

24  
67



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**ADHESIVOS**

**TRABAJO MONOGRAFICO**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO**

PRESENTA:

**ADOLFO PORTILLA GONZALEZ**



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E      G E N E R A L

			Paginas
CAPITULO	1	Historia de los adhesivos.	6
CAPITULO	2	Clasificación de los adhesivos.	21
CAPITULO	3	Propiedades de los adhesivos.	49
CAPITULO	4	Características de los procesos de - manufactura.	170
CAPITULO	5	Conclusiones.	243
CAPITULO	6	Bibliografía.	256

## C A P I T U L O I

### HISTORIA DE LOS ADHESIVOS

Desde los tiempos antiguos ya se utilizaban los adhesivos o pegamentos de la variedad de gomas hidrosolubles aplicados de una manera sofisticada, el arte del encolado se desarrolló antes de que el hombre comenzase a escribir su historia, puede conjeturarse que ya en los primitivos tiempos de la edad de piedra, el hombre descubrirá que algunos materiales podían emplearse como adhesivos. Es posible que las primeras sustancias empleadas como tales fueran el fango y la arcilla, con toda probabilidad serían seguidas de las ceras y resinas naturales; más tarde hallaría que la sangre, los huevos, la caseína, los huesos y despojos cocidos eran aptos para mantener unidas las partes componentes de las armas y herramientas.

Leemos en el Génesis que el betumen era la argamasa preferida de los constructores de la torre de Babel, el betumen y los abetos píceos fueron los primeros selladores de las naves que surcaron el mediterráneo.

La tabla siguiente resume el desarrollo historico de los adhesivos (1).

Antes del año 4000 antes de jesucristo.

Se han hallado cacharros y vasijas unidas con resina en los cementerios, en estas sepulturas se han hallado - también puntas de jabalina unidas a sus astiles.

4000 años antes de jesucristo.

Se emplearon cementos bituminosos para unir los ojos de marfil en las estatuas de Babilonia.

(1) Parte de esta tabla historica fue recopilada por Donal A. Stumbo.

1500 años antes de jesucristo.

En una sepultura real de Tebas, se encontró una aplicación de adhesivos aún estable actualmente. (2)

1500 - 1447 años antes de jesucristo.

Se ha encontrado un mural que muestra detalladamente la manipulación de la madera y se ha identificado la cola a partir del reinado de Thothmes II.

1365 años antes de Jesucristo

Un cofrecillo ó arca de cedro encontrado en la tumba de Tutankhamen muestra el uso amplio de la cola en su construcción, el uso de los adhesivos de caseína procede desde el tiempo de los faraones, los Egipcios usaron almidones y azúcares para unir las hojas de los papiros; usaban también la goma arábiga del árbol de acacia, huevo, goma, bálsamos y resinas de los árboles, los ataúdes de madera se decoraban con una mezcla de yeso y goma.

1300 años antes de Jesucristo.

Esculturas en Tebas, describen el engomado de delgadas piezas de chapeado en lo que parece ser un tablón de sicómoro, aún antes, en el palacio de Knosos en Creta, la cal mojada era la liga entre el yeso, el ocre de hierro y los pigmentos de cobre azul derretidos, que se usaban cuando pintaban las paredes, en esta época también se usó cola animal y de pescado.

1 - 100 años después de Jesucristo.

Se tienen noticias de que los Godos encolaban monedas a las cajas de madera de cedro, y usaron adhesivos fabricados con cal y clara de huevo.

(2) Dawidowky, F. Die Lein-und Gelatinefabr, Hartleben, Leipzig, 6ª edición.

También se hace uso de los adhesivos de silicato sódico. Según Plinio, los romanos calafateaban sus naves con madera de pino y cera de abeja, también al igual que los antiguos chinos, hacían argamasa para pájaros, un adhesivo sacado del muérdago, que untaban a las ramas para atraparlos, se conocían en los tiempos de Teófilo, gomas de pescado, cuernos de venado y queso para unir dos objetos de madera.

#### 1400 años después de Jesucristo.

Los pueblos nativos de Mesoamérica conocían desde antes de la llegada de los españoles diversos productos con propiedades adhesivas, aglutinantes ó mordientes como el Tzacuhtli, estos adhesivos se utilizaban para varios fines, la mayoría era de origen vegetal y se empleaban tal como se encontraban en la naturaleza ó después de modificaciones con procedimientos más o menos simples.

De los diversos usos de los adhesivos existe más información por el pueblo Nahuatl, de los pseudobulbos de ciertas orquideas que crecían y crecen en diversos lugares de Mesoamérica cuyo nombre indígena es Tzacuhtli que sería equivalente al vocablo español "engrudo", de esta planta -

Tzacuhtli se preparaba el pegamento que fray Alfonso de -  
Molina tradujo como "engrudo", en realidad no se trata de  
un verdadero engrudo ya que la goma del Tzacuhtli en si no  
contiene almidón, que es el elemento gracias al cual la -  
harina mezclada con cierta proporción de agua y a tempera-  
tura elevada, se convierte en una masa con propiedades -  
adhesivas.

El Tzacuhtli se prepara con agua fría, en este aspec-  
to también difiere del engrudo propiamente dicho, por --  
otra parte el médico Francisco Hernández quien por encargo  
de Felipe II vino a la Nueva España a estudiar la flora,  
fauna y minerales autóctonos, al ocuparse del Tzacuhtli lo  
describe como "gluten" ó sea cualquier sustancia pegajosa  
que puede servir para unir una cosa con otra, menciona que  
el "gluten" se preparaba con la raíz (ya sabemos que se -  
trata de un pseudobulbo) cortada y secada al sol, se muele  
y con el polvo se prepara este famoso "gluten".

Actualmente el Tzacuhtli la parte del mucílago aún se  
usa como pegamento en la ciudad de Villa Juárez Estado de  
Puebla, se emplea la "babilla" para pegar guitarras y vio-  
línas, en la Huasteca en las zonas indígenas todavía se -  
utiliza esta planta para pegar papel, se utilizó en el --  
México prehispanico en la fabricación de dulces de alfeñi-  
que.

1500 - 1700 años después de Jesucristo.

Los muebles ingleses de este periodo muestran el uso de los adhesivos principalmente colas.

1791

Se patenta el uso del caucho natural como adhesivo - (Peal, Johnson, Gran Bretaña).

1814

Se solicita en Estados Unidos una patente para el empleo de adhesivos procedentes de los huesos animales.

1823

El caucho natural comienza a ser empleado comercialmente como adhesivo.

1896

Se concede en Estados Unidos una patente sobre almidón adhesivo.

1903

Los carpinteros tenían que depender de la cola animal, producida a partir de pellejos y huesos de animales, se -

aplicaba la cola en caliente con brocha, la que iba endureciendo lentamente al enfriarse, lo que impedía planear una producción en masa, posteriormente se fueron encontrando - diversas modificaciones que mejoraban este tipo de adhesivos, como cuando F.G. Perbius aplicando una solución caústica ligera al almidón de tapioca, lo convertía en un líquido más ó menos estable, facilitando la producción económica de la madera terciada.

1910

Se emplean los silicatos solubles en los laminados de madera, una patente francesa sugiere el uso de las resinas fenolicas en forma de película como adhesivo.

1914

Se patenta el empleo de los adhesivos de fenol-formaldehído, por Backeland, siendo esta la primera resina totalmente sintética.

1917

Las colas de caseína comienzan a tener importancia - comercial en la construcción aeronáutica.

1919

Aparece la patente para el uso de los tejidos ó papel como portadores de los adhesivos fenólicos para su uso en forma de películas delgadas.

1920

Surge la primera patente sobre el empleo como adhesivo de los compuestos urea-formaldehído.

De 1920 a 1930

Se desarrollan los adhesivos de los ésteres de celulosa y de las resinas alquídicas.

1923

Se inicia el interés en los adhesivos de soya.

1926

Los adhesivos para contrachapados a base de soya comienzan a tener importancia comercial.

1927

Se usan cauchos ciclados como adhesivos y se introducen los adhesivos de cloropreno.

1928

Se fabrica la cola de película tégua con el encolado - en seco, las resinas artificiales encuentran su puesto en - la técnica del encolado.

1930

Se aplica en gran escala la resina de fenol-formal--- dehidro en la industria de la madera.

De 1930 a 1935

Se introducen las cintas adhesivas sensibles a la presión.

1937

Se introducen comercialmente los adhesivos urea-formal dehidro.

1938

Se patentan los adhesivos de melamina por (Köhler, - Menckel, Düsseldorf y Ciba, Basilea), también se patentaron los adhesivos de resorcinol-formaldehído-latex para - pegado del caucho en la fabricación de neumáticos por -- (Charchí, Dupont, Estados Unidos).

De 1938 a 1942

Se desarrollan comercialmente los adhesivos de resina de melamina.

De 1939 a 1944

Se desarrollan los adhesivos de caucho butadieno-estireno y butadieno-acrilonitrilo.

1940

Se desarrollan los adhesivos de caucho clorados y de clorhidratos de caucho.

De 1942 a 1945

Se desarrollan combinaciones adhesivas de caucho sintético y resina sintética para el pegado de metales.

1943

Se introduce comercialmente los adhesivos de resorcinol-formaldehído, aunque costosas estas resinas curan a temperatura ambiente, generando ligaduras a prueba de agua.

1944

Se introducen los adhesivos de furano y se desarrollan los de película de urea en Finlandia por (Marian).

1950

Se introduce al mercado los copolímeros de acetato de vinilo y etileno, esto marco un paso decisivo en el desarrollo de los adhesivos de fusión en caliente, a pesar de que actualmente se dispone de muchas otras resinas como elementos importantes para nuevas formulaciones; los copolímeros de etileno-acetato de vinilo fueron los primeros materiales a partir de los cuales se hicieron compuestos que a temperaturas de 135 a 200 °C, se volvieron lo suficientemente fluidos para aplicarse, además demostraron gran adherencia a la mayoría de las superficies dando juntas de gran fuerzas de cohesión, siendo resistentes a la degradación por acción del calor y el aire.

1952

Se desarrollan los elastómeros carboxilícos para su uso como adhesivos.

De 1955 a 1957

Se desarrollan e introducen comercialmente los adhesivos de cianocrilato por (Eastman), las soluciones de caucho, nitrocelulosa, en disolventes orgánicos empezaron a usarse en el siglo pasado, en el presente siglo se han descubierto resinas, elastómeros, derivados de celulosa y otros produc-

tos que han traído como consecuencia mayor número de aplicaciones de los adhesivos en la industria, que sin duda irán en aumento.

Para el empaquetado se han logrado grandes progresos con los adhesivos termooclusivos que se aplican en capas delgadas al papel, celofan, y otros. Algunos adhesivos que experimentan reacciones químicas y que son los más recientes, prometen reemplazar a las soldaduras, los remaches etc.; en la fabricación de muchos productos, los adhesivos que operan por presión, como los que se usan en cintas, actualmente facilitan muchas operaciones industriales.

Exceptuando la producción de los cementos de hule y piroxilina hechos hace 115 años, la tecnología de los adhesivos avanzó muy poco hasta el siglo XX, en estas últimas décadas se mejoraron los adhesivos naturales y un tropel de productos sintéticos se han vaciado de los laboratorios.

Actualmente, los adhesivos son componentes esenciales para las maderas terciadas, sobres, estampillas, automóviles, zapatos, cintas para pegar y sellar, muebles, cartones, productos sin textura y miles más; como dato curioso un aeroplano necesita más de 360 Kg. de adhesivos para ligar entrepaños, interiores de puertas, gabinetes de almacenamiento, bastidores para maletas, entrepaños para el piso,

divisiones y techos, interiores de la cabina. La línea de empaque automática depende de los adhesivos para poder tener una operación fácil y rápida.

Los adhesivos y selladores, que son esenciales para la construcción de cortinas de pared, están encontrando cada vez más usos en todas partes en la industria de la construcción, los cementos hidráulicos son aquellos que tienen la propiedad de fraguar y endurecerse bajo el agua en virtud de la acción de ésta con los componentes del cemento; este tipo de cementos se conocían en la antigüedad y aún se conservan en buen estado muchas construcciones hechas por los romanos con estos materiales.

Antiguamente estos cementos se componían de piedra caliza poco calcinada y mezclada en proporción de 25 a 75% con una toba volcánica, que se conocía con el nombre de puzolana, por razón de una de sus procedencias (Puzol, población próxima a Napoles).

En 1760, el ingeniero inglés John Smeaton hizo un estudio metódico encaminado a buscar la mejor composición del cemento hidráulico; encargado de la construcción del faro de Eddystone, en la costa de Cornwall, produjo cementos calcinando diversas piedras calizas, y contra la opinión que entonces prevalecía.

Smeaton halló que los mejores cementos hidráulicos eran los que se hacían calcinando roca blanda impura en lugar de la piedra dura pura que se prefería anteriormente. Además, observó que la calidad del cemento se podía medir por la relación con el contenido de arcilla de la piedra.

En la calcinación de piedra caliza se hallaban algunas veces terrones de material aglutinado en las partes que se sujetaban al calor más intenso. Por lo común se desechaban dichos terrones porque eran difíciles de moler; pero -- era inevitable que alguna vez ese material desechado atraje se la atención de algún químico curioso.

Entre los primeros químicos e ingenieros que participaron en la producción del nuevo cemento son de mencionar Higgins (1780), Bergman (1780), Parker (1796), John (1819) y Frost (1822). La primera patente en que se reconoció el valor de los terrones aglutinados fue concedida a Joseph - Aspdin en 1824. Se observó que cuando esa escoria dura o clínca se molía y se mezclaba con agua, producía un cemento hidráulico muy superior.

El mortero fraguado (el producto fraguado de cemento, arena y agua) que se producía con este cemento era semejante a la piedra natural extraída de las canteras de Portland, Inglaterra, lo que indujo a Aspdin a darle el nombre de cemento Portland.

Poco a poco este material fue alcanzando preponderancia sobre el cemento de poca calcinación por el espacio de tres cuartos de siglo más se continuó fabricando por métodos manuales y primitivos. Los primeros hornos para calcinar la piedra caliza eran pequeños, verticales y de funcionamiento intermitente. El primer horno giratorio fue construido en los Estados Unidos por la Keystone Company (convertida después en la Atlas Cement Company), en Coplay, Pensilvania, en 1889. Este nuevo horno revolucionó la industria del cemento, con lo cual la producción de cemento portland ha ido en constante aumento.

La industria de los adhesivos crece rápidamente, por ejemplo la cifra estimada de adhesivos consumidos en 1965 en Estados Unidos fue de 7 millones de libras, y en 1966 creció en un 15% y en 1967 otro 15%, para el futuro se espera tener adhesivos para resistir temperaturas de 800 a 1200 °F, y también para temperaturas bajas de (-400 °F. ).

## C A P I T U L O    I I

### CLASIFICACION DE LOS ADHESIVOS

Antes de entrar en el análisis de los diferentes tipos de adhesivos, es conveniente dar una definición de él:

Un adhesivo es, de acuerdo con el Diccionario de - Oxford, un material que "tiene la propiedad de adherir". Definición más amplia que la dada por ASTM: "una sustancia capaz de mantener unidos a materiales por unión superficial." Esta capacidad, sin embargo, no es una propiedad intrínseca de la sustancia; se desarrolla únicamente bajo ciertas condiciones mientras existe interacción con un sustrato.

En los últimos años se ha puesto de moda la expresión adhesivo estructural. Se introdujo inicialmente para describir a los adhesivos termoendurecibles con módulo de - elasticidad alto que se emplean en estructuras metálicas - bajo carga. El término "estructural" se refiere únicamente a la aplicación del adhesivo; no supone que tenga por sí mismo altas cualidades mecánicas. La resistencia conseguida depende de las propiedades mecánicas del sustrato y del tipo de cargas a que se sometan las partes unidas; - como es obvio, estas condiciones pueden ser muy diferentes

en las estructuras unidas en cada industria, por ejemplo, en el ramo de la aviación, de automóviles o de la construcción.

El sustantivo cola se empleaba inicialmente para referirse a la gelatina y a las colas animales; pero gradualmente ha ido empleándose como un sinónimo de adhesivo; con ciertos idiomas es fácil establecer su relación con gluten. El término "encolado" es de empleo casero; en muchas industrias se prefiere la expresión "unión por adhesivos".

Substrato, que se refiere al cuerpo sólido que actúa como soporte mecánico de las capas superficiales, por ejemplo, recubrimientos, películas o adhesivos.

Otras definiciones de adhesivos.- En sentido amplio, adhesivo es la sustancia capaz de unir o pegar dos superficies adhiriéndose con fuerza a cada una de ellas. Uno de los requisitos del enlace adhesivo es que tenga fortaleza interna, pues de lo contrario es ineficaz la unión. Por lo común, se aplican los adhesivos en forma de soluciones, emulsiones o geles blandos, pero se pueden aplicar también en forma de capas delgadas de sólidos que se vuelven líquidos con el calor, o de la formación de una unión adhesiva por la conversión de la capa adherente de una jalea semisólida o en una película dura que por supuesto debe tener fuerza de cohesión y adherirse firmemente a los materiales que se desee pegar.

La terminología de las sustancias que sirven para adherir es un tanto confusa, no hay uniformidad en el uso de los diversos términos para designar a los adhesivos de diferentes composiciones o funciones que en el comercio se llaman cementos, colas, pastas o engrudos, aglutinantes, plásticos, gomas, etc. Originalmente se dio el nombre de cemento (del latín caementum, pedazos que saltan cuando se labra la piedra, por contracción de caedimentum, de caedere, cortar) a la piedra molida o calcinada con que se preparaba la argamasa. Hoy el término designa mezclas adhesivas "cementos adhesivos", o más particularmente cementos de resinas, de caucho, dentales, etc. En este sentido la palabra cemento se aplica en general a soluciones de adhesivos en una base o vehículo. Se atribuye a los cementos la propiedad de fraguar o experimentar alteraciones químicas al ser aplicados pero en este aspecto el uso no es uniforme. Pueden definirse los adhesivos, distinguiéndolos de los cementos, diciendo que son sustancias o preparados de naturaleza gomosa o gelatinosa que se usan para pegar o adherir unas a otras las superficies de los cuerpos. Son generalmente materias que: 1) se reblandecen con el agua, como por ejemplo la goma arábiga, la ictiocola, la cola ordinaria etc. 2) se gelatinizan en el agua o en otro vehículo y se endurecen luego por evaporación del disolvente o por absorción del mismo por las superficies a que se aplican como por ejemplo, la cola líquida, la solución de

gelatina en ácido acético, la de caucho o la de gutapercha en benzol, etc. 3) se ablandan calentándolas y se solidifican nuevamente por enfriamiento, como por ejemplo, la cola marina, la goma laca, etc.

Las superficies de los cuerpos que se han de pegar han de estar completamente limpias y deben ponerse en contacto de inmediato de manera que se emplee la menor cantidad posible de adhesivo, en ciertos casos el contacto perfecto se asegura calentando la parte de los cuerpos que deben adherirse a una temperatura tal que el adhesivo no se solidifique hasta que la unión se haya realizado.

#### ADHERENCIA

El término "adherencia" posee varios significados:

1.- En fisicoquímica se llama adherencia a la fuerza de atracción entre una superficie sólida y una segunda fase. La segunda fase puede estar constituida por partículas individuales, moléculas, gotitas o polvo, o bien por una película continua que puede ser líquido o un sólido. La adherencia conduce a la sorción; si es sobre una superficie se trata de adsorción, si lo es dentro de una capa superficial - absorción. La individualidad de las partículas puede que se conserve o, por el contrario, puede formarse una pelcu-

la continua sólida o líquida. La adherencia puede deberse a fuerzas electrostáticas, a fuerzas de Van der Waals. El valor de las fuerzas adhesivas se obtiene de medidas en equilibrio de las energías de adsorción aplicando métodos termodinámicos.

