<a href="http://www.resinasemec.com.ar/">www.resinasemec.com.ar/</a>
Jordi Sagrita	Perú	<a href="http://www.jordisagrita.com/">www.jordisagrita.com/</a>
Resinas castro	España	<a href="http://www.resinascastro.es">www.resinascastro.es</a>
Andercol	Colombia	<a href="http://www.andercol.com.co">www.andercol.com.co</a>
Reacciones químicas s.a	México	<a href="http://www.reacciones.com">www.reacciones.com</a>
Epolyglas	México	<a href="http://www.epolyglas.com">www.epolyglas.com</a>
Fenoresinaa	México	<a href="http://www.fenoresinas.com.mx">www.fenoresinas.com.mx</a>
High Chem	México	<a href="http://www.highchem.com.mx">www.highchem.com.mx</a>