2.- En la tecnología de los adhesivos, se llama adherencia únicamente a la interacción entre una superficie sólida y una segunda fase sólida o líquida.

El proceso técnico que supone producir adherencia entre dos sólidos se llama unión adhesiva.

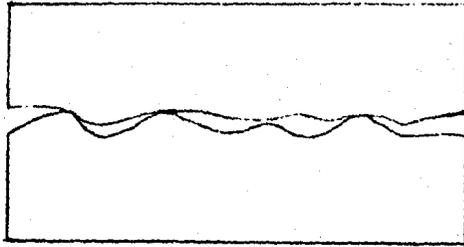
El sistema unido no estará necesariamente en equilibrio termodinámico; con mucha frecuencia el proceso de unión es irreversible. Por lo tanto, resulta que las interacciones superficiales no pueden separarse experimentalmente de las propiedades masivas del sistema. Se supone que la atracción sobre una capa molecular contribuye a la adherencia como en el punto 1; pero la intensidad de la adherencia sólo puede estimarse a partir de los resultados de ensayos destructivos.

3.- La adherencia magnética es un proceso reversible de importancia práctica, la atracción se debe en este caso a las fuerzas debidas a campos de los sólidos y no a interacciones superficiales.

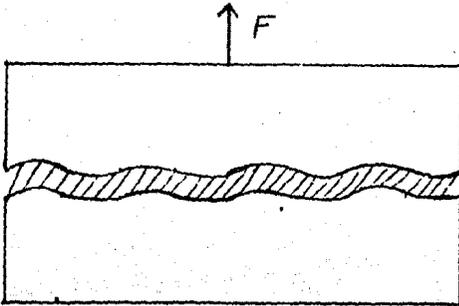
4.- En el lenguaje de la ingeniería de ferrocarriles, el contacto entre el riel y la rueda con fricción por roda dura se describe como "adherencia". Las adherencias inten sas dependen de las propiedades masivas dinámicas del sistema, mientras que una adherencia débil se debe a la presencia de una película de lubricación en la interfase.

#### MECANISMOS DE ADHERENCIA

Observada con gran aumento, la superficie de los sólidos planos es rugosa. Resulta así que el área de contacto real entre dos superficies planas supone solamente una pequeña fracción, aproximadamente un 1% del área real (fig. 1 a).



a



b

FIGURA 1

Aspecto esquemático de superficies aparentemente planas que hacen contacto únicamente en algunas asperesas a, pero resisten una fuerza de tracción cuando todos los huecos están rellenos con un líquido "adhesivo" b.

Si se rellenan completamente con un líquido humectante los huecos que quedan entre dos placas pulidas, el líquido mantendrá las placas unidas frente a la fuerza de tracción  $F$ ; la intensidad de estas fuerzas viscosas es algo que puede predecirse. La relación que existe entre la adherencia aparente o reversible y las fuerzas moleculares se puede obtener mediante ensayos. Estrechamente ligado está el efecto combinado de las fuerzas superficiales y viscosas observadas cuando un líquido avanza a través de un capilar estrecho. Una vez que el adhesivo se ha transformado en un sólido, sea por un proceso de endurecimiento irreversible de tipo químico o por un proceso físico reversible, este sencillo modelo (fig. 1 b) deja de ser válido. No existen aún medios adecuados para comprobar la existencia de un contacto perfecto, a escala molecular, entre un adhesivo sólido y un substrato. Cuando se estudian los mecanismos de unión es preciso enfrentarse con el estudio de dos procesos que no pueden representarse por un modelo físico único:

- a) La formación de la unión adhesiva.
- b) La rotura de la unión adhesiva.

Es cierto que existen métodos de ensayo no destructivos basados en la transmisión del sonido que permiten realizar el control cualitativo de las áreas unidas, pero

es preciso establecer una calibración basada en métodos destructivos y, por consiguiente, aquéllos están basados en una escala arbitraria. La carencia de herramientas analíticas apropiadas para estimar la perfección de la primera fase, el proceso de unión, relega las teorías sobre el mecanismo de la adherencia, en los sistemas tecnológicos complejos, a un lugar modesto.

El estado actual puede dividirse en las cinco categorías siguientes, que implican una generalización creciente.

1.- Según la teoría de la adherencia química, se admite la formación de enlaces primarios específicos en la interfase. Estos enlaces incrementan la resistencia mecánica del área unida. Por supuesto puede darse el caso de que se produzcan cambios químicos en la interfase; pero este hecho en sí mismo no prueba que haya ninguna contribución positiva a la resistencia mecánica. Si se admite que el enlace de hidrógeno es un efecto de tipo químico, podría considerarse como un ejemplo. De otro modo la prueba es circunstancial, al menos que se hayan realizado experimentos adecuados y definitivos. Parece ser que las observaciones realizadas sobre la adherencia de los esmaltes a los metales están de acuerdo con la teoría química.

Sin embargo, los cambios químicos conducen más a una compatibilidad mejorada de las capas en contacto que a una -- unión química específica.

2.- La unión a escala microscópica de las superficies adherentes es un factor esencial que se expresa como adherencia mecánica. En la adherencia del caucho a los textiles la interpretación juega este papel, otro ejemplo es el encolado del papel y la cartulina en función de la adherencia mecánica. Algunos de los experimentos de unión de la madera implican también una significativa influencia de la interpretación. Pero la hipótesis de interpretación ha sido abandonada excepto en estos casos específicos.

3.- Derjaguin y sus colegas han mostrado la evidencia de la contribución de las fuerzas electrostáticas a la intensidad de unión, aquí solo vamos a establecer que la diferencia entre enlaces mecánicamente fuertes y débiles no puede relacionarse con las cargas electrostáticas observadas durante la rotura.

4.- De acuerdo con la teoría de la difusión sobre la adherencia propuesta por Voyutskii y sus colaboradores, la intensidad del enlace viene determinada (en los polímeros) por la difusión a través de la interfase, Este modelo es

válido para un limitado campo de compuestos y condiciones experimentales.

5.- Un concepto general, que es de amplia aplicación, puede llamarse a la teoría de la deformación mecánica. La energía de fractura suministrada a las partes unidas se consume principalmente en la deformación plástica y/o visco-elástica del adhesivo solidificado y de los substratos. La rotura es preponderantemente cohesiva, tanto en la capa adhesiva como en los substratos. La fractura limpia en la interfase, fractura adhesiva, es, de hecho un caso raro.

De aquí se infiere que la unión en la intercara se debe, a escala molecular, a fuerzas secundarias. Sin embargo, esta afirmación precisa ser comprobada. Las fuerzas de Van der Waals que existen siempre, son, a veces, las únicas fuerzas que existen en muchas interfases de polímeros. Sin embargo, en el caso de las superficies de los sólidos metálicos e inorgánicos pueden actuar fuerzas secundarias diferentes y más enérgicas. Los casos en que este tipo de fuerzas supone una contribución adicional a la intensidad de la unión interfacial, deben comprobarse por medio de experimentos adecuados al objeto. En la soldadura la unión adhesivo metálico a metal es por supuesto metálica y, por tanto, una unión primaria.

La adherencia entre dos partes de un metal se llama "autoadherencia" y la efectuada entre dos materiales diferentes "heteroadherencia". Los experimentos sobre la autoadherencia suministran la mejor pista sobre la naturaleza de los mecanismos de adherencia. La autoadherencia de ciertos cauchos es un proceso irreversible y mecánicamente perfecto. Los procesos de autoadherencia de ciertas estructuras laminares pueden ser reversibles y perfectos, dependiendo de las condiciones ambientales. Por último, la autoadherencia de muchos metales es irreversible, aunque imperfecta. La perfección en todos estos casos se mide en función de la resistencia a la fractura mecánica. Una vez que las propiedades mecánicas de la zona de unión se han hecho idénticas a las del material base, puede decirse que ha desaparecido la interfase en la autoadherencia.

La fractura se produce en la masa del material ; -  
fractura cohesiva, en lugar de hacerlo en la interfase -  
original; fractura adhesiva.

Sin embargo, una interfase mecánicamente perfecta -  
puede reconocerse como tal recurriendo a métodos no des-  
tructivos, por ejemplo, a métodos ópticos.

En los cristales orgánicos es fácil reparar una zona rota o agrietada por recocido; sin embargo, aunque mecánicamente "perfecta", el borde original es visible al micrósc:

copio con dispositivo de interferencia.

### CLASIFICACION DE ADHESIVOS

Un agrupamiento más lógico, aunque no práctico, sería hacerlo de acuerdo con las propiedades reológicas: compuestos termoplásticos, termoendurecibles y elastómeros.

Otra clasificación de tipo reológico podría basarse en las características de elaboración; adhesivos líquidos, pastosos o sólidos.

Los adhesivos se pueden clasificar de muy diversas maneras :

- 1.- Por el modo de aplicarlos y por su fraguado.
- 2.- Por su composición química
- 3.- Por su costo y aprovechabilidad con diferentes adherentes y productos finales.

Hablaremos brevemente de cada posibilidad

- I.- Por su aplicación y fraguado

Los adhesivos deben aplicarse al sustrato en forma líquida, de tal forma que cubran totalmente la superficie que se vaya a unir.

Consecuentemente para este propósito el adhesivo no

debe tener una viscosidad alta.

El adhesivo para desarrollar una fuerza de cohesión alta debe fraguar es decir solidificarse.

La transición de líquido a sólido puede llevarse a cabo de la siguiente manera.

1.- Enfriado de un fundido en caliente; por su naturaleza los termo plásticos se suavizan y funden en caliente, volviéndose nuevamente duros al enfriarse.

El calentamiento debe producir una fluidez alta con el objeto de lograr una cobertura uniforme en la superficie a la que se aplicó.

Ejemplos de este tipo son el celofán para el empaque de alimentos recubierto con una delgada capa de nitrocelulosa, el cual se sella mediante la aplicación de calor.

2.- Por liberación del solvente.

Las soluciones y los latex contienen las composiciones de adhesivo junto con la mezcla de agua o solventes orgánicos.

El propósito de estos disolventes es abatir la viscosidad de tal forma que cuando se aplique el adhesivo, - moje uniformemente la superficie afectada.

Una vez que se logra esto, deberán de ser removidos.

En ocasiones cuando el sustrato es poroso permite el paso del solvente a través de él, y de esta forma se elimina.

Cuando se trata de sustratos impermeables es necesario evaporar en alguna forma el solvente de tal modo que solo puede el adhesivo que formará la unión.

Los adhesivos base agua modernamente constan de una emulsión polímero de acetato de vinilo estabilizada, e incrementando su adhesividad con alcohol polivinílico.

Los componentes de acetato de polivinilo forman la espina dorsal del adhesivo mientras que el grado de adhesividad se produce añadiendo emulsiones de resinas de bajo punto de fusión y politerpénicas.

Estos adhesivos son de un costo relativamente bajo, son inflamables y no tóxicos.

Sin embargo, tienen poca resistencia al agua, poca adhesión y son lentos para secar.

Los adhesivos orgánicos, solubles en agua más importantes son los almidones y destrinas, colas de proteína y alcohol polivinílico, así como los latex, en los que el polímero está suspendido en una matriz acuosa.

Los adhesivos base solvente, incluyen al común cemento de contacto hecho con neopreno y otros muchos que se emplean en la fabricación de laminados.

La gran mayoría de ellos son a base de elastómeros con neopreno, a los que se agregan resinas de bajo peso molecular como coadyudantes al poder adhesivo y todo esto disuelto en solventes aromáticos.

Entre las ventajas de este tipo de cementos podemos referir las siguientes :

La rapidez de secado que se puede controlar con el empleo de solventes de volatilidad conocida.

La unión desarrollada rápidamente con resistencia y fuerza.

Su aplicación se efectúa con aditamentos sencillos como brocha, rodillo, spray, etc., y son aptos para mojar superficies polares y no polares.

Como desventajas, apuntamos que son inflamables y tóxicos; por lo que resulta necesario el empleo de equipo de seguridad adicional, consistente en extractores, conexiones eléctricas que eviten el riesgo de producir o propiciar incendio.

3.- Polimerización en el sitio mismo de la aplicación siendo este grupo de agentes ligadores el que mejor desarrollo técnico ha tenido en los últimos años.

La ventaja de estos adhesivos sobre los que tienen solvente, es la fuerza que se puede desarrollar en la línea

de engomado, después de que se han juntado los dos adherentes.

Obviamente al eliminarse el solvente el método de aplicación se vuelve más eficiente, a un menor costo y resultando una unión más fuerte.

En este grupo están los adhesivos a base de resinas poliéster, epoxy, uretanos.

Los cuales cuando se ponen en contacto junto con las superficies que han de adherirse las cuales han sido impregnadas con ellos, en ese momento se efectúa la polimerización y se forma la liga o unión estable.

II.- Es también importante la clasificación que se puede hacer de los diferentes adhesivos en base a su composición química.

Podrán ser entonces, orgánicos e inorgánicos, ó bien una mezcla híbrida de ambos.

A continuación resumimos la clasificación de los adhesivos en la siguiente tabla:

TABLA I.- Clasificación de los adhesivos según la naturaleza de los principales componentes.

1.- Materias naturales

- a) Almidón, dextrinas, hule natural, goma laca y gomas vegetales.
- b) Proteínas (de origen vegetal o animal)
  - 1) Mamíferos (cueros, tendones, huesos)
  - 2) Peces (pieles)
  - 3) Sangre (sangre entera o albúmina)
  - 4) Caseína
  - 5) Harina de soya (también harina de cacahuete y otras proteínas vegetales)
- c) Otras materias
  - 1) Asfalto
  - 2) Goma laca
  - 3) Caucho natural (o caucho regenerado)
  - 4) Silicato de sodio, oxiclорuro de magnesio y otras sustancias inorgánicas.

2.- Materias sintéticas

- a) Resinas termoplásticas (ésteres y éteres de celulosa, ésteres alquídicos y acrílicos, poliamidas, poliestireno, cauchos sintéticos, alcohol polivinílico y otros compuestos polivinílicos).

b) Resinas termoestables (de urea, melamina, fenol, resorcínol, furano, epoxy, poliésteres no saturados).

CLASIFICACION Y DESCRIPCION DE ADHESIVOS

TABLA 2 LISTA GENERAL

DESCRIPCION							
Lista para usarse							
Clase	Tipo	Como se provee	Color	Consistencia o Espesor de la película	% no volátil	Fraguado o Temp. curado	OBSERVACIONES
Acrílico	1	Dispersión acuosa	Blanco lechoso	Acuoso	40-55	T.C.*	
	2	Ester(es) en solución aromático o clorinado	Claro	Jarabe delgado	25-40	T.C.	
	1	Clanoacrilatos de alquilo	Claro	Acuoso	Aprox. 100	T.C.	
	4	Diéster de ácido acrílico	(Véase Observaciones)	Acuoso a jarabe muy delgado	Aprox. 100	T.C.-250°F	Color codificado por grado de fuerza
	5	3-partes (a) Polímero en monómero MMA más ácido peróxido (b) Catalizador de peróxido (c) Promotor	Observaciones Claro	Jarabe medio	Aprox. 100	T.C.	Las partes (a) y (b) pueden mezclarse y tenerse sobre refrigeración por varios días antes de agregar la parte (c)

Alquilo	1 Solución clara	Claro a paja clara (Véase	Jarabe delgado Jarabe delgado a medio	45-55	T.C.	
	2 Solución pigmentada	Observaciones)		40-80	T.C.	El color depende de la pigmentación
Celulósico	1 Solución de nitrocelulosa	Claro a ámbar	Jarabe delgado a medio	18-25	T.C.	May inflamable
	2 Solución de acetato de celulosa	Claro a ámbar	Jarabe delgado a medio	20-35	T.C.	
Epoxy	Véase Tabla 3					
Inorgánico	1 Silicato de sodio	Grís metálico	Jarabe pasado a pasta pesada	65-70	T.C.-250°F	
Miscelánea	1 Animal (incluyendo al pescado)	Carola	Jarabe delgado	25-32	T.C.	
	2 Caseína (incluyendo soya y albumen)	Casi blanco a carola	Jarabe delgado	35-40	T.C.	
	3 Solución de Goumarona-Indeno	Carola a negro - café	Jarabe pasado a pasta pesada	75-90	T.C.	
	4 Solución de goma laca		Jarabe delgado	40-60	T.C.	
	5 Estique de goma laca de fusión - en caliente	Café, Negro	Forma de estique	100	250°F	

\*T.C. = temperatura del cuarto.  
 †MMA = metil metacrilato.

Neopreno*	1 Solución	Canela a café	Jarabe delgado a pasta - suave	20-53	T.C. 275°F	Generalmente corrosivo al cobre
	2 Solución-Unión de contacto	Canela a café	Jarabe delgado a medio	18-36	T.C. -200°F	
	3 Película con soporte-activada con solvente	Canela	0.005-0.040 pig	100	T.C.	
	4 Película con soporte-activada con calor	Canela	0.015-0.030 pig	100	250-350°F	
Nitrilo*	1 Solución	Canela a café oscuro	Jarabe delgado a medio	20-37	T.C. -325°F	El efecto en el cobre varía
	2 Dispersión acuosa	Canela	Jarabe delgado a pasta delgada	38-60	T.C.	
	3 Película con soporte-activada con solvente	Canela a café	0.015-0.030 pig	100	T.C.	
	4 Película con soporte-activada con calor	Canela a café	0.015-0.030 pig	100	200-350°F	
	5 Película libre-activada con solvente	Canela a café	0.002-0.008 pig	100	T.C.	
	6 Película libre-activada con calor	Canela a café	0.002-0.008 pig	100	200-350°F	

Nitrilo-	1 Solución	Ambar a negro	Jaraba delga	16.35	280-415°F	
Fenólico †	2 Película libre	Canala a negro	de medio 0.002-0.035 plg	100	280-425°F	
	3 Película con soporte	Canala a café	0.010-0.020 plg	100	280-425°F	
	4 Película compuesta ‡	(Véase Observaciones)	0.013-0.016 plg	100	350°F	Canala en el lado nitrilo-fenólico; casi blanco en el epoxy

\* Normalmente termoplástica; generalmente modificada con fenólico o con otra resina sintética.

† Composición termofija o termofraguada.

‡ Película soportada de dos lados para unido en sandwich; el nitrilo-fenólico hacia la cara, la epoxy hacia el corazón del panel.

TABLA 2 LISTA GENERAL (continúa)

Descripción							
Lista para usarse							
Clase	Tipo	Cómo se provee	Color	Consistencia o espesor de la película	% de no volátiles	Cura o temp. de curado	OBSERVACIONES
Fenólico (Véase también Resorcínol)	1	Solución	Café oscuro, Canala, o metálico	Jarabe pesado a pasta dura	75-95	240-325°F	
Polibutadieno	1	Solución *	Casi blanco	Semigel a T.C. †	5-10	285-310°F	
Políéster	1	Sin saturar; desnaturalizado con estireno †	Paja clara	Jarabe delgado	100	T.C., -250°F	
	2	Copolímero teraftalato-resina	Claro	Jarabe mediano	15-30	200-350°F**	
	3	Copolímero teraftalato-película	Clara a teñida	0.00025	100	325-350°F	
Polisobutileno	1	Solución	Translucido	Jarabe mediano	25-35	T.C.	
Polisulfuros ††	1	Cura con bicárido de plomo	Canala, negro, metálico, etc.	Pasta	Aprox. 100	T.C.	
	2	Cura con cromato		Pasta	Aprox. 100	T.C.	

Regenera- do	1 Solución	Café rojizo a negro	Jarabe delga- do a pasta - suave	38-78	T.C.	
Resorci- nol	1 Dispersión acuosa	Café rojizo	Jarabe delga- do	54-72	T.C., -210°F	
SBR**	1 Dispersión acuosa o con solvente	Crema clara	Jarabe medio o pasta suave	38-58	T.C.	
	2 Solución	Crema oscura o negro	Jarabe delga- do a pasta - dura	50-60	T.C.	
	3 Polisobutileno - modificado-solución	Casi blanco, trans- lúcido	Jarabe delga- do	31-37	T.C.	
	4 Película sensitiva a la presión	Clara	0.001 plg	100	T.C.	
Silicona	1 Sensitiva a la pre- sión-solución	Paja clara	Jarabe medio	40	160-210°F*	
	2 1-parte, sin solven- te	(Véase Observaciones)	Masilla dura	100	225-250°F*	Color varía (blanco a colo- res)
	3 1-parte, solución	(Véase Observaciones)	Pasta suave	Aprox. 35	225-250°F*	Color varía (blanco a colo- res)
	4 2-parte, solución	Clara a paja clara	Jarabe delga- do	75	T.C.	
	5 1-parte, sin solven- te	Bianca	Pasta	100	T.C.	

\* Para composición véase a: Peters and Lodgeood. Rubber World 138, 419-423 (1958)

† Delgados a jarabe a aproximadamente 150°F

‡ Requiere catalizador de peróxido

• Se requiere promotor para la cura a la temperatura del cuarto.

\*\* Varía con el grado.

†† Sin solvente, 2-partes

‡‡ Incluyendo resorcinol-fenólico

•• 2-partes; requiere catalizador de formaldehído.

Solvente		Véase Tabla 4				
Urea	1 Dispersión acuosa ↑	Blanca lechosa	Jarabe medio	60-72	T.C. -250°F	
	2 Polvo seco ↓	Casi blanco a ceniza	Jarabe medio	60-72	T.C.	
Vinilo	Acetato de polivinilo	Blanca lechosa	Jarabe delgado	32-59	T.C.	
	1 Emulsión, 1-parte					
	2 Emulsión, 2-partes	Casi blanco	Jarabe delgado	32-59	T.C.	
	3 Solución	Faja	Jarabe medio	12-25	T.C.	
	4 Cloruro de pulvinilo-solución	Faja clara	Jarabe delgado	4-10	T.C.	
Vinilo-Fenólico	1 Solución	Amber	Jarabe de medio a pesado	20-38	300-350°F	El color natural es ámbar pero normalmente el manufacturero le agrega tinturas.
	2 Película libre-curada al calor	(Véase Observaciones)	0.001-0.002 pig	100	300-350°F	
	3 Película libre-activada con solvente	(Véase Observaciones)	0.001-0.002 pig	100	T.C. a	
	4 Película con soporte	Amber	0.013-0.030 pig	100	300-350°F	

\* Más oscura

↓ Catalizador incorporado; se requiere agua.

↑ Se requiere catalizador.

⊗ Normalmente postcalentado a 125-150°F para eliminar el solvente.

\*\* Mile estireno-butadieno.

ff Sobre soporte removible.

TABLA 3 ADHESIVOS EPOXY

Compuestos		
Modificador*	Carga †	Agente de curado
Tipo Constituyente	Tipo Constituyente	Tipo Constituyente
1 Ninguno	A Ninguno	a Principalmente poliamina o producto de adición de amina ††
2 Acetato de polivinilo	B Mineral-Extendedor	b Hexametilenotetramina
3 Resina fenólica	C Mineral-Tixotrópico	c Amina terciaria
4 Polímero líquido de - polisulfuro	D Metal, polvo o escama-no conductor	d Sal de amina terciaria
	E Metal-Escama de plata**	e Principalmente amina aro mática
	F Fibra de vidrio	f Amida, cadena corta
		g Poliamida
		h Anhídrido

Descripción general		Observaciones
Color	Claro o café oscuro, o pigmentado	Todas las características varían ampliamente de acuerdo con las combinaciones de los componentes usados.
Consistencia a espesor de la película	De jarabe suave a sólido, o película con soporte	
% de no volátiles	Aprox. 100; puede ser diluido con solventes para aplicaciones específicas.	

Fraguado o  
Tem. de curado T.C.-400°F

Nota 1: Para simplicidad, las recomendaciones de las epoxias están basadas en el uso de los polímeros de epiclohidrina y bisfenol A.

Nota 2: Aunque básicamente no conductivas, las epoxias para uso eléctrico se deben de probar para la corrosión al cobre y para sus propiedades eléctricas.

\* También se pueden emplear otros modificadores (por ejemplo), hule nitrilo, derivados del aceite de anacardo, resinas siliconas, etc. Las resinas de poliamida están listadas como agentes de curado ya que ellas también efectúan una cura.

† También se pueden usar pigmentos de color.

‡ También se pueden emplear combinaciones de agentes de curado p. ej., (a) con (g), (c) con (h), etc.

§ Corrosivo al cobre.

¶ Olor pernicioso hasta que está totalmente curado.

\*\* Normalmente requiere 25% de concentración del volumen de pigmento para la conductividad dc.

†† Incluyendo productos de adición de la cianoetilación de las poliamidas secundarias alifáticas.

TABLA 4 ADHESIVOS SOLVENTES

Tipo*	Composición †	Tipo*	Composición †
1	Acetona	13	Cloruro de metileno
2	Acetona-30; acetato de butilo-50; acetato de metilo "Cellosolve"-30	14	Cloruro de metileno-60; monómero de metacrilato de metilo-40
3	Acetato-90; lactato de etilo-10	15	Igual que el 14 pero la proporción cambiada a 50:50
4	Acetona-80; acetato de metoxietilo-20		
5	Acetona-70; acetato de metilo "Cellosolve"-30	16	Metiletil cetona
		17	Metiletil cetona-50; tolueno-50
6	Acetato de n-butilo-38; monómero de metacrilato de metilo-62	18	Metil isobutil cetona
7	Ciclohexanona-20; tetrahidrofurano-80	19	Metil isobutil cetona-75; xileno-25
8	Acetato de etilo	20	Monómero de metacrilato de metilo
9	Alcohol etílico-10; tolueno-90	21	Percloroetileno (tetracloroetileno)
10	Bicloruro de etileno	22	Tetracloroetano
		23	Tolueno
11	Bicloruro de etileno-50; cloruro de metileno-50	24	Tricloroetano (1, 1, 2)
12	Fluoroalcohol (C3)	25	Tricloroetileno

\* B siguiendo el número de tipo de la Parte II, Aplicaciones, indica darle cuerpo al solvente con el polímero que se está uniendo (aproximadamente de 2 a 25% de sólidos).

† Las composiciones están en partes por peso; las proporciones se pueden variar.

C A P I T U L O    I I I

PROPIEDADES DE ADHESIVOS

Naturaleza química y física de los adhesivos vegetales.

El vasto empleo de los polisacáridos y sus derivados como adhesivos, se basa principalmente en sus propiedades químicas y físicas únicas.

Los polisacáridos son polímeros de azúcares simples que tienen el grupo hidroxilo como principal grupo funcional.

El grupo hidroxilo significa que éstos son de naturaleza hidrófila, y, por lo tanto, pueden combinarse con el agua para formar pastas de varias viscosidades.

La naturaleza química de los polisacáridos es la causa de las propiedades físicas que los hacen tan útiles.

La adhesividad de estas moléculas hidrófilas se debe, casi exclusivamente, a los enlaces de hidrógeno, lo cual no es tanto función de la resistencia de la unión, sino que más bien se debe al gran número de uniones hidrógeno formadas cuando se unen dos superficies.

La mayoría de las uniones formadas por polisacáridos están hidratadas, a menos que haya habido un excesivo calor durante la formación de dichas uniones.

Los polisacáridos tienen particular interés en la formación de uniones que requieran un cierto grado de elasticidad o deslizamiento durante la formación de las uniones.

Se supone que la formación de uniones es un proceso químico.

Las fuerzas que hay que considerar son electrostáticas, covalentes, metálicas, secundarias y de Van der Waals.

Para hacer que un polisacárido se una a una superficie ha de haber afinidad molecular y humectación de ambas superficies por el adhesivo.

Una vez que se ha formado la unión, se consideran las tensiones internas.

Estas son: solidificación durante la formación de la unión, variaciones en la composición de adhesivo y sustrato, cambios en la estructura química y variaciones en la temperatura después de formarse la unión.

Estas son, a su vez, referidas al flujo plástico, elasticidad, topografía de la superficie, diseño de la junta y espesor de la capa, entre otros factores.

Ciertas uniones pueden ser, en gran parte, de tipo mecánico, tales como adherencia a una superficie porosa.

Aquí la atracción molecular no es necesariamente esencial,

La importancia del enlace de hidrógeno puede comprenderse considerando la atracción del almidón por una lámina de celulosa.

Aunque ambos polisacáridos se consideran no iónicos, tienen una carga eléctrica negativa debida a los electrones de los átomos de oxígeno de las moléculas.

Podría esperarse que se repelieran entre sí por las fuerzas de Coulomb; sin embargo, presentan un alto grado de adherencia debido a los enlaces de hidrógeno.

Los adhesivos vegetales se suministran, por lo general, en forma seca al usuario, quien los disuelve en agua - junto con otros aditamentos y componentes de su mezcla adhesiva.

Las gomas naturales y sus derivados son casi todos - solubles en agua fría, como lo son muchas dextrinas y almidones pregelificados.

El almidón en forma granular es insoluble en agua - fría y, como tal, puede ser bombeado y tratado con reactivos químicos, que no le hagan perder su forma granular.

No hay material alguno que se comporte en agua como el almidón.

Las distintas formas granulares de los diversos almidones son características de su procedencia y su origen - puede determinarse al microscopio.

Cuando se calientan en agua los gránulos de almidón experimentan tres cambios físicos diferentes.

1.- Al principio toman de forma reversible una cantidad de agua que pueden perder completamente si la temperatura no es demasiado alta y si los gránulos no se mantienen a esa temperatura demasiado tiempo.

Este imperceptible hinchamiento puede observarse en la velocidad de filtración de las suspensiones de almidón.

2.- La segunda etapa es un rápido hinchamiento que tiene lugar en un estrecho intervalo de temperatura, dentro del cual el agua es embebida de forma irreversible por el gránulo.

3.- Finalmente, revientan las bolsas de agua en el caso del almidón de trigo y de maíz y del almidón de papa.

La adhesividad es máxima después de la última etapa.  
Almidón.

El más importante de los Poliholósidos resultantes de la síntesis clorofiliana es el almidón y constituye el material de reserva de las plantas.

Se presenta bajo la forma de granos redondeados de dimensiones variables y de estructura estratificada.

Los granos de almidón están integrados de dos sustancias, una que constituye la parte externa del grano y que recibe el nombre "Amilopectina", es insoluble en el agua, se gelatiniza al ser hervida y provoca la formación de un gel que es el engrudo de almidón.

Con el yodo se colorea en violeta, contiene pequeñas cantidades de fósforo, que se ponen de manifiesto cuando se calienta esta sustancia en presencia de ácidos.

La otra sustancia constituye la parte interna del grano y recibe el nombre de "Amilosa" que se presenta en forma de un polvo blanco, soluble en el agua caliente; con la solución de yodo produce una coloración azul, no contiene fósforo.

El peso molecular de los almidones es sumamente elevado y así tenemos cifras de 2000, 77000, 170 000 y 200 000.

Productos de transformación.

El almidón calentado a 150°C se transforma en productos muy solubles en el agua y que se conocen con el nombre de Dextrinas.

Las eritrodextrinas dan coloración rosa con el yodo y las acrodextrinas no dan coloración alguna.

Sus soluciones son dextrógiras.

Se presentan en forma de polvo blanco amarillento.

Las dextrinas no se encuentran libres en la naturaleza y se consideran como productos de depolimerización.

Los granos de almidón de las distintas plantas tienen formas características que permiten distinguirlos y de esta manera con ayuda del microscopio se puede fijar el origen del almidón.

Cuando se calienta el almidón de una manera conveniente, alrededor de 200°C. se convierte en dextrina.

La dextrina es una sustancia amarillenta sólida, parecida a la goma arábiga, de sabor un poco dulce, es soluble en el agua y se usa como adhesivo.

La dextrina se encuentra en la costra del pan, debido a su formación durante la cocción.

#### Pentosas.

Se designan con este nombre los Polisacáridos que por desdoblamiento hidrolítico producen pentosas.

Se encuentran normalmente en la naturaleza en los órganos de ciertos vegetales, constituyendo principalmente gomas y mucílagos.

Son levógiros a diferencia de los almidones que son dextrógiros y no reductoras.

Las gomas y mucílagos vegetales son mezclas de pentosas y otros glúcidos; se encuentran generalmente en estado de combinación con el potasio, con el calcio o con el magnesio.

#### Gomas.

##### Gomas arábiga.

Procede de las exudaciones de diferentes especies tropicales de acacias y mimosas, principalmente de la acacia Senegal.

Se presenta en masas amorfas de aspecto vítreo y fractura concoidea.

Es soluble en el agua, insoluble en el alcohol, glicerina y éter; su peso específico es de 1.48.

Por hidrólisis provocada por los ácidos diluidos se obtiene principalmente arabinosa.

La goma arábiga se emplea como pegamento y como emulsionante.

Goma de tragacanto.

Es producto de las exudaciones de algunas especies de astrágalas, en contacto con el agua se hincha, dando un líquido mucilaginoso.

Por hidrólisis provocada por los ácidos diluidos se obtienen grandes cantidades de Pentosas.

Mucilagos vegetales.

También conocidos con el nombre de jaleas.

Son sustancias que están poco caracterizadas, se encuentran en numerosas plantas y tienen la propiedad de que con el agua se hinchan produciendo líquidos mucilaginosos.

Entre los mucilagos importantes por sus aplicaciones mencionaremos el carragaheen que es el mucílago de algas del género Chondrus.

La Gelosa obtenida de las algas de los géneros Gelidium y el Agar-agar o jalea vegetal, mucílago que se ob---

tiene de diversas algas de estos mismos géneros, empleado con frecuencia para los cultivos bacteriológicos.

Hexosanas.

$(C_6H_{10}O_5)_n$ ; son polímeros de una hexosa, los miembros más importantes de este grupo son las Glucosanas o polímeros de la Glucosa, entre los cuales se cuenta la Celulosa, el almidón y el Glucógeno.

Celulosa.

Se encuentra en gran abundancia en el reino vegetal como sustancia de sostén formando la parte principal de la membrana celular.

Se puede considerar como producto de la condensación de moléculas de Celobiosa.

Su fórmula condensada es  $(C_5H_{10}O_6)_n$ .

La celulosa pura, es una masa blanca amorfa, de densidad 1.4; insoluble en los disolventes ordinarios, soluble en una solución amoniacal de Óxido de cobre (reactivo de Schweitzer).

Se presenta relativamente pura en el algodón y en la médula de saúco.

En la madera y en la corteza de los árboles se presenta asociada principalmente a Pentosanas, esta forma de celulosa se llama Hemicelulosa.

En el reino animal sólo ha sido posible encontrar celulosa en los Tunicados y esta celulosa recibe el nombre

de "Tunicina" idéntica a la celulosa vegetal.

Contienen carbono, hidrógeno y oxígeno en las relaciones generales que se presentan en los almidones y los azúcares, juntamente con calcio, magnesio, potasio y a veces otros metales, combinados en la molécula.

Parece que las gomas se presentan naturalmente como sales de ácidos orgánicos complejos resultantes de la unión de diversos azúcares con ácidos hexurónicos (ácidos aldehídicos hidroxilados), como el ácido glucurónico,  $\text{CHO (CHOH)}_4 \text{COOH}$ .

El grupo aldehído del ácido urónico está probablemente unido por enlace glicosídico a un grupo hidroxilo de una de las moléculas de azúcar.

En general, hay dos azúcares, pero a veces se encuentran en una goma cinco o más.

Como las gomas, los mucílagos contienen polisacáridos, pero no todos contienen ácidos urónicos.

Aunque se han acumulado suficientes pruebas experimentales para deducir las principales características estructurales de las gomas y los mucílagos vegetales, será necesario hacer otras muchas investigaciones antes de que pueda asignarse una estructura única a cualquier goma o mucílagos.

Estudios Físicos y Químicos del Tzácuhtli.

Lenz equipara el tzácutli con la goma arábiga y con la de cerezo.

Dice que "posiblemente se trata de una mezcla de polisacáridos complejos como la pectina y los pentosanos".

Este investigador trato a los pseudo bulbos, después de cortarlos, con agua caliente hasta que se disolvió toda la goma.

"Se evaporó el filtrado a sequedad, obteniéndose un parecido con la goma laca".

La goma de tzácutli es poco soluble en agua fría y muy soluble en agua caliente; no es soluble en alcohol.

De acuerdo con el análisis practicado por Lenz, no contiene almidón.

Ya veremos que en este punto si existe cierta discrepancia en otros estudios.

En el laboratorio de Resistol, S.A. se practicaron diversos exámenes con los bulbos del tzácutli.

Se les trituro estando fresco y se probó su adhesividad.

A otras muestras, después de trituradas, fueron sometidas a los siguientes procesos: secado y rehumedecido; secado y extracción con agua fría; secado y extracción con agua caliente; secado y extracción con solventes orgánicos.

Los resultados indican que la mayor adhesividad se con sigue con los tubérculos triturados y usados en forma fresca.

Probada dicha adhesividad sobre papel, madera y tela, se clasificó como "elemental", comparada con la de los pega mentos modernos.

Además se observo que el tzácuhtli tiene un 7% de almi dón, esta proporción se refiere al producto seco y hecho - polvo.

Propiedades de la cola animal.

La cola animal seca, ya sea de pieles, tendones o de - huesos, es un material proteínico de color ámbar, que en for ma molida muestra aspecto cristalino.

No tiene punto de fusión definido, pero se descompone y carboniza cuando se calienta a temperatura elevada.

El calentamiento a 100-150°C. produce alguna condensa ción, que se muestra en menor solubilidad y mayor viscosi- dad.

Como la mayoría de las protefnas, la cola animal absor be agua fácilmente y forma un gel elástico que se funde a 40-50°C. para formar una solución viscosa que tiene poder adhesivo extraordinario.

La glicerina y el agua son los únicos disolventes de la cola, y para que ésta se disuelva en glicerina es nece-

saría alguna cantidad de agua.

Tal vez la propiedad más característica de la cola animal es la tendencia a formar geles reversibles en solución acuosa.

La rigidez de estos geles aumenta cuando baja la temperatura y sube la concentración.

De igual manera varía la viscosidad del gel fundido.

La gelación de las soluciones de cola animal puede retardarse o impedirse agregando una sal inorgánica soluble; las sales más eficaces a este respecto son las de los metales alcalinotérreos.

Algunas sustancias orgánicas, como la urea, la tiourea y el fenol, muestran también esta capacidad de licuación

Las soluciones acuosas de cola son amortiguadores potentes de las variaciones del pH.

A la temperatura ordinaria son muy estables en el intervalo 3-10 del pH sin descomposición apreciable.

Se desconoce la estructura molecular de la cola animal, pero se cree que comprende "haces" de unidades de polipéptidos.

Los enlaces peptídicos se hidrolizan a temperaturas superiores a 65°C.

La ebullición de las soluciones acuosas reduce rápidamente la viscosidad y la resistencia de la jalea, y en pre

sencia de ácidos minerales o álcalis, esa descomposición es casi instantánea.

Las enzimas proteolíticas (papaina y tripsina) rompen los enlaces peptídicos, y también lo hacen algunos mohos y bacterias.

La cola animal es precipitada de una solución acuosa con coagulantes como el ácido tricloroacético y el ácido fosfotúngstico, pero no es fácilmente separada por los sulfatos de amonio o magnesio.

Todos los curtientes, ya sean sintéticos o derivados de fuentes vegetales o minerales, actúan sobre la cola animal de una manera muy parecida a como lo hacen sobre la materia colágena de la que se derivó.

Entre ellos figuran las sales solubles de hierro, cromo y aluminio; los aldehídos, como el formaldehído, el cloral, el acetaldehído y los azúcares reductores, y los numerosos taninos vegetales y sintéticos usados para convertir las pieles en cueros.

El grado de acidez o alcalinidad es muy importante en esas reacciones de curtimiento.

La cola es insoluble en agua después del curtido, pero absorbe agua y forma geles que no vuelven a fundirse.

Estructura química y propiedades de la gelatina.

Estructura molecular.

A semejanza de otras proteínas, se cree que la gelatina está formada a base de -amino e iminoácidos unidos por unión peptídica.

En la figura 2 aparece una representación esquemática de una porción de la molécula.

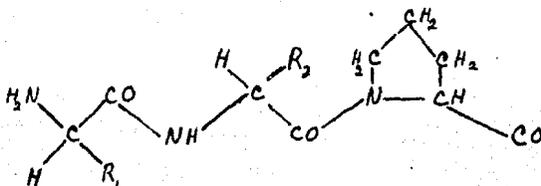


Figura 2

Representación esquemática de una porción de molécula de gelatina en la que aparece el grupo amino terminal y un residuo de prolina. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan las cadenas laterales de otros dos aminoácidos.

El hecho más sobresaliente de la composición del aminoácido de la gelatina es la gran proporción de glicina, - prolina e hidroxiprolina que representan más de la mitad del peso molecular.

La hidroxiprolina se encuentra en cantidades apreciables sólo en la gelatina y en el colágeno proteínico de -

partida.

Las cadenas polipépticas de la molécula son muy largas, pero son flexibles y toman una configuración de espiral al azar en la solución.

Las cadenas apenas tienen ramificaciones.

El peso molecular medio de las gelatinas varía desde - por debajo de 20 000 hasta por encima de 200 000.

A menos que esté separada en fracciones, una gelatina determinada contiene moléculas con un amplio margen de pesos moleculares.

Propiedades ácidas y básicas.

Algunos de los constituyentes aminoácidos de la gelatina contienen otros grupos ionizables distintos de los grupos amino y carboxilo que forman la unión peptídica de la cadena principal.

Estos grupos ionizables (carboxilo, hidroxilo fenólico, amino, imadazol y guanidino) están, por lo tanto, distribuidos a lo largo de toda la longitud de la molécula en algunos de los grupos de cadena lateral señalados por R en la figura 2.

El grado de ionización de estos grupos y por lo tanto la carga total de la molécula, que puede ser positiva o negativa, varía con el pH.

### Cola de pescado

La cola de pescado se deriva de la piel del mismo.

Hablando de una manera general, todas las pieles de pescado producen cola, sin embargo, las propiedades pueden ser tales que con frecuencia esa cola se considera industrialmente indeseable.

Por medio de la selección de especies que tienen una piel apropiada, es posible manufacturar un producto con una razonable uniformidad, que exhiba las mejores propiedades que sean convenientes para un uso general.

Los siguientes requerimientos son de la mayor importancia para la elección de las pieles de pescado:

1.- De fácil obtención; con una continua fuente de obtención, en los tonelajes requeridos.

2.- Un tipo de piel sin aceite, eliminando especies tales como la macarela.

3.- Una piel de un tamaño razonable, por lo que se eliminan los peces pequeños.

Se ha encontrado que la piel de bacalao cumple con los requisitos que se acaban de mencionar y que rinde una cola de buena calidad en los volúmenes esperados por tonelada de piel.

Una tonelada de piel de pescado rinde aproximadamente 50 galones de cola de pescado líquida.

La cola terminada, después de pasar las siguientes - pruebas para encontrar el punto de gel, concentración de - sal, viscosidad, contenido de sólidos y fuerza de liga, esta lista para usarse.

Punto de gel.

La temperatura, expresada en °C., en la cual la cola - empieza a solidificarse.

Concentración de sal.

La sal, expresada como un porcentaje, el que debe ser mantenido a menos del 1%, es en lo general el 0.1%.

Viscosidad.

Probada en un viscosímetro de Stormer a 18 °C. usando un peso de 600 g. Expresado en revoluciones por minuto.

Fuerza de liga.

Probada en bloques de madera de arce seleccionados y secados al horno, los valores promedian 2500 psi.

Propiedades físicas.

Generalmente se puede obtener la cola de pescado en forma líquida conteniendo de un 40 a un 50% de sólidos, en - cuya concentración la cola pesa de 9.75 a 10 libras por - galón.

Se han preparado muestras de cola de pescado en polvo; sin embargo no se ha encontrado un uso para este producto en el estado seco.

Las películas secas de cola de pescado son relativamente quebradizas, sin embargo, la cola puede plastificarse fácilmente usando glicerina para rendir, si se desea, una película flexible.

Puede controlarse, hasta ciertos límites, la velocidad del fraguado.

Para acelerar la velocidad se le agrega una cola animal de alto grado, mientras que para retardar el fraguado se le puede agregar sal (cloruro de sodio o de calcio).

El pH de la cola de pescado generalmente está entre 6.5 y 7.2 al ser enviada al consumidor.

La cola de pescado se puede hacer tanto alcalina como ácida por medio de cuidadosas adiciones; sin embargo, los ácidos y las bases fuertes degradan la proteína natural con relativa rapidez.

A la cola de pescado se le puede agregar alcohol o acetona para ayudar a que la cola penetre dentro de ciertos recubrimientos o terminados que se encuentren presentes en artículos que se van a ligar.

100 g. de cola de pescado tolerarán las siguientes cantidades de algunos solventes típicos a la temperatura del cuarto antes de que enseñen alguna separación:

T A B L A 5

	gramos
Alcohol etílico	50
Acetona	25
Metil "celosolve"	95
Dimetil formamida	110

La cola de pescado puede congelarse y derretirse repetidas veces sin afectar sus características de comportamiento.

Compatibilidad con otros adhesivos.

Cola animal. Se puede agregar cola de pescado a la cola animal caliente en estado líquido, se pueden mezclar en cualquier proporción; sin embargo la cola de pescado debe ser agregada lentamente para evitar que la cola animal se enfríe por abajo de su punto de gel.

Adhesivos de dextrina. La cola de pescado es totalmente compatible con algunas dextrinas líquidas, parcialmente compatible con otras e incompatible con algunas.

Se pueden preparar con anticipación mezclas líquidas de cola de pescado y dextrina usando para ello las dextrinas totalmente compatibles.

Para las dextrinas que son parcialmente compatibles con la cola de pescado, se puede agregar 4 onzas fluidas de la cola a un galón de dextrina líquida (esta adición -

generalmente la hace el usuario).

Emulsiones de acetato de polivinilo. Es hasta cierto punto limitado el número de emulsiones de acetato que son compatibles con la cola de pescado.

Generalmente las emulsiones de acetato que son compatibles con la dextrina también son compatibles con la cola de pescado.

El agregar la cola de pescado a las emulsiones de acetato mejorará las siguientes propiedades de la emulsión de acetato:

- 1.- Flujo en frío y resistencia a la deformación.
- 2.- Resistencia al calor.
- 3.- Pegajosidad inicial o rápida adhesión.
- 4.- Penetración de la cola sobre la consistencia del papel que es difícil de desgomar.
- 5.- Resistencia hacia los solventes alifáticos.
- 6.- Limpieza del equipo encolador con agua, especialmente de las películas secas, las que generalmente requieren el uso de un solvente tal como la metil etil cetona.

Colas de sangre

Categoría de solubilidad.

Existen tres categorías de sangre seca basadas sobre

la severidad del tratamiento de secado: soluble, parcialmente soluble e insoluble.

Los pasos preliminares antes del secado son los mismos para cada caso.

La sangre líquida fresca se colecta en las plantas de empaque en periodos de horas o aun de días.

Se remueve la fibrina o sustancia coagulante por agitación mecánica o con precipitación ácida y generalmente se le agrega un preservativo.

La sangre, que ahora consiste en un suero de albúmina y hemoglobina en una suspensión coloidal es relativamente estable y está lista para el secado.

La primera y más importante categoría de la sangre seca para adhesivos es la sangre "soluble", que incluye sangres con alrededor de un 85 a un 100% de solubilidad en agua fría logradas por medio de pruebas estandar; sin embargo muy pocas de las sangres secas comerciales llegan a más del 95% de solubilidad.

Este valor agua-solubilidad actúa como un índice preliminar de las otras propiedades de la sangre seca, tal como el requerimiento de agua, contenido de nitrógeno soluble, y tiempo de gel, todos los cuales son importantes para su comportamiento total como adhesivo.

La segunda categoría de sangre seca es la parcialmente insoluble o sangre desnaturalizada, que se entiende que

incluye solubilidades en agua de un 15 a un 80% y cubre un amplio margen del comportamiento de los adhesivos actuales.

El 15% de sangre soluble tiene una distintiva consistencia granular en el agua y en realidad requiere la presencia de un álcali para desarrollar un apreciable grado de solubilidad en el agua.

La sangre soluble en un 80% se parece bastante a los grados solubles de sangre excepto en que requiere una cierta cantidad mayor de agua.

Las sangres secas, uniformes y estables de una solubilidad intermedia son los productos de sangre más nuevos y probablemente los más importantes que han aparecido en el mercado desde el desarrollo de la misma sangre soluble.

Las propiedades adhesivas inherentes en estos productos son, sin duda alguna, los responsable del continuo aumento en su campo de aplicación y en el volumen usado dentro de la industria maderera.

La tercera categoría de sangre seca es totalmente insoluble, sangre completamente desnaturalizada.

Este material se usa principalmente para fertilizante más bien que para usos como adhesivos.

Composición, Propiedades.

La fuente de donde se obtiene la sangre animal tiene

una gran influencia en su comportamiento y en sus propiedades adhesivas.

Las sangres difieren considerablemente de una especie animal a otra, al igual que de un animal a otro de una especie animal a otra, al igual que de un animal a otro de una especie dada, debido a las variaciones en su edad, condiciones, alimentación etc.

La respuesta comercial a este problema ha sido la de secar las existencias de sangre de diferentes animales separadamente y luego combinar grandes cantidades de sangre de una sola de ellas para obtener una masa total con propiedades promediadas.

Las principales sangres secas del comercio son las bovinas y porcinas, que se pueden obtener separadamente, y en mezclas específicas.

Asumiendo que haya niveles normales de solubilidad, la sangre bovina produce colas de una viscosidad más alta y una respuesta más positiva a los aditivos desnaturantes que la sangre porcina.

Todas las sangres secas solubles son polvos de densidad media y libre flujo, fluctuando su color de un rojo negro a un casi negro.

Conforme aumenta la solubilidad, el color es más café y la densidad cae considerablemente.

Todas las sangres secas deben protegerse de la humedad.

El principal constituyente adhesivo de la sangre soluble seca es su protefna llamada albúmina del suero.

En realidad la sangre contiene otros constituyentes de protefna tales como la fibrina y la hemoglobina, pero la fibrina se elimina antes del secado y la hemoglobina forma complejos muy pesados con los iones de metal.

A continuación se da un análisis típico de la sangre soluble seca de animales bovinos:

T A B L A 6

	%
Tamaño del tamizado	95.6 a través de 100 mallas
Protefna soluble en agua	90.5
Nitrógeno total	14.7
pH	7.8
Contenido de humedad	6.4

La albúmina cuidadosamente secada se disuelve rápidamente en agua dando una solución coloidal moderadamente adhesiva, pero la potencia adhesiva total de su compleja estructura sólo se desarrolla a través de una dispersión alcalina.

Como con las otras protefnas animales y vegetales, la albúmina de sangre está sujeta a la degradación por hi-

drólisis en soluciones alcalinas.

Frecuentemente la velocidad de la hidrólisis es lo suficientemente rápida como para interferir seriamente en el tiempo laborable de las colas de sangre, a menos que la solución sea taponada o que la albúmina sea modificada químicamente por degradación o desnaturalización.

La proteína de sangre parece que se vuelve fuertemente adhesiva a niveles más bajos de pH que las proteínas vegetales, pero se necesitan por lo general, varios porcentajes de una base fuerte como los hidróxidos de sodio, potasio o litio para desarrollar su potencia adhesiva total.

La albúmina de sangre reacciona con un buen número de iones de metal para formar proteínatos insolubles.

Frecuentemente se agregan a las colas de sangre, sales de calcio y magnesio con el propósito de formar estos productos, tanto para aumentar el carácter granular de estas colas como para mejorar su resistencia al agua si van a ser curadas en frío.

Los silicatos solubles son excelentes agentes dispersantes para las colas de sangre, los que también actúan para nivelar su viscosidad y prolongar su tiempo laborable, principalmente por tamponación.

Los compuestos orgánicos de azufre, como el bisulfuro de carbono y la tiourea, actúan en cierta forma para -

estabilizar las colas de san gre en contra de la hidrólisis y prolongan su vida útil, pero causa un efecto muy pequeño en cambiar su viscosidad o su resistencia al agua.

Las sales complejas, como las de los compuestos solubles de cobalto, cobre y cromo, parece que tienen muy poco efecto sobre la dispersión de la sangre.

La mayoría de los alcoholes bajos y las cetonas, aun aquellas que son ligeramente solubles en agua, desnaturalizan activamente a la albúmina de sangre.

En general su efecto es para granular la consistencia uniforme de una dispersión alcalina de sangre y causar una reducción, de ligera a moderada, en su requerimiento de agua.

Alrededor de 1945, fue hecha una aplicación particular de esta reacción usando alcoholes aromáticos, fenol y cresol con dispersiones alcalinas de sangre, para dar una cola de proteína para madera contrachapada verdaderamente de calidad para exterior.

Los donadores de formaldehído son una clase importante de desnaturalizadores de las colas de sangre.

Los compuestos de aldehído activo son útiles para aumentar la resistencia al agua, viscosidad, tiempo de trabajo y requerimiento de agua de las colas de sangre, mientras modifican la consistencia en cualquier grado, desde

gelatinoso hasta completamente granular.

Los compuestos que frecuentemente son usados para este propósito son: paraformaldehído, formalina dimetilol urea, sodio bisulfito formaldehído, hexametenotetramina, tris (hidroximetil) nitrometano, monometilol-dimetilhidantoina y resinas de urea.

La viscosidad de las colas de sangre de prensado en caliente varía de 2 500 a 25 000 centipoises.

En el límite de abajo de estos promedios, las colas son demasiado delgadas para resistir la sobre-penetración de muchos adherentes, mientras que en el límite superior se aproxima a la gelación.

El nivel práctico está entre, aproximadamente, 5 000 a 15 000 centipoises.

Las colas de sangre para prensado en frío requieran definitivamente una consistencia más pesada, al igual que más granular para que se tenga éxito en la operación de "No-Sujeción", por ejemplo, alrededor de 7 000 a 20 000 centipoises.

## Adhesivos y Colas de Caseína

### Constitución de la caseína.

La caseína es una proteína, por lo que es esencialmente una condensación de aminoácidos en la que la liga principal en la cadena es la liga de la amida,  $-CO.NH-$ , conocida como la liga péptida en la proteína.

La hidrólisis, el reverso de la condensación, ocurre cuando se sujeta la caseína a valores de pH alcalinos que exceden de alrededor de 10, se rompe la macromolécula de varios cientos de aminoácidos, en péptidos de bajo peso molecular.

Ciertas enzimas proteolíticas, notablemente la tripsina en soluciones alcalinas y la pepsina en soluciones ácidas, también desdoblan la molécula.

Las enzimas que están naturalmente presentes en la leche y que se arrastran junto con la caseína pueden degradar la molécula.

El alto peso molecular de la caseína, que se ha reportado tan alto como de 300 000, es la razón de sus propiedades coloidales y, por lo tanto de su valor como adhesivo.

La destrucción de la molécula por hidrólisis reduce su valor como adhesivo.

También se define a la caseína como una fosfoproteína, ya que contiene alrededor de 0.75% de fósforo, parte del cual es un fosfato inorgánico, que se convierte en parte de la ceniza de la caseína en la combustión.

Otros elementos de la ceniza de la caseína son el potasio, el sodio y el calcio.

La ceniza de caseína de fuentes diferentes varía con el proceso con el cual fue hecha, especialmente con el grado con que fueron removidas, por medio del lavado, las sales solubles del cuajo recientemente precipitado.

El contenido de ceniza puede ser tan bajo como de 0.2 a 0.3% tan alto como de 2. a 3%.

El cuajo de caseína, del cual se forma la caseína plástica, tiene un valor de ceniza de 7 a 8% debido a que es cuajada al pH normal de la leche de alrededor de 6.7 con una enzima de fermento del cuajo en lugar de un ácido.

También se pueden encontrar pequeñas cantidades de grasa de leche, lactosa y ácido que se quedaron ocluidos en la operación del cuajado, pero nunca en cantidades que afectan su comportamiento como cola.

La química de la caseína.

La condensación de aminoácidos con la que está formada la caseína en el metabolismo de la vaca, no incluye

todas las aminas o los grupos carboxílicos de los muy diferentes aminoácidos envueltos.

Hay un excedente de grupos básicos y ácidos, y desde el momento que los dos están presentes, la caseína es anfotérica, reaccionando tanto con productos químicos ácidos como básicos.

Desde el momento que existen más grupos ácidos libres que básicos libres la caseína es más fácilmente soluble en álcalis que en ácidos; por lo que esto da razón del uso casi exclusivo de la caseína en soluciones alcalinas.

Por lo tanto, las colas y adhesivos, que contengan álcalis orgánicos o inorgánicos quedarán total o parcialmente en la línea de la cola.

Si el álcali es amoníaco o cualquier amina volátil, mucho de éstas se pierde por evaporación durante la cura, dando por rendimiento una película casi pura de caseína insoluble.

Un álcali fijo tal como los álcalis de sodio, queda en la línea como caseinato de sodio, que es una sal soluble.

El hidróxido de aluminio, que es el álcali en que están basadas las colas para madera resistentes al agua, forma en la línea de cola un caseinato de calcio insoluble.

De una manera similar, ciertos iones de metales pesados, tales como el cinc, el aluminio y el cromo forman compuestos de caseína insoluble, y se usan en los adhesivos de caseína para el papel.

Muchas otras reacciones son posibles de hacer con la caseína en vista de su riqueza de grupos reactivos libres, uno de los cuales es la reacción con los aldehídos, particularmente el formaldehído, que es un agente de degradación, formando con la caseína un gel de estructura reticulada que seca formando una película resistente al agua.

Por lo general, los reactivos que reaccionan con los grupos amino, tales como los anhídridos y cloruros ácidos orgánicos, son útiles para reducir la naturaleza hidrofílica de la liga de caseína.

#### Colas de soya

Para que se convierta en una base útil para adhesivos, el frijol soya entero debe ser roto, descascarado, secado, hecho en escamas, extraer el aceite con solvente, resecado, y finalmente molido para convertirlo en harina.

Se debe mantener la temperatura durante todos estos procesos y operaciones a un máximo de 160°F. para preservar la solubilidad de las proteínas de la soya.

Un análisis típico para la harina de soya "sin tostar" extractada con solvente es el siguiente:

T A B L A 7

Proteína (Nitrógeno x 6.25)		54%
Carbohidratos		29.7%
Hemicelulosa	} Fibra	2.6%
Celulosa		
Grasas		0.7%
Ceniza		6.0%
Agua		7.0%

El contenido de proteína de la harina de soya varía - considerablemente con la fuente geográfica del frijol soya y la variedad particular, promediando alrededor del 35 al 55% sobre la base de como se recibe.

El grueso de la harina de soya industrial contiene - por lo general, del 44 al 50% de proteína.

Como un material base para adhesivo, la harina de soya refleja la variabilidad del producto natural.

VISCOSIDAD

La viscosidad es una importante propiedad que en gran parte gobierna el comportamiento adhesivo de las colas de -

proteína en muchas aplicaciones, los límites de operación de la viscosidad de la cola de soya son marcadamente amplios, estando dentro de un margen de ligaduras acuosas para ladrillos o formulaciones para laminaciones de papel en uno de los extremos y por el otro una viscosidad de masticue para las colas para prensado en caliente de maderas contrachapadas, o de alrededor de 500 a 75 000 Centipoises.

Se pueden dividir, a grosso modo, los límites de viscosidad preferidos para las diferentes aplicaciones de la cola de soya de la manera siguiente:

-de 500 a 5 000 Centipoises para encolar adherentes altamente absorbentes como el papel, cartoncillo y agregados de madera seca.

-de 5 000 a 25 000 Centipoises para la mayoría de las aplicaciones de laminado de madera, tanto prensado en caliente como en frío.

-arriba de 50 000 Centipoises, para las operaciones de laminado de madera de consistencia de masticue.

La técnica en el ciclo corto de prensado en frío de "No-Sujeción" es, hasta cierto punto, más crítica en sus requerimientos de viscosidad para lograr una operación exitosa, y generalmente se especifican los márgenes de viscosidad de 8 000 a 20 000 Centipoises.

Todas las colas de protefna exhiben un flujo ---no-Newtoniano, la viscosidad decrece con el aumento de velocidad de deslizamiento.

Por lo tanto, el mecanismo para la medición de las -viscosidades para las colas de protefna debe responder a -amplios márgenes de viscosidades sin que haya cambio en la velocidad de deslizamiento.

Dentro de los sistemas convencionales más apropiados están los viscosímetros de Mac Michael, Stormer y Brookfield, de los cuales los dos últimos se usan solamente en una sola velocidad.

Desde el momento que muchas colas de protefna son -muy tixotrópicas, generalmente es deseable determinar la viscosidad en un periodo de rotación fijo tal como 30 se--gundos para asegurar una lectura estable.

Semillas complementarias y harinas de pulpa de nuez.

La tecnología de los adhesivos delineada para la harina de soya se aplica igualmente bien a cierto tipo de -otras semillas y a las harinas de pulpa de nuez principalmente a la semilla de algodón, de linaza, frijol, tepari, cacahuete y guisante de Alaska; sin embargo, el mercado -para colas de protefna vegetal está casi totalmente dominado por los productos adhesivos de soya.

## ADHESIVOS A BASE DE HULE

Los adhesivos a base de hule ofrecen la más grande amplitud de propiedades que cualquier otra clase general de adhesivos.

Sistema de resistencia relativamente alto como los cementos de hule, cintas sensitivas a la presión y sobre que se sellan por sí mismos.

Nuevos desarrollos han llevado al uso de adhesivos a base de hule de alta resistencia, para las uniones estructurales de aeroplanos.

### Antecedentes históricos.

Desde 1791, fueron reconocidas las propiedades adhesivas del hule natural crudo, cuando se usaron soluciones de hule en nafta para impermeabilizaciones y laminaciones textiles.

Posteriormente tales adhesivos fueron también vulcanizados después de ser aplicados.

Los adhesivos látex de hule fueron descubiertos por primera vez a mediados del siglo diecinueve.

Los adhesivos basados en hule ciclizado hicieron su aparición alrededor de 1925.

Hasta la década de los treintas, los sistemas basados en hule se usaban principalmente para aplicaciones de hule a metal y hule a textiles.

En la mayoría de los casos los requerimientos de fuerza eran relativamente bajos.

Con el principio de las hostilidades en 1939, se fijó la atención en el desarrollo de los elastómeros sintéticos:

Los copolímeros butadieno-estireno y  
Copolímeros butadieno-acrilonitrilo.

## CATEGORIAS DE LOS ADHESIVOS A BASE DE HULE

## T A B L A 8

Base elastómera	Ejemplos de adhesivos	Manufactureros de adhesivos
Hule natural	"Armstrong" R-508 "Bondmaster" P-595	Armstrong Cork Co. Rubber and Asbestos Corp.
Hule ciclizado		
por ácido sulfúrico	"Vulcalock" *	B.F. Goodrich Industrial Products Co.
por cloruro estánnico	"Pliobond" *	Goodyear Tire and Rubber Co.
Copolímero butadieno estireno	"Bondmaster" * G-218	Rubber and Asbestos Corp.
(SBR, inicial GR-S)	"Armstrong" G-386	Armstrong Cork Co.
Copolímero butadieno-acrilonitrilo	"Bondmaster" * L-379	Rubber and Asbestos Corp.
(buna N o hule nitrilo)	"EC-847"	Minnesota Mining and Mfg. Co.
Hule clorinado	"Chemlock" 228	Lord Manufacturing Co.
	"Bostik" 1007	B.B. Chemical Co.
Policloropropeno (neopreno)	"Ray Bond" R-82002	Raybestos Manhattan, Inc.
	"EC-1357"	Minnesota Mining and Mfg.Co.
Hule hidrociorido	"Ty-Piy" *	Marbon Chemical, Borg-Warner Corp.
Polisulfuro de hule	"Thioment"	Atlas Mineral Products Co.
	"Polibond"	Polimer Industries, Inc.
Elastómeros carboxílicos	"A-916-B"	B.F. Goodrich Industrial Products Co.
Hule silicio	"DC-271"	Dow-Corning Corp.
	"Casco" *	Borden Chemical Co.

CONTINUA TABLA 8

Isocianata de hule	"Bostik" 7070 A y B	B.B. Chemical Co.
Resinas fenólicas mezcladas con buna N	"Armstrong" N-199 "Cycleweld" * H-2S	Armstrong Cork Co. Chrysler Corp.
neopreno	"Cycleweld" * C-3 "K-25"	Chrysler Corp. Miracle Adhesives Corp.
Neopreno-nylon	"Metlbond" *	Namco Resins and Coating Co.
Hule recuperado	"Armstrong" K-1 "EC-226"	Armstrong Cork Co. Minnesota Minning and Mfg. Co.
Hule butilo	"Midland" "Pliastic" *	Midland Adhesive and Chemical Corp. Morningstar-Paisley Corp.

---

\* Marcas registradas.

También hubo significativos desarrollos en adhesivos a base de hule clorinado, policloropreno (neopreno), hidrocioruro de hule y polisulfuro de hule.

Siguieron los desarrollos de los elastómeros carboxílicos, silicones, e isocianatos.

La reciente introducción de los elastómeros de fluoro carbono y polietileno sulfoclorinado todavía no ha sido usada en adhesivos.

La introducción, entre 1942 y 1947, de una serie de combinaciones de resinas elastómeras-termofraguables formaron el esqueleto sobre el cual han crecido los adhesivos a base de hule.

La mayoría de estas combinaciones fueron resinas fenólicas con neopreno o hule nitrilo.

Las propiedades de gran fuerza y bajo deslizamiento que tienen estos sistemas los llevaron a muchas aplicaciones estructurales.

#### Características generales.

Las características físicas de los adhesivos a base de hule pueden variar con la formulación.

Los adhesivos pueden variar desde un líquido extremadamente viscoso a duros materiales fuertemente curados de baja elongación.

Así muchos hules sin vulcanizar como los naturales o los SBR son pegajosos, plásticos y flexibles aun en la región de los - 60 °C.

Sin embargo, las características de las ligaduras formadas por estos materiales de módulo bajo y alta elongación tienen poca resistencia a la tracción y al deslizamiento.

Tienen una sensibilidad definida al aumentar con la temperatura.

Esta combinación de propiedades los hace de una marcada resistencia a la carga de impacto y a la tracción, pero son responsables de una decidida tendencia a deslizarse o fluir en frío.

Otros elastómeros no vulcanizados como el neopreno o el hidrocioruro de hule son casi tan flexibles, pero son menos pegajosos, tienen una elongación más baja y un coeficiente más alto.

Mientras que los últimos elastómeros pueden no retener una buena resistencia al impacto y flexibilidad a bajas temperaturas, sus propiedades de deslizamiento y su sensibilidad a la temperatura son mejores que las de los elastómeros tales como el hule natural y el SBR.

Así, se pueden obtener muchas variaciones en sus propiedades al cambiar de un elastómero a otro o de una distribución de un peso molecular a otro.

Se pueden obtener más variaciones en las propiedades de un adhesivo elastómero a través del uso ya sea de cargas o vulcanización o ambas.

Son bien conocidas las propiedades de refuerzo de cargas como las de las variedades de negros de humo y pigmentos.

En donde sean objetables las cargas colorantes como en el caso de los adhesivos quirúrgicos, se usan materiales de colores claros como el óxido de cinc.

Las cargas aumentan el coeficiente pero usualmente su efecto es limitado.

Mientras que la mayoría de los adhesivos a base de hule son sin curar, se están volviendo cada vez más importantes los adhesivos que se curan.

Curado es el término que se aplica a la desnaturalización del elastómero o la resina.

El curado del hule mejora considerablemente su resistencia al deslizamiento y deformación.

También aumenta su coeficiente de elasticidad y su velocidad de recuperación elástica.

Decrece su elongación final.

Los elastómeros desnaturalizados son también mucho menos sensitivos a los solventes.

En los adhesivos de base elastómera se obtiene la -

máxima fuerza en la forma de mezclas fenólicas,

En estos adhesivos, la resina está desnaturalizada,

No se desnaturaliza intencionalmente el elastómero, - pero bien puede reaccionar con el formaldehído fenólico durante la cura de este último.

Estos sistemas son virtualmente tan fuertes y tan resistentes al deslizamiento como los sistemas en donde están envueltas resinas termofijas.

Subsecuentes al curado ocurren las tensiones en la - interface adhesivo-sustrato, debido a las diferencias de - los coeficientes termales de la expansión entre los metales o metales y adhesivos.

El componente de hule puede mitigar y relevar dichas tensiones.

#### PROPIEDADES CARACTERISTICAS

Los adhesivos de hule natural y regenerado tienen - propiedades específicas propias, de las cuales la más importante es la "pegajosidad seca", dos superficies frescas de películas de hule no pegajosas que son depositadas de una pasta, solución de solvente, látex o dispersión, que pueden adherirse fuertemente a sí mismas o a otras superficies -- después de ser cuidadosamente secadas y estar libres de sol-  
vente.

Se señala en la tabla 9, la pegajosidad relativa del hule natural como se compara con un tipo sintético de butadieno-estireno.

Tabla 9 Propiedades de pegajosidad de los hules natural y butadieno-estireno.

	Hule			
	Natural		Sintético	
Carga	nada	negro de carbón	nada	negro de carbón
Pegajosidad				
Relativa	1,0	0,8	0,3	0,3

Se muestran en la tabla 10, las diferencias relativas en las propiedades del hule natural y el regenerado cuando se comparan con los hules sintéticos.

A pesar de que ambos adhesivos de hule natural y recuperado tienen excelentes cualidades de pegajosidad, un adhesivo de hule recuperado tiene mejores cualidades de envejecimiento y es más resistente al flujo de calor.

La pegajosidad de adhesividad y cohesividad de los hules natural y regenerado no se pueden lograr rápidamente con otros elastómeros.

Así es como los productos naturales y recuperados se han convertido en hules importantes para las cintas sensitivas a la presión.

Debido a sus cualidades de pegajosidad, estos adhesivos son muy versátiles.

Pueden ser aplicados a partir de soluciones de solventes, dispersión en agua, o de estados semisólidos como en el caso de los selladores, pastas o masillas.

Pueden llevarse a cabo las aplicaciones por calandreo, rociado, llana, rodillos, con brocha o sumersión.

En muchas aplicaciones, los adhesivos de hule recuperado tienen una mayor preferencia debido a su bajo costo, facilidad de aplicación, rápida ganancia de fuerza y largo tiempo abierto.

TABLA 10. PROPIEDADES RELATIVAS DE LOS ADHESIVOS DE HULES;  
NATURAL, RECUPERADO Y SINTETICO,

Propiedades	Resistencia	Fuerza	Adhesión	
			Pegajosidad	a metales
1. Natural	Muy buena	Buena	Excelente	Pobre
2. Recuperado	Buena	Buena	Excelente	Buena
3. Butadieno- estireno (SBR)	Regular	Regular	Pobre	Pobre
4. Butilo	Regular	Regular	Regular	Pobre
5. Polibutileno	Regular	Regular	Regular	Regular
6. Neopreno	Buena	Muy buena	Regular	Regular
7. Buna-N	Regular	Buena	Pobre	Muy buena
8. Thiokol	Pobre	Regular	Pobre	Muy buena

Cont. Tabla 10 Resistencia hacia

Flujo	Resistencia hacia				
	Plástico	Oxidación	Calor	Agua	Solvente, Solventes comunes
1. Regular	Regular	Regular	Regular	Buena	Pobre Petróleo
2. Regular	Regular	Regular	Regular	Buena	Pobre Petróleo
3. Regular	Regular	Regular	Regular	Muy buena	Pobre Petróleo
4. Pobre	Excelente	Pobre	Pobre	Buena	Pobre Petróleo
5. Pobre	Excelente	Pobre	Pobre	Buena	Pobre Petróleo
6. Muy buena	Buena	Excelente	Buena	Buena	Tolueno, metiletii- cetona, cetona, - acetato de etilo
7. Buena	Buena	Muy buena	Buena	Excelente	Metiletilostona
8. Pobre	Excelente	Pobre	Excelente	Muy buena	Dicloruro de - estileno

Además, los adhesivos de hule recuperado enseñan un alto nivel de estabilidad en solución y tienen la más apropiada rociabilidad de todos los adhesivos a base de hule.

Se pueden clasificar los adhesivos de hule natural y regenerado como: soluciones en solventes.

látex

dispersiones

semisólidos

Las composiciones de cada uno son similares, usualmente se utilizan materiales similares para obtener una propiedad específica tal como la pegajosidad.

Hay una variedad de hules naturales que se pueden usar en los adhesivos, de los cuales los más comunes son el látex del primer refino hojas ahumadas y hule de enlace (Para).

Algunos adhesivos se hacen a partir de tipos de balata o gutapercha.

El látex del primer refino y la hoja ahumada se preparan del hule obtenido de las plantaciones de árboles de la India.

El Para, un hule de América del Sur, no se usa extensamente en los adhesivos actuales debido a su alto costo.

Sin embargo, este hule produce adhesivos de alta calidad que tienen una fuerza mayor y mejores cualidades de envejecimiento que aquellos que son preparados de los hules

de plantación.

La gutapercha y balata, que son las formas trans del hule natural, se usan principalmente para obtener películas de cualidades más duras en los adhesivos de hule natural.

En la preparación de adhesivos de solventes o semipasta, se debe moler el hule natural, ya que el hule natural crudo sin moler se comporta con los solventes de una manera similar al hule vulcanizado, se hincha.

Cuando es masticado suficientemente, se disolverá para formar una solución viscosa, la viscosidad la cual es determinada por el grado de masticación se muestra en la tabla 11.

TABLA 11 EFECTO DE LA MOLIENDA SOBRE LA VISCOSIDAD DEL CEMENTO.

Número de pasadas a través de un molino frío	viscosidad aproximada (Centipoises)
0	28.0
7	16.0
15	10.0
37	3.5
100	1.5

A pesar de que el molido se usa comúnmente para reducir la viscosidad, también son efectivos otros métodos, a saber, exponiendo las soluciones a la luz en presencia de aire o agregando a la solución trazas de ciertos ácidos,

bases o productos químicos oxidantes.

Los productos químicos que frecuentemente se usan son piperidina, dietilamina, anilina, piridina, acridina, ácido alfa-yodobenzoico, ácido acético, aminoaxobenceno, difenilguanidina y ditiocarbamato pentametileno piperidina.

Se puede reducir el tiempo de molienda con la adición al hule, de agentes químicos peptizantes durante el molido; también los mercaptanos son materiales efectivos.

La viscosidad de la solución de los cementos de hule natural varía con el tipo de solventes, por ejemplo, las soluciones con solventes clorinados tienen una viscosidad comparativamente alta; los hidrocarbones producen soluciones de viscosidad media; y los compuestos que contienen oxígeno dan una viscosidad baja.

El agregar una pequeña proporción de solvente de tipo alcohol tenderá a reducir la viscosidad.

El hule natural tiende a oxidarse rápidamente en presencia del aire, la luz del sol y la humedad, para mejorar el envejecimiento, se agregan antioxidantes como la difenil-beta-naftilamina.

Si es indeseable el coloreado, se pueden encontrar antioxidantes del tipo fenol.

Se describen en la tabla 12 los hules recuperados típicos para adhesivos.

TABLA 12 HULES REGENERADOS ALCALINOS PARA ADHESIVOS.

Tipo	Color	Gravedad específica	Extracción por acetona		Cenizas	Negro de carbón	HCH	Resistencia a la tracción
Esqueleto	Gris	1.22-13.2	8	28-34	Nada	60-56	1200-800	
	Negro	1.18	12	17	12	58	800	
Tubo interno (natural)	Negro	1.9	8	20	12	58	1200	
	Rojo	1.2-1.3	7-12	26-36	Nada	65-54	750	

ADHESIVOS A BASE DE AGUA Y A BASE DE SOLVENTE

ADHESIVO A BASE DE AGUA

Los adhesivos a base de agua se hacen de materiales que pueden ser dispersados o disueltos en agua pura.

Caen dentro de esta clase: cola animal, almidón, dextrina, albúmina de sangre, albúmina de huevo, metilcelulosa y alcohol polivinilo.

Otros materiales adhesivos pueden ser disueltos o dispersados en un álcali.

Son ejemplos de esta clase la caseína, resina de trementina, goma laca, copolímeros del acetato de vinilo o acrilatos hechos para contener grupos de carboxilos usando ácido crotónico, ácido metacrílico o anhídrido maleico, y carboximetilcelulosa.

Hoy en día muchos adhesivos son hechos de dispersiones o emulsiones a base de agua y frecuentemente se les menciona

como un látex.

Históricamente, el látex quiere decir la dispersión de hule natural tal como viene del árbol.

Sin embargo, en años recientes, también se les llama látex a las dispersiones acuosas de resinas sintéticas y hules hechos por una emulsión de polimerización.

Además del hule natural, los látices incluyen al butadieno-estireno, nitrilo y emulsión del hule sintético del polímero de cloropreno y el acetato de vinilo, acrílico, metacrílico, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y emulsiones de resinas sintéticas del polímero de estireno.

También se pueden hacer emulsiones de agua emulsificando o dispersando hules o resinas.

Por medio de este procedimiento se hacen las dispersiones de hule recuperado, hule butilo, resina de trementina, derivados de resina de trementina, asfalto y alquitran de hulla al igual que las resinas sintéticas derivadas del alquitrán de hulla y el petróleo.

También se hacen y se venden como dispersiones acuosas las resinas de formaldehído urea y formaldehído fenol.

Los adhesivos a base de agua, a menos que se apliquen como junta térmica termoplástica o adhesivos de recubrimiento de contacto, son usados para aplicaciones en donde cuando menos una superficie es permeable al agua y al vapor de agua.

Si se usaran dos superficies impermeables al agua, el adhesivo nunca secaría o desarrollaría una fuerza de unión útil.

Una excepción sería una clase de adhesivos a base de agua de fraguado interno que está hecho de cementos Portland y látices de hule natural o sintético.

Estos adhesivos son de dos partes que son mezcladas justo antes de usarse.

El agua presente es absorbida por el cemento para curarse.

#### PROPIEDADES DE LA RESINA O LÁTICES DE HULE

Las propiedades más importantes de la resina o látices de hule o dispersiones para adhesivos son:

Porcentaje de sólidos o no volátiles.

Viscosidad

Emulsificante usado.

Tensión superficial.

pH.

Tamaño de la partícula y distribución del tamaño de la partícula.

Temperatura de formación de película.

Estabilidad mecánica.

En un látex o dispersión, el polímero está suspendido en el agua.

Cada partícula está separada o protegida de las partículas adyacentes por una capa de emulsificantes o coloide protector.

Fácilmente se alcanzan contenidos de sólidos de un 40% o más a menos de 1 000 Centipoises, no importando el peso molecular de la fase dispersa.

La tabla 13 muestra dispersiones típicas de polímeros usados como adhesivos junto con los márgenes de sólidos, viscosidad y pH.

TABLA 13 MARGENES DE SOLIDOS, VISCOSIDADES Y pH DE LATICES USADOS PARA ADHESIVOS.

Polímero	% Sólidos	Viscosidad (Centipoises)	pH
Hule natural			
Normal	38-41	25	10.5
Centrifugado	61.5	50	10.2
Suavizado	64	50	10.5
Concentrado en caliente	72-74	(pastosa)	11-11.5
Neopreno	50-58	8-35	12.2-12.5
Hule butilo	55	900	5-6
Hule SBR			
Sólidos altos	55	200-2500	10-11.5
Sólidos medianos	39-55	15-300	10-11.5
Sólidos bajos	24-27	8-20	9-11
Nitrilo	40-55	12-200	8.5-11
Resina butadieno-estireno	45-50	10-80	9-11.5
Cloruro de polivinilo	50-55	20-100	8.0
Copolímeros de cloruro			
de vinilideno	50-52	10-50	6-8
Poliacrílico	47-55	25-47	7-8.5
Acetato de polivinilo	55	800-1500	4-5

El tipo y la cantidad del emulsificante y coloide protector tiene un gran efecto en las propiedades del látex.

Una cantidad mayor decrecerá la resistencia al agua.

Cantidades menores podrán dar por resultado una pobre estabilidad.

Entonces la emulsión puede romperse o empezarse a coa-

gular durante el bombeo o aplicación o tal vez separarse - durante el almacenamiento en el empaque.

Algunas veces una estabilidad más pobre puede ser una ventaja cuando se necesitan adhesivos de rápido rompimiento o rápido fraguado.

Los surfactantes se usan comúnmente durante la manufactura para bajar la tensión superficial, de tal manera que - el agua puede mojar la fase dispersada durante el procesado.

Se pueden encontrar estos tres tipos:

aniónico, no iónico y catiónico.

La mayoría de los látices se hacen con emulsificantes aniónicos y éstos junto con los pocos que se hacen de tipos no iónicos son usados para adhesivos.

Las emulsiones catiónicas de asfalto tienen interesantes propiedades adhesivas y de humectado.

Las emulsiones de acetato de polivinilo no iónico son usadas ampliamente para adhesivos.

Los hules naturales y sintéticos, al igual que otros - tipos de resinas, son aniónicos.

Algunos surfactantes pueden causar espuma, lo que presenta problemas de aplicación.

Frecuentemente se emplean, en los adhesivos a base de agua, compuestos que previenen en contra de la espuma o que rompen la espuma que causa problema al formarse -antiespumantes o desespumantes.

Las emulsiones y otros adhesivos a base de agua se pueden congelar cuando se dejan expuestos, por un periodo prolongado de tiempo, a temperaturas frías.

Algunas veces se usan compuestos que bajan el punto de congelación del agua con el objeto de bajar el punto de congelación de los adhesivos.

Algunos adhesivos a base de agua no se dañan con la congelación.

Cuando se deshielan nuevamente hacia el estado líquido, siguen siendo satisfactorios y útiles.

Sin embargo, las emulsiones o dispersiones pueden ser dañadas irreversiblemente con la congelación.

Se recomiendan algunos surfactantes para mejorar la estabilidad congelación-descongelación.

Los surfactantes que se agregan para mejorar la congelación descongelación bajan la resistencia al agua.

#### ADHESIVOS A BASE DE SOLVENTES

El hule natural y sintético y las resinas sintéticas a que se ha hecho una referencia previa también son capaces de ser disueltos en solventes orgánicos; se les clasifican como cementos, soluciones de resina o látex.

Además de éstos, hay muchos derivados de celulosa como

como la nitrocelulosa, etil celulosa y acetato butirato de celulosa que se usan en la preparación de adhesivos a base de solvente.

También se hacen los adhesivos a base de solvente a partir de hule ciclizado, hule clorinado, éteres de polivinilo, hule butilo, poliamida y poliisobutileno.

El poliuretano de peso molecular bajo y los compuestos epoxy se pueden usar con o sin solvente; pero los tipos de pesos moleculares altos requieren solvente para poder hacer posible su aplicación.

Otra clase de dispersiones a base de solventes son los argosoles.

Aquí las resinas copolímeras de cloruro de vinilo están dispersadas en plastificantes no volátiles apropiados y solvente.

#### COMPARACION Y PROPIEDADES

Los adhesivos a base de agua son más bajos en costo que el compuesto equivalente a base de solvente.

Aún los solventes orgánicos muy baratos son costosos si se les compara con el agua.

Cuando se usa el agua como vehículo para los adhesivos, se eliminan los problemas de inflamabilidad y toxicidad -

asociados con los solventes orgánicos.

Sin embargo, en la mayoría de los casos, los adhesivos a base de agua se deben proteger contra la congelación durante el embarque y almacenamiento debido al posible daño permanente tanto del recipiente como de su contenido.

Los adhesivos a base de agua son relativamente fáciles de componer para dar márgenes extremos de viscosidad y contenido de sólidos.

Sólidos altos a viscosidad baja o sólidos bajos a viscosidad alta se pueden obtener más fácilmente con los de base de agua que con los adhesivos a base de solvente.

La concentración del polímero o resina usable puede ser considerable más alta como una dispersión de agua que como una dispersión en solvente o de fusión en caliente.

Se puede controlar la penetración y el humectado de los adhesivos a base de agua.

La tabla 14 muestra las ventajas y desventajas de las formas de adhesivos.

TABLA 14 FORMULAS DE ADHESIVOS

	Ventajas	Desventajas
Base agua	Costo bajo No inflamables Solvente no tóxico Amplio margen de contenido de sólidos Margen amplio de viscosidad Se pueden usar concentraciones altas de material de gran peso molecular Se puede variar la penetración y el humectado	Pobre resistencia al agua Sujetos a congelarse Encojen las telas Arrugan o enriscan al papel Pueden ser contaminados por algunos metales que se usan en el almacenamiento y la aplicación Corrosivo para ciertos metales Lento secado Propiedades eléctricas pobres
Base solvente	Resistente al agua Amplios márgenes de velocidades de secado y de tiempos abiertos Desarrollo inicial de unión fuerte o pegajosidad Humecta fácilmente algunas superficies difíciles	Peligro de incendio y explosión Peligra la salud Se necesita equipo especial a prueba de explosión y ventilación
Fusión en caliente	Costo de empaque y embarque más bajo por libra de material sólido No se congela Es innecesario el secado y el equipo para secado Se unen fácilmente superficies impermeables Desarrollo rápido de la fuerza de unión Buena estabilidad de almacenamiento Provee de una película adhesiva continuamente impermeable al vapor de agua y resistente al agua.	Se necesita equipo especial para su aplicación Fuerza limitada debido a limitaciones de viscosidad y temperatura Se degrada con calentamiento continuado Control de peso del recubrimiento pobre Puede ser necesario un precalentamiento de los adherentes.

## ADHESIVOS INORGANICOS Y CEMENTOS

Los cementos los podemos clasificar en dos grandes categorías:

- 1.- Cementos de fosfatos
- 2.- Cementos hidráulicos

A continuación hablaremos de las propiedades de cada uno de ellos.

- 1.- Cementos de fosfatos

Las clases de fosfatos enlazantes que se tienen en cuenta generalmente son:

- a) ácido silicofosfórico
- b) fosfato de cinc
- c) oxiácidos de fósforo
- d) fosfatos ácidos
- e) adhesivos diversos de base fosfato

La mayor parte de los cementos dentales o "cementos de silicato" se halla en este grupo.

Los cementos dentales son:

- a) fosfatos de cobre y cinc
- b) silicato de cinc y óxido de cinc-eugenol, el cual se tratará entre las sales básicas o cemento Sorel.
- c) los fosfatos metálicos y las sales básicas junto con sales de plata, cobre o mercurio\*

Los cementos de silicato del segundo grupo se usan principalmente para empastes.

Son menos permanentes que los llamados materiales permanentes.

Los cementos mezcla de silicato y fosfato de cinc se emplean como cementos translúcidos.

Son bastantes frágiles, pero algo menos que los cementos de silicato, que tienen aproximadamente dos tercios de la resistencia del pegamento de silicato y fosfato de cinc. ver tabla 15.

\* Tras un almacenamiento de 6 meses en agua destilada, la resistencia media a la compresión es de 1750 Kg/cm<sup>2</sup>.

Cuando se almacenan en saliva la resistencia es de 1820 Kg/cm<sup>2</sup> y cuando se hace en aceite alcanzan los 2100 Kg/cm<sup>2</sup> de resistencia a la compresión.

En general, dichos empastes duran unos 4 ó 5 años, pero se dice que pueden aguantar hasta 20 años.

Estos cementos de silicato son de tipo porcelana y están formados por sinterizados de alúmina, caliza y cuarzo tratados con ácido fosfórico poco antes de su empleo y que endurecen por formación de un gel de sílice.

Tienen una opacidad del 25 al 57% y una dureza de unos 54 Kg/m<sup>2</sup>, frente al fosfato de cinc de opacidad 100% y dureza 36 Kg/m<sup>2</sup> y a la dentina con opacidad 70% y dureza 55 Kg/m<sup>2</sup>.

Algo semejantes son los cementos refractarios fabricados con sílice y polvo de circonio.

T A B L A 15

COMPOSICION Y PROPIEDADES DE ALGUNOS CEMENTOS DENTALES DE SILICATO Y SILICATO-FOSFATO DE CINC

(Souder y Paffenberger)

Muestra	A (%)	D (%)	F (%)	J (%)	L (%)
<b>Polvos</b>					
SiO <sub>2</sub>	47.2	39.9	14.6	39.7	36.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.1	27.7	15.6	35.8	26.3
CaO	10.4				
Ca		5.9	3.2	3.2	5.9
F		15.4	5.9	11.0	12.0
Na <sub>2</sub> O	8.7				
Na		6.6	2.9	6.5	4.6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		4.0	2.1	3.9	3.2
Pérdida por ignición	0.7	0.8	0.1	0.0	6.9
	(900°C)	(100°C)	(120°C)	(110°C)	(900°C)
<b>Líquidos</b>					
PO <sub>4</sub>	60.1	47.4	55.7	48.6	48.1
Al	1.9	2.3	2.4		1.9
Zn	7.7	5.6	3.1	8.9	4.4
Mg			0.7		
Relación de líquido a polvo para lograr la consistencia estandar	0.26	0.27	0.26		
Tiempo de endurecimiento a la temperatura de la bola (minutos)	4.0	6.0	4.0		
Resistencia a la compresión al cabo de una semana (Kg/cm <sup>2</sup> )	1494	1519	2026.5		
Solubilidad y desintegración, durante los primeros 7 días (%) **	1.6	1.4	0.8		

\*\* La desintegración durante la quinta semana era aproximadamente un 10% de la correspondiente a la primera semana.

1.1 Fosfatos metálicos

Los fosfatos de cinc son principalmente el fosfato monoácido de cinc  $ZnH_2O_4 \cdot 3H_2O$  ver tabla 16.

T A B L A 16

COMPOSICION Y PROPIEDADES DE ALGUNOS CEMENTOS DENTALES A BASE DE FOSFATO DE CINC

(Souder y Paffenberger)

Muestra	B (%)	C (%)	E (%)	F (%)	I (%)	K (%)
<b>Polvos</b>						
ZnO	99.7	98.0	92.4	90.3	89.5	88.
MgO			7.5	8.2	9.4	9.
SiO <sub>2</sub>	0.1		0.1	1.4	0.3	0.
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1		0.06	0.1		
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						1.
<b>Líquidos</b>						
PO <sub>4</sub>	55.2	64.3	64.6	52.6	57.9	64
Al	3.4	2.7	2.7	2.5	2.8	3.
Zn	3.1		1.6	7.1		
Mg					0.3	
<b>Propiedades físicas</b>						
Tiempo de endurecimiento (minutos)	6.0	8.0	9.0	7.0	10.0	10.0
Resistencia a la compresión al cabo de una semana (Kg/cm <sup>2</sup> )	945	875	875	945	875	910
Solubilidad y desintegración durante los 7 primeros días (%)	0.10	0.10	0.15	0.10	0.20	0.2

La reacción es muy rápida y exotérmica, de modo que para su empleo como cementos dentales se preparan sobre una refrigerada.

La resistencia a la compresión alcanza  $1350 \text{ Kg/cm}^2$ , cuando se prepara una fórmula adecuada.

También estos cementos alcanzan resistencias más elevadas en aceite que en el agua.

Los cementos de fosfato de cobre con un máximo de 2% en óxido de cobre añadido al fosfato de cinc se usan fundamentalmente por su valor antiséptico.

#### 1.2 Oxidos y ácido fosfórico.

El ácido ortofosfórico reacciona con los óxidos y haluros de aluminio, cromo, magnesio y circonio a temperaturas bajas de solamente  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La unión es relativamente insoluble en agua hirviendo y la resistencia después de envejecido puede superar en unos  $280 \text{ Kg/cm}^2$  al módulo de ruptura.

Cuando se calienta, se cree que la unión de fosfato se descompone, sin dejar materias extrañas, de modo que el cemento de alúmina tiene la refractariedad del corindón puro.

El ácido ortofosfórico se deshidrata a unos  $213 \text{ }^\circ\text{C}$ . dando lugar a ácido pirofosfórico y, calentando por encima de  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  con óxido de aluminio, se forma fosfato de aluminio; pero debe tenerse cuidado al calentar capas gruesas

de tales cementos para evitar la formación de ampollas y --  
grietas al evaporarse el agua.

Cuando se emplea pentóxido de fósforo en una mezcla se-  
ca, se observará la reacción exotérmica con el agua.

También deberá enfriarse por debajo de 70 °C el ácido -  
fosfórico muy concentrado.

Con ácidos fosfóricos más diluidos pueden añadirse reac-  
tivos de endurecimiento en frío para lograr un endurecimien-  
to en pocos minutos.

Pueden tener un tiempo de utilización de una hora y -  
necesitan al menos de un día, antes de ser curados a tempera-  
tura elevada.

Estos cementos tienen también una elevada resistencia  
a la erosión a altas temperaturas en atmósferas tanto oxidan-  
tes como reductoras.

### 1.3 Fosfatos ácidos.

Las uniones de fosfatos ácidos se han formado con alu-  
minio, berilio, cadmio, calcio, cobre, cromo, hierro, lanta-  
no, plomo, estaño, torio, vanadio, itrio, cinc y circonio;  
como sales monobásicas y dibásicas.

La resistencia del enlace se desarrolla calentando --  
para formar el metafosfato.

Puesto que se considera que la unión óptima se ha de  
lograr con un catión anfótero o débilmente básico que tenga

un radio iónico pequeño que dé lugar a la formación de una estructura desordenada, se considera que los fosfatos de magnesio y aluminio son especialmente satisfactorios.

Estas uniones pueden formarse por adición directa de los compuestos o por reacción en el sitio entre ácidos y óxidos, hidróxidos o sales de los elementos básicos, bien secos o en solución.

Para la preparación de cementos los fosfatos de aluminio se preparan con un porcentaje de agua libre del 10 al 30% como compuestos solubles en agua.

Pueden emplearse temperaturas hasta de 1500 °C y el fosfato de magnesio con relación  $MgO : 1,1 P_2O_5$  hasta temperaturas superiores a 1850 °C.

Los fosfatos ácidos de aluminio y magnesio pueden emplearse a altas concentraciones.

La unión se forma por precipitación de fosfatos mono y dibásicos que desarrollan enlaces de hidrógeno muy energéticos.

La alúmina fundida con arcilla y monofosfato de aluminio tiene un módulo de ruptura aproximadamente constante en intervalo de 200 a 1000 °C y después se eleva bruscamente hasta 175  $Kg/cm^2$  a 1300 °C.

Se pueden formar uniones similares con talco pulverizado y ácido fosfórico.

Estas combinaciones pueden tener una resistencia en verde de unos  $63 \text{ Kg/cm}^2$ , pero puede elevarse hasta  $3605 \text{ Kg/cm}^2$  cuando se calientan hasta  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 1.4 Fosfatos diversos.

Entre las uniones de fosfato diversas pueden incluirse combinaciones tales como alcohol etílico, MgO y  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Otro grupo es el formado por la melamina con pentacloruro de fósforo, pentóxido de fósforo u oxiclorigo, o bien pentacloruro de fósforo con trihidrozoída cianúrica o carboidrazada.

Estos forman uniones insolubles de metal-metal estables desde  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . hasta la temperatura del rojo oscuro.

#### 2. Cementos hidráulicos.

Los cementos hidráulicos que endurecen por hidratación se conocen generalmente como silicatos cálcicos o cemento Portland, aluminato cálcico o cemento aluminoso, cementos puzolánicos, cementos de escorias, cementos naturales de marga o caliza silícea y cementos de marga y yeso.

El silicato bórico, el aluminato bórico y algunos ferratos y ferritos tienen aplicación limitada como cementos hidráulicos.

Todos ellos requieren un exceso de agua en la superficie para retrasar la evaporación, los calores de hidratación suelen ser altos, siendo preciso vigilarlos y el cemen

to final tiende a ser poroso.

Esto es particularmente cierto en el caso del cemento Portland.

Los poros pueden rellenarse por impregnación con silica tos sódicos o fluosilicatos metálicos, etc., que pueden -- reaccionar con el calcio libre y formar precipitados en los poros.

### 2.1 Cemento Portland.

El cemento Portland consiste en  $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$  y  $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , con proporciones inferiores de  $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  y  $4 \text{ CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Sus propiedades se varían modificando la mezcla original de caliza y arcilla que se funde y una vez pulverizada se -- mezcla generalmente con una pequeña cantidad de yeso.

Los 5 tipos de cemento Portland que se admiten generalmente son:

- a) Tipo I para construcción en general;
- b) tipo II de resistencia moderada a la acción de los sulfatos y con el calor de fraguado medio;
- c) tipo III altas resistencias iniciales;
- d) tipo IV bajo calor de hidratación;
- e) tipo V resistentes a los sulfatos.

TABLA 17 LIMITACIONES QUIMICAS EN LAS ESPECIFICACIONES DEL  
CEMENTO PORTLAND 1947

	Tipo de cemento				
	I	II	III	IV	V
Oxido magnésico (MgO), máximo %	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0
Trióxido de azufre (SO <sub>3</sub> ), máximo % cuando el 3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> es de 8% o menos	2.0	2.0	2.5	2.0	2.0
cuando el 3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> es de más de 8%	2.5	2.0	3.0	2.0	2.0
Pérdidas por calcinación, máximo %	3.0	3.0	3.0	2.3	3.0
Residuo insoluble, máximo %	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Sílice (SiO <sub>2</sub> ), mínimo %		21.0			
Alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), máximo %		6.0			4.0
Oxido férrico (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), máximo %		6.0		6.5	5.0
Silicato tricálcico (3CaO.SiO <sub>2</sub> ), máximo %		50.0		35.0	50.0
Silicato dicálcico (2CaO.SiO <sub>2</sub> ), mínimo %				40.0	
Aluminato tricálcico (3CaO,Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), máx. %		8.0	15.0	7.0	5.0

Fuente: A.S.T.M. C150-47.

En la hidratación las sales de calcio se hidrolizan - con formación de hidróxido cálcico y gel de sílice, en tanto que el silicato dicálcico así como el silicato se hidratan como 2 CaO.SiO<sub>2</sub>. 4H<sub>2</sub>O.

Existen variaciones debidas a la modificación de las condiciones de hidratación y a la temperatura.

El yeso elimina el endurecimiento relámpago debido a la disolución rápida del aluminato tricálcico.

Pueden adicionarse agentes aireantes tales como los extractos de madera de pino o la sal de trietanolamina de un hidrocarburo sulfonado.

Debe esperarse tiempo hasta que el cemento alcance su resistencia máxima.

Bajo condiciones adecuadas ésta puede ser de  $350 \text{ Kg/cm}^2$  a los 28 días y existe la opinión de que, en condiciones que no supongan ataque del cemento, ésta continúa aumentando de resistencia durante toda la vida de la obra.

El hormigón es un conglomerado de agregados gruesos con arena, cemento Portland y agua.

Un mortero se define como una mezcla de cemento, agua y agregado fino, en tanto que se llama lechada a una pasta de cemento que se mantiene con consistencia cremosa durante la mezcla y la puesta en obra.

En algunos casos se llama así a un mortero fino empleado en el relleno de grietas estrechas.

## 2.2 Cementos de cal.

En condiciones hidrotérmicas medias se forman silicatos cálcicos hidratados por la reacción de una forma activa de sílice con la cal.

Las uniones refractarias desarrolladas bajo presión a

a elevadas temperaturas en presencia de vapor soportan temperaturas de 650 °C.

Pueden adicionarse silicatos sódicos para incrementar la velocidad de la reacción y elevar la resistencia a la vez que se reduce la absorción de agua y la porosidad.

El cemento roma se forma calcinando arcilla o cenizas volcánicas, cal y arena.

### 2.3 Cementos de escoria.

La escoria de horno alto es un producto vítreo que puede templarse y granularse.

Este vidrio reacciona en agua con sustancias donadoras de cal y forma un cemento que tiene gran resistencia al agua y bajo calor de hidratación.

La sustancia aportadora del cal puede ser cemento -- Portland, sulfato cálcico u óxido cálcico.

Se ha demostrado que la sosa cáustica o el silicato sódico en pequeñas cantidades son beneficiosos ver tabla 18.

TABLA 18

RESISTENCIA RELATIVA AL APLASTAMIENTO (EN Kg/cm<sup>2</sup>) DE LOS HORMIGONES DE CEMENTO PORTLAND NORMAL Y DE ESCORIAS ACTIVADAS (PURDON)

Resistencia a la compresión tras envejecimiento durante	Agentes añadidos a las escorias belgas						Estándar
	1	2	3	4	5	6	7
	NaOH solución 6 %*	CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> Ca(OH) <sub>2</sub> *	Cal 20% apagada	Portland normal 41.4 %	Cemento blanco 41.4%	18% anhídrita 2% de cal apagada	Hormigón de Portland normal
24 horas	249	318	73	75	45	108	176
3 días	336	420	225	239	155	277	268
7 días	387	501	372	396	215	309	343
28 días	511	539	407	486	367	406	482

\* Equivalente a 6 % de NaOH en el agua de mezcla.

La mezcla de escoria con un 10 a un 30% de anhídrita se conoce como cemento sobresulfatado.

Otros cementos de base escoria de horno alto formados con cemento Portland son el "Eisenportland Zement" equivalente al cemento Portland siderúrgico, el "Hochofen Zement" - equivalente al Portland de alto horno, el "cemento metalúrgico de hierro" equivalente al cemento Portland siderúrgico, - el "Cemento de laitier a base de cemento artificial" equivalente al siderúrgico clínker.

El cemento "erz" o Ferrari es cemento Portland a base de óxido de hierro.

El cemento Kuhl o cemento Bauxitland esta formado de - bauxita y cemento Portland.

#### 2.4 Cementos Puzolánicos

La puzolana, roca volcánica silícica de origen antiguo, forma con el cemento Portland un producto que resiste las - aguas corrosivas.

Estas mezclas se denominan cementos puzolánicos o trass.

El tipo 30-70 contiene 30% de trass y 70% de clínker, en tanto que el 50-50 lleva un 50% de cada uno.

Estos cementos tienen alta estabilidad dimensional y - dan lugar a una reacción ligeramente exotérmica.

Son más ligeros que el cemento Portland y tienen una densidad de 2.65 a 2.75.

El tipo 30-70 da mayor resistencia y muestra mejor resistencia al agua, en tanto que el tipo 50-50 muestra mayor resistencia a la desintegración por las soluciones salinas tales como sulfato de magnesio.

El tratamiento con ácido clorhídrico aumenta la resistencia del cemento.

### 2.5 Morteros de Cal.

Es bien conocido el uso de CaO hidratado aplicado en enlucidos y en los morteros para la construcción.

El tipo N o normal de cal hidratada no tiene límite para los óxidos no hidratados, en tanto que el tipo S o de cal hidratada especial tiene un límite superior.

La cal de alta calidad tiene un contenido mínimo de CaO de un 75%, y la cal alta en magnesio tiene un contenido mínimo de un 20% de MgO.

La llamada cal hidráulica cálcica hidratada tiene un contenido máximo de MgO de un 5%.

Si existe mayor cantidad se la conoce como cal hidráulica hidratada alta en magnesia.

La cal que se emplea en usos estructurales contiene de 60 a 80% (CaO-MgO), 14 a 26% de SiO<sub>2</sub> y no más de un 12% de (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o 10% de CO<sub>2</sub>.

La cal viva u óxido cálcico sin hidratar es más barata y se emplea en las operaciones en gran escala.

La masilla de cal es una dispersión de hidróxido cálcico coloidal en una solución saturada de cal.

Pueden emplearse gases de chimenea para la carbonatación y piedra molida como carga para formar un producto que tiene una resistencia al aplastamiento de  $548 \text{ Kg/cm}^2$  y con una resistencia de unión al acero de unos  $210 \text{ Kg/cm}^2$ .

La forma de cristalización puede controlarse por la temperatura.

Hasta  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  precipita calcita hexagonal; a partir de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  se forma aragonito y en el intervalo de temperaturas se forma una mezcla de ambos tipos cristalinos.

Los morteros de cal son mezclas de cal hidratada y arena con el agua necesaria para facilitar el trabajo.

Los enlucidos de cal se preparan con aproximadamente un volumen de masilla de cal, dos volúmenes de arena y una cantidad adicional de fibra o pelo.

Pueden endurecerse por adición de yeso calcinado, por ejemplo, cemento Keene.

El estuco es generalmente una mezcla de cemento Portland con cal, o yeso o escayola.

Estas ligaduras a base de cales hidráulicas se fortifican según van carbonatándose por exposición al aire.

## 2.6 YESO

El yeso deshidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ ) se conoce como

Yeso de París, yeso para paredes o escayola dental, dependiendo de su uso.

El cemento Keene se obtiene calentando el yeso hasta 110 °C. sumergiendo el semihidrato formado en una solución de sulfato de aluminio y cociendo de nuevo a unos 400 ó 500 °C.

Este forma un enlucido de acabado duro apto para suelos y enlosados.

Los cementos Parian y Martín son similares empleando el primero bórax y el segundo carbonato potásico en lugar de alumbre.

El yeso de Spencer es una mezcla de yeso de París y de cemento Portland que contiene sulfato de aluminio y arena.

Las ventajas principales son su baja expansión en el fraguado y su alta resistencia al aplastamiento en seco.

El semihidrato del yeso de París es bastante soluble en agua a bajas temperaturas y recristaliza rápidamente dando dihidrato, yeso, que forma una estructura ligera, pero resistente.

Puede fraguar bajo agua, pero su solubilidad lo hace poco satisfactorio para exposiciones continuas al agua o a humedades elevadas.

Puede recurrirse al recubrimiento con resinas y otros materiales resistentes al agua.

El producto "Hydrocal" requiere menos cantidad de agua para preparar la masa y se obtiene en condiciones especiales de temperatura y atmósfera de vapor.

Puede recurrirse a varios aditivos para controlar el tiempo de endurecimiento, la resistencia y la expansión de la masa hidratada.

Los acelerantes son materiales tales como sulfato de cinc, carbonato de sodio o yeso ya fraguado.

El bórax y algunos materiales orgánicos como el ácido tartárico y la cola actúan como retardantes.

La expansión puede controlarse por la relación de arena añadida, así como por la adición de bórax o arcilla.

La tabla 19 indica cómo varía la resistencia de un mortero endurecido en función del contenido en agua.

La resistencia máxima se obtiene al cabo de 24 h.

Los yesos fraguados requieren de 2 a 3 días para la hidratación completa.

Si se congelan es preciso descongelarlos y completar el secado a continuación.

T A B L A 19

ALGUNAS PROPIEDADES DEL YESO  
(SKINNER)

Tiempo de mezclado 1 minuto

---

Relación agua yeso (ml/mg)	Tiempo de fraguado (min)	Expansión en fraguado %	Resistencia al aplastamiento (Kg/cm <sup>2</sup> ) en seco
0.45	3.25	0.51	266
0.60	7.25	0.29	182
0.80	10.50	0.24	112

---

## ADHESIVOS CERAMICOS

Uno de los desarrollos técnicos espectaculares de los años recientes ha sido en el campo de los adhesivos cerámicos.

Los vehículos supersónicos del espacio requieren uniones de sus estructuras resistentes a altas temperaturas.

Wright Air Development División, Bureau of Naval -- Weapons, Army Ordnance y los subcontratistas industriales - han desarrollado con éxito adhesivos cerámicos para unir - aceros y otras aleaciones con condiciones de operación con márgenes de 700 °F. para arriba.

El trabajo de mediados de 1958 resultó en proveer de uniones de gran fuerza usando adhesivos cerámico-óxido de uniones vítreas.

Sin embargo, éstos poseían solos una pobre resistencia a la humedad y, por consecuencia, tienen una limitada aplicación.

Recientemente, éste y otros problemas se han sobrepasado, y está emergiendo una nueva industria de materiales nuevos.

Cuando los cerametales (cerámico/metálicos) se usan directamente como adhesivos, son demasiado refractarios; sin embargo, si los materiales que los componen se muelen

finamente y se incorporan en una matriz vítrea, se vuelven apropiados como adhesivos estructurales.

El trabajo original en esta área envuelve pesos iguales de vidrio de borosilicato de plomo y cobalto metálico.

#### Orgánicos.

Los programas orgánicos han desarrollado adhesivos operando arriba de 500 °F por un tiempo de servicio relativamente largo.

Se están desarrollando adhesivos orgánicos de polímeros que soporten exposiciones cortas a temperaturas arriba de 500 °F.

Como un ejemplo, se han desarrollado resistencias a la tracción de deslizamiento de 2000 y 3000 psi a la temperatura del cuarto.

Una retención de aproximadamente el 50% de su resistencia sigue existiendo después de 10 minutos a 700 °F, y existe una retención del 20% después de 10 minutos a 1000 °F.

Los programas principales de desarrollo que se están llevando a la fecha en relación a los adhesivos orgánicos envuelven la preparación de cargas especiales (óxidos metálicos, etc.) y aditivos que provean una unión más íntima molecular (pentóxido de arsénico, etc.).

Semiorgánicos e Inorgánicos.

Recientemente se han desarrollado adhesivos de polímeros semiorgánicos que proveen fuerzas estructurales arriba de 1000 <sup>a</sup>F por periodos cortos de tiempo.

Los sistemas más prometedores son fenólicos modificados, por ejemplo, fenólicos-epoxy y fenólicos-silicones inorgánicos cargados.

Los fenólicos sin modificar, apretadamente desnaturalizados son en extremo susceptibles a la degradación por oxidación; mientras que las epoxy débilmente desnaturalizadas solas se vuelven termoplásticas en las temperaturas altas.

Las epoxy-novolacs son convertidas en polímeros fuertemente desnaturalizados con agentes de curado, tales como la melamina (compuestos semiinorgánico) y pentóxido de arsénico (compuesto inorgánico).

Se están preparando compuestos que demuestran propiedades de temperaturas altas mejoradas por medio de la interacción de un compuesto fenólico con siloxano.

Los sistemas de compuestos adhesivos de resina fenólica-siloxano que se preparan con un peso igual de polvo de aluminio tienen una buena retención de su fuerza a 500 <sup>a</sup>F o arriba.

## ADHESIVOS SINTETICOS

### Adhesivos Celulósicos.

Se puede hacer una clasificación de los adhesivos derivados de celulosa basándose en sus características de solubilidad.

Algunos, como el nitrato de celulosa y la etilcelulosa, son solubles en solventes orgánicos; mientras que la metil celulosa, hidroxietil celulosa y carboximetil celulosa son solubles en agua.

En donde se necesita un máximo de resistencia al agua, no se pueden usar estos últimos tipos.

Por el contrario, en donde se vaya a imprimir papel - con una tinta soluble en orgánicos, se pueden preferir en la superficie del papel un ligante soluble en agua, que mantenga las fibras juntas y prevenga la penetración de la - tinta soluble.

Se da en la tabla 20 un sumario de la clasificación de las uniones, solubilidad y características de comportamiento de los adhesivos celulósicos.

### Adhesivo para todo uso.

Un adhesivo para todo uso y que ha sido usado en la - mayor variedad de aplicaciones es el nitrato de celulosa - disuelto en solventes apropiados.

Es un adhesivo a prueba de agua, claro y flexible para usarse en porcelana china, madera, metal, vidrio, papel y cuero.

En las superficies no porosas como la del vidrio, se da un recubrimiento delgado en cada superficie y se retienen o aprietan juntas hasta que el cemento seque.

En superficies porosas tal como la madera, se aplica una capa delgada y se deja secar.

Después se pone una segunda capa y se juntan las dos superficies y se aprietan hasta que se seque el adhesivo.

T A B L A 20

	Clasi- fica- ción de liga- du- ras a	Disolventes b	Margen de	efectividad de la
			<u>resistencias</u>	<u>ligadura con:</u>
			A D C F H	M M H V C P T C
			g i a r o	a e u i u a e e
			u <sup>S</sup> o l f n	d t l d e p x r
			a l o o g	e a e r r e t á
			v e r o	r l i o l i m
			n	a e o l i
			t	s e c
			e	s a
			s	s
Tipo de base plástica				
Acetato de celulosa	SR,F	Cl, E, K	F M G F E	M P P P G E G F
Acetato butirato de celulosa	SR,F	A + H, Cl, E, N, K	G F F F E	M F F F G E E F
Nitrato de celulosa	SR	E, K (+A, H)	F F M F E	G F P M E E E M
Etil celulosa	SR,F	A, E, H, K	G P F E E	F M G P M E G P
Hidroxietil celulosa	SR,F	W	P E G G M	- - F - G E E G
Metil celulosa	SR	W	P E M G E	M P F P M E M P
Sodio carboximetil celulosa	SR	W	P E M G F	- - - - -

a Código para la clasificación de ligadura: SR=Disolvente removido de la solución o emulsión;  
F= fundido por calor.

b Código para disolventes: A= Alcoholes; Cl= Hidrocarbones clorinados; E= Esteres; H= Hidrocarbones aromáticos; K= Cetonas; N= Nitrohidrocarbones; W= Agua (solución o emulsión).

c Código para márgenes: E= Excelente; G=Bueno; M= Moderado; F= Regular; P= Pobre.

Fuente: Modern Plastics Encyclopedia, Nueva York (1960).

Pastas para papel tapiz.

Uno de los miembros más jóvenes de la familia de los -  
celulósicos, la metil celulosa, es el principal ingrediente  
en la pasta "descamadora" usada para aplicar el papel tapiz  
en los bastidores de las películas.

Inicialmente, el papel tapiz que se aplicaba a los bas-  
tidores de los escenarios se hacía usando almidón o pasta -  
de harina.

Después de que la toma había pasado, se tenía que qui-  
tar el papel tapiz con técnicas lentas y vigorosas, que en-  
volvían vapor directo, sopletes y soluciones fuertemente al-  
calinas.

Se encontró que la metil celulosa ("Methocel") mezcla-  
da con glicerina y agua era un adhesivo ideal para el papel  
tapiz, que detenía con firmeza el papel a los bastidores -  
cuando se requería, pero que permitía quitar o descamar el  
papel sin que causara ningún daño al bastidor y con el míni-  
mo de esfuerzo.

Otro miembro de la familia de los celulósicos, la car-  
boximetil celulosa, es usada por Sears Roebuck en su pasta  
de celulosa para papel tapiz Workmaster CME para hágalos--  
usted-mismo.

Imparte un excelente deslizamiento, se mantiene húme-  
da, no mancha, y no se fermenta aun después de dejarla -

reposar por días.

Aditivo para adhesivos.

La metil celulosa se usa en algunos adhesivos como un aditivo para controlar la viscosidad, especialmente en las colas de fenol formaldehído de "fraguado en caliente" y en otros adhesivos de prensado en caliente.

Una pequeña cantidad puesta en esos adhesivos hace que se forme un gel cuando se calienta, previniendo así una excesiva penetración en el papel o en las existencias de cartoncillo.

También se usa en ciertas colas de fraguado en frío como un medio de controlar la viscosidad.

La buena estabilidad de las soluciones de Methocel dentro de un margen relativamente amplio de acidez lo hace útil en las emulsiones de acetato de polivinilo, las que son ampliamente usadas como adhesivas.

Para modificar los adhesivos de almidón, se puede agregar el "Methocel" H G a las soluciones de almidón de 130 o 150 °F sin que haya precipitación.

Uno de los principales usos para la hidroximetil celulosa es como un ingrediente de las emulsiones de acetato de polivinilo, en donde actúa como un coloide de protección y espesamiento.

Muchos adhesivos a base de agua están basados en emulsiones de acetato de polivinilo.

En estas aplicaciones la resina de acetato de polivinilo es el verdadero adhesivo, y el derivado de celulosa es un agente aditivo importante.

Ocasionalmente es agregado el acetato de celulosa oxidado a los recubrimientos de acetato de celulosa para mejorar su adhesión.

Se pueden obtener adhesiones mejoradas para metal, papel, cartoncillo y otras superficies con el uso de 1:4 o 2:1 partes por peso de acetato de celulosa oxidada a acetato de celulosa en una laca o adhesivo.

Es especialmente efectiva cuando se usa un cantidades muy pequeñas, hasta el 1%, en solventes activos adhesivos para adherir la película de acetato de celulosa y revestimiento de hojas de cartón bristol altamente satinado.

#### Adhesivos para córneas

Aún el trabajo extremadamente delicado de adherir un lente de contacto de vidrio o plástico a la córnea del ojo se hace con celulósicos.

Las soluciones para lentes de contacto usan el "Methocel" (grado N.F.).

Este material ha sido extensamente probado en animales de laboratorio y la amplia experiencia con humanos ha -

demostrado que la metil celulosa no es irritante a la piel.

Polvo adhesivos.

Ha sido introducido por la Eastman Chemical Productos, Inc. un adhesivo en polvo usando el acetato butirato de celulosa de 1/2 seg., para aplicaciones de sellado en caliente.

El material trabaja bien con el papel, madera, telas y materiales porosos y semiporosos similares.

Está compuesto del 80% de acetato butirato de celulosa de 1/2 seg y 20% de fosfato de trifenilo y sella a 325 °F con una presión de 40 a 60 lb/plg<sup>2</sup>.

Recubrimientos selladores al calor para celofán.

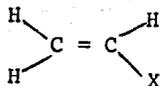
El celofán, tal como sale de las máquinas de moldeo, tiene un valor comercial relativamente pequeño debido a que no se puede sellar con el calor y tiene un alto grado de permeabilidad al vapor húmedo.

Estas dos desventajas son superadas por la aplicación de lacas de sellado al calor a base de nitrocelulosa.

Polímeros de Vinilo para adhesivos.

Los polímeros de vinilo son sustancias macromoleculares formadas por (adición) polimerización de aquellos productos químicos orgánicos monomoleculares que contienen la doble ligadura de vinilo o etilénica no saturada.

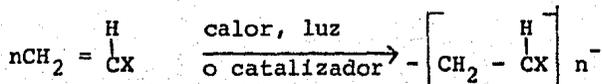
Estrictamente, un monómero de vinilo es



en donde X es un hidrógeno, halógeno, alquil, aril, éster u otro grupo.

Por lo general el término de polímero de vinilo ha sido usado para incluir una variedad de resinas, plásticos, elastómeros y fibras obtenidas de la polimerización de monómeros que tienen una o más dobles o triples ligaduras sin saturar, incluyendo las diolefinas como el butadieno, vinilidenos como el cloruro de vinilideno o metil metacrilato y vinilidenos tal como el anhídrido maleico.

La ecuación general para la polimerización del vinilo es:



La naturaleza química del sustituyente del grupo X, el largo y configuración de la cadena macromolecular, la presencia de una (homopolímero) o de más de una (copolímero) especies de monómero y la forma física (polvo, emulsión, solución, glóbulo, etc.) de un polímero de vinilo son algunos de los factores que determinan su uso como adhesivo.

La tabla 21 enlista varios homopolímeros de vinilo -  
representativos de posible interés para la industria de -  
los adhesivos.

T A B L A 21 POLIMEROS DE VINILO

FORMULA DEL MONOMERO	POLIMERO	ABREVIACION
$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{H}$	Polietileno	PE
$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{CH}_3$	Polipropileno	PP
$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{Cl}$	Cloruro de polivinilo	PVCl
$\text{CH}_2=\overset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{Cl}$	Cloruro de polivinilideno	PVCl <sub>2</sub>
$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	Poliestireno	PS
$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	Polidicloro estireno	PDCIS
$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{COOCH}_3$	Acetato de polivinilo Alcohol polivinílico Polivinil butiral Polivinil formal*	PVAc PVCH PVB PVF
$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{COOC}_2\text{H}_5$	Propionato de polivinilo	PVPr
$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{COOC}_3\text{H}_7$	Butirato de polivinilo	PVBu
$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{COOC}_{17}\text{H}_{35}$	Estearato de polivinilo	PVSt
$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{COOC}-\text{C}_6\text{H}_5$	Benzoato de polivinilo	PVBz
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Polibutadieno	PBD
$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Polisopreno	PI
$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Polidimetil butadieno	PDMD
$\text{CH}_2=\overset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Policloropreno	PCI

$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{OOOH}$	Acido poliacrílico	PAA
$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{OOOCH}_3$	Acrilato de polimetilo	PMA
$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{OOOC}_2\text{H}_5$	Acrilato de polietilo	PEA
$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{OOOC}_4\text{H}_9$	Acrilato de polibutilo	PBA
$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{OOOC}_8\text{H}_{17}$	Acrilato polietil hexilo	PEHA
$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{OOOH}$	Acido polimetacrílico	PMMA
$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{OOOCH}_3$	Metacrilato de polimetilo	PMMA
$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{OOOC}_2\text{H}_5$	Metacrilato de polietilo	PEMA
$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{OCN}$	Poliacrilonitrilo	PAN
$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{OCN}$	Polimetacrilonitrilo	PMAN
$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}\overset{\text{H}}{\text{C}}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{OOOH}$	Crotonato de polivinilo	PVCr
$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_2\text{COOH}}{\text{C}}\text{OOOH}$	Acido politacónico	PItA
$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_2\text{COOCH}_3}{\text{C}}\text{OOOCH}_3$	Itaconato de polidimetilo	PIMeIt
$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5}{\text{C}}\text{COOC}_2\text{H}_5$	Itaconato de polidietilo	PDEIt
$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{OONH}_2$	Poliacrilamida	PAM
$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{OONH}_2$	Polimetacrilamida	PMAM

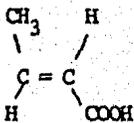
$\text{CClF}=\text{CF}_2$	Policlorotrifluoroetileno	$\text{PClF}_3\text{E}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CCH}_3 \end{array}$	Polisobutileno	PIBy
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_2=\text{COOCH}_3 \end{array}$	Eter polivinilmetilo	FMME
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_2=\text{COC}_2\text{H}_5 \end{array}$	Eter etil polivinilo	FVEE
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CN} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$	Polivinilpirrolidona	FVP
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{COCH}_2\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Eter isobutil polivinilo	PVIBI

Otros compuestos no saturados, los vinilenos, no se polimerizan por sí mismos pero rápidamente forman copolímeros.

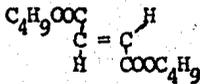
Dentro de estos monómeros están:

FORMULA DE MONOMERO

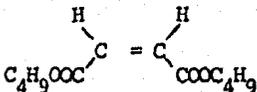
MONOMERO



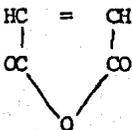
Acido crotonico



Fumarato de dibutilo



Maleato de dibutilo



Anhídrido maleico

### Polimerización del radical libre del vinilo.

Se sintetizan los polímeros de vinilo por una reacción en cadena tipo propagación en la cual un grupo "activado" - de vinilo se agrega al vinilo no saturado en la doble ligadura de etileno, un monómero por medio de una ligadura de - valencia; simultáneamente es activada la doble ligadura del monómero y pueden agregarse más monómeros.

Así es como cientos y miles de moléculas de monómeros se ligan para formar unas cadenas macromoleculares o polímeros por el progreso de polimerización de adición.

Inicialmente se activa la doble ligadura del vinilo ya sea térmicamente, o fotoquímicamente, por reacción de un - radical libre iniciador o por reacción con un catalizador iónico.

Las polimerizaciones de adición industriales para -- hacer adhesivos se inician, por lo general por medio de un radical libre obtenido de la descomposición de agentes oxidantes tales como el peróxido de benceno.

Un radical libre es una molécula estabilizada de resonancia que tiene un electrón sin unir y que rápidamente forma una ligadura covalente con un átomo de carbono de una - ligadura de vinilo por medio de unir su electrón impar.

Simultáneamente, la ligadura de vinilo es activada ya que ahora ella tiene un electrón sin unir en el otro átomo

de carbono; es así como se inicia una reacción en cadena de radicales libres.

Las moléculas activadas llevan a cabo sus reacciones de adición en cadena con las moléculas del monómero tan rápidamente, que ordinariamente sólo se pueden encontrar en el proceso de reacción, polímeros de cadenas largas o monómeros sin reaccionar.

No se aíslan los intermediarios en contraste con la condensación por etapas correctamente llevadas del tipo de polimerización de monómeros como el fenol y formaldehído.

El crecimiento de la cadena de un polímero cuando su punto activado se desactiva por colisión con un punto similar de otra cadena en crecimiento o con un radical libre, un fragmento del catalizador u otro componente del sistema de la polimerización que sea capaz de terminar la reacción en cadena.

Las propiedades finales del polímero dependen de muchos factores que operan durante la polimerización al igual que de la estructura (grupos funcionales) del monómero original.

Pruebas, caracterización y uso en adhesivos.

Existe ahora equipo elaborado y métodos de prueba por medio de los cuales se pueden determinar la estructura y -

propiedades de los polímeros

Algunas de las distinciones que se hacen para ayudar a determinar el potencial de un polímero en adhesivos son:

Tamaño de cadena (peso molecular);  
naturaleza amorfa en contra de la cristalina;  
temperatura de transición de ahulado a comportamiento vítreo;  
fuerza cohesiva o de tracción;  
compatibilidad con varios productos químicos;  
polaridad;  
propiedades eléctricas;  
estabilidad dimensional;  
naturaleza suave, dura, quebradiza, pegajosa o cerosa;  
la habilidad de los grupos agregados a la cadena del polímero de entrar en posteriores reacciones;  
y resistencia al agua, ácidos, solventes y otros productos químicos.

La adhesión a superficies específicas; resistencia de la unión al envejecimiento temperaturas extremas y químicas, características de aplicación apropiadas y su economía son algunas de las consideraciones importantes.

## ACETATO DE POLIVINILO Y POLIMEROS RELACIONADOS PARA ADHESIVOS

Debido a su costo relativamente bajo, facilidad de obtención, amplia compatibilidad y características adhesivas excelentes, actualmente el acetato de polivinilo se usa en adhesivos para encuadernación, bolsas de papel, cartones para leche, popotes para beber, sobres, cintas engomadas, tubos enrollados, cajas plegadizas, etc.

### Monómero

El acetato de polivinilo es el miembro de la familia de ésteres de vinilo más fácilmente obtenible y de más amplio uso.

Este líquido incoloro inflamable se preparó por primera vez en 1912.

Los procesos de fase líquida se comercializaron inicialmente en Alemania y Canadá, pero por lo general éstos han sido reemplazados por los procesos de fase vapor.

Ambos métodos están basados en el carburo de calcio al utilizar el ácido acético reaccionándolo con un exceso de acetileno.

### Polimerización

Los primeros estudios de la polimerización del acetato de polivinilo y de la estructura y propiedades del polímero fueron hechos durante el primer cuarto de este siglo.

La polimerización comercial estaba funcionando para 1929.

Es común para iniciar la polimerización el uso de radicales libres, generados por la descomposición de peróxidos orgánicos tales como el benzoilo o peróxido de hidrógeno o de los "per" inorgánicos tales como el persulfato de amonio o de potasio.

Se usan los métodos convencionales de polimerización de masa, suspensión y emulsión.

Por lo general, las reacciones se llevan a cabo a temperaturas arriba de la temperatura del cuarto.

Recientes estudios sobre la polimerización a temperaturas del cuarto o abajo de ellas, con técnicas de irradiación y el uso de catalizadores iónicos delinear la preparación de nuevas modificaciones.

Moléculas más largas y rectas, tamaños más finos de partículas en el caso de emulsiones.

Acetato de polivinilo copolimerizado con varios monómeros de vinilo.

Son comonomeros comercialmente importantes el cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, dibutilo y otros maleatos y fumaratos de dialquilo, los ácidos crotónico, acrílico, metacrílico y sus esterés, pirrolidona y etileno de vinilo.

Un monómero que no se combina solo con el acetato de

vinilo puede combinarse con el uso de un tercer monómero - que se copolimeriza con ambos.

La "injercción" puede usarse con monómeros como el estireno, que no se copolimeriza con el acetato de vinilo.

#### Resinas sólidas

El acetato de polivinilo sólido se ha manufacturado a través de tres procesos: en masa, solución y suspensión o "polimerización de burbuja".

Originalmente se usaron los dos primeros procesos; sin embargo han sido suplantados de una manera extensiva por el proceso de suspensión acuosa.

El último permite temperaturas más fáciles de controlar, exime de disolventes peligrosos y evita los peligros inherentes de la polimerización en masa.

Todavía se prefieren los procesos de masa y solución para producir resinas de bajo peso molecular y para propósitos especiales.

El acetato de vinilo es una resina termoplástica, sin olor, sin sabor, no tóxica, esencialmente clara e incolora.

Tiene una estructura no cristalina y relativamente ramificada.

La mayoría de los grados de resina tienen hasta cierto punto una amplia distribución en su peso molecular.

No se funden de golpe, pero se suavizan sobre un radio

de temperatura.

La resina no es afectada por la luz solar, luz ultravioleta, ni por el aire, absorberá una pequeña cantidad de agua.

El acetato de polivinilo es neutro y no corrosivo.

Los diversos grados tienen una buena estabilidad al calor abajo de  $100^{\circ}\text{C}$ , demuestran una pequeña decoloración aproximadamente a  $150^{\circ}\text{C}$  y se descomponen entre  $200$  y  $250^{\circ}\text{C}$  son suaves a  $50^{\circ}\text{C}$ , pero quebradizos a  $10$  o  $15^{\circ}\text{C}$ .

El acetato de polivinilo se quema lentamente.

Las propiedades químicas y reacciones del acetato de polivinilo son aquellas típicas de los ésteres estables.

Se dan en la tabla 22 algunas de las propiedades del acetato de polivinilo que son sustancialmente las mismas para todos los grados comerciales.

T A B L A 22 PROPIEDADES FISICAS DEL ACETATO DE POLIVINILO

Densidad, a 20 °C	1.19 g/ml
Indice de refracción, a 20 °C	1.466
Absorción de agua	2%
Coficiente térmico de la expansión lineal	$8.6 \times 10^{-5}$ por °C
Conductividad térmica	$38 \times 10^{-5}$
Calor específico	0.39 cal/ g °C
Momento dipolar	1.85 unidades Debye
Resistencia dieléctrica a 30 °C	1 000 v/mA

### ALCOHOL POLIVINILICO

#### PREPARACION Y PROPIEDADES

El alcohol polivinilico se produce reemplazando los grupos éster del acetato de polivinilo o de otros ésteres vinílicos con grupos de hidroxilos.

Los procesos involucran la alcoholólisis en metanol o etanol usando un ácido (por ejemplo, sulfúrico) o un álcali (por ejemplo, metóxido de sodio) como catalizadores.

En ambos procesos se puede controlar la extensión del reemplazamiento de los grupos de acetato.

Se describe la extensión de diversas maneras; como grado de saponificación, porcentaje de hidrólisis y porcentaje residual de grupos de acetato.

La mayoría de los alcoholes polivinílicos contienen de un 60 a un 100% de reemplazamiento del acetato por grupos - hidroxílicos.

Los grados comerciales del acetato de polivinilo-alcohol que son solubles en agua o dispersables en ella, se les denomina alcoholes polivinílicos junto con los grados "totalmente hidrolizados".

Se dan en la tabla 23 las propiedades comunes de la mayoría de los grados de alcohol polivinílico hechos por un manufacturero.

Tamaño de partícula, densidad de la masa, color, facilidad de solución, tendencia a espumarse, estabilidad y características similares varían dentro de los grados "equivalentes" provistos por diferentes manufactureros, los cuales dependen de sus procesos.

T A B L A 23 PROPIEDADES FISICAS DEL ALCOHOL POLIVINILICO

Forma física	Polvo granulado claro o paja - clara
Peso específico	1.19 - 1.27
Densidad de la masa	30-40 lb/pies <sup>3</sup>
Índice de refracción, n <sub>D</sub> , 25 °C	1.51
Resistencia a la tracción 50% - de humedad relativa	22 000 lb/plg <sup>2</sup>
Elongación, 50% de humedad - relativa	a 300% sin plastificar, a 600% plastificados
Coefficiente térmico de expansión lineal	$1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ de 0-50 °C plastificado
I.C.I. Dureza Sward	27-57% contra vidrio con 50% de humedad relativa
Temperatura de junta térmica	110-150 °C
Estabilidad al calor	Oscurecimiento, degradación - lenta > 100 °C. Rápida degradación, descomposición > 200°C.
Efecto de la luz	Negligible
Velocidad de inflamación	Lenta
Impermeabilidad al gas	Alta
Resistencia a la humedad	Buena
Disolventes orgánicos	Generalmente insoluble

Las características de las soluciones acuosas del alcohol polivinílico varían con el porcentaje de hidrólisis y con el peso molecular de la resina de acetato de polivinilo intermediaria.

Los grados bajos de peso molecular, porcentaje bajo (ca. 70 a 80) de hidrolizado se disuelven rápidamente en el agua a la temperatura del cuarto.

Los grados de peso molecular alto, alto porcentaje (ca. 95 a 100) se disuelven mejor dispersándolos en agua fría y calentándolos a 85 o 95°C con agitación.

El calentamiento se puede llevar a cabo con serpentines de agua caliente, pailas enchaquetadas o inyecciones de vapor.

Los grados medios de peso molecular, porcentaje medio (ca. 80 a 95) de hidrolización se disuelven o dispersan por medio de una lenta adición en agua fría con agitación.

La temperatura entonces se puede elevar hasta 60 u 80°C para apresurar el proceso de disolución.

#### REACCIONES Y MODIFICACIONES

Comparado con el acetato de polivinilo, el alcohol polivinílico no sólo tiene propiedades especiales sino también una mayor reactividad química.

El arreglo de sus grupos de hidroxilo son predominantemente unidades 1,3- glicol y las posibilidades de uniones de hidrógeno en solución y en película son las claves de su versatilidad.

Una de las reacciones más útiles del alcohol polivinílico es su condensación con aldehídos para formar resinas acetales.

El alcohol polivinílico reacciona con el ácido bórico para formar un éster soluble de metanol rápidamente hidrolizable.

Se usa el ácido bórico con soluciones acuosas del alcohol polivinílico en el encolado textil.

Se agrega el bórax, a las soluciones acuosas de la resina, para aumentar su viscosidad o, en cantidades mayores, para formar gel reversible al calor.

Se puede agregar el peróxido de hidrógeno para disminuir su viscosidad al calentarlas.

Los ésteres ácidos o sus sales de sodio formadas con el alcohol polivinílico son útiles en los lodos de perforación, resinas de intercambio catiónico y en otras aplicaciones.

Los ésteres formados con ácidos no saturados son interesantes donde se desean películas solubles en solventes, sensitivas a la luz.

Los ácidos poliméricos como el ácido poliacrílico reaccionan con el alcohol polivinílico para formar un gel insoluble cuyas propiedades mecánicas varían con el pH y la temperatura.

La formación de éteres con materiales como el cloruro de bencilo dan películas de baja permeabilidad al agua y - al vapor.

Los copolímeros de injerto formados con el acrilonitrilo pueden ser centrifugados hacia fibras o moldeados.

Los alcoholes polivinílicos se componen fácilmente con varios materiales para modificar sus propiedades.

Son plastificantes efectivos la glicerina, los glicoles de etileno y butileno, sorbitol y otros compuestos orgánicos solubles en agua.

Su habilidad para impartir suavidad y flexibilidad es aumentada con la presencia de una pequeña cantidad de agua.

Aunque muchos grados tienen resistencia al agua, puede mejorarse esta propiedad con calentamiento o incorporándoles agentes insolubilizantes.

El formaldehído, el furfural, el benzaldehído, la dimetilol urea, monometil dimetilhidantofina y las resinas solubles en agua formaldehídos-b-fenol-, -urea-, melamina insolubilizarán al alcohol polivinílico en presencia de un ácido catalizador.

Un buen número de compuestos de cromo y otros metales inorgánicos insolubilizarán la resina.

Colorantes, pigmentos, arcillas, dextrinas, caseína, urea, cemento, agentes humectantes, agentes antiespumantes,

retardadores de flama y otros materiales modificantes y extendedores pueden ser combinados con el alcohol polivinílico para aumentar sus usos.

#### Aplicaciones

El uso más grande del alcohol polivinílico es en las formulaciones adhesivas, usualmente en combinación con emulsiones de acetato de polivinilo u otras dispersiones de resinas.

### ADHESIVOS DE ACETAL POLIVINILO

#### QUIMICA

Los acetales se forman por la bien conocida reacción de una molécula de aldehído y dos moléculas de alcohol:



Aldehído, Alcohol                      Acetal

Los acetal polivinilos se preparan de los aldehídos y el alcohol polivinílico.

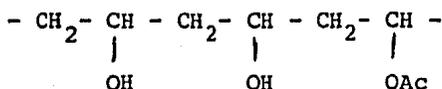
A su vez el alcohol polivinílico se prepara del acetato de polivinilo por hidrólisis.

Como el acetato de polivinilo se hace por la polimerización del monómero de acetato de vinilo, el precursor de los polivinilos es el monómero de acetato de vinilo.

Esto no es posible con el monómero del alcohol polivinílico ya que este monómero no existe como tal.

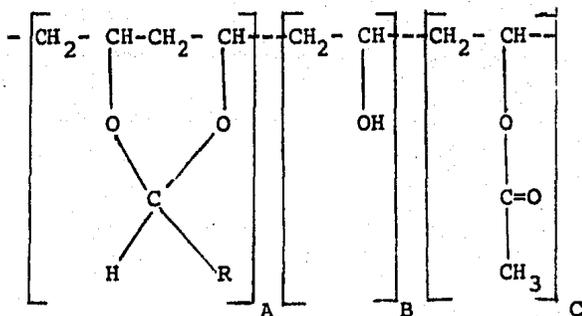
Es un teutómero del acetaldehído con el equilibrio a favor del acetaldehído.

Los acetables polivinílicos que se preparan del acetato de vinilo son resinas de alto peso molecular conteniendo porcentajes variados de grupos hidroxílicos y de acetato de vinilo.



Las condiciones de la reacción de acetal y la concentración del aldehído particular y el alcohol polivinílico son cuidadosamente controladas para formar polímeros conteniendo proporciones predeterminadas de grupos de acetal.

Los productos finales se pueden presentar por la siguiente estructura estilizada:



Acetal PV

Alcohol PV

Acetato PV

Las mitades o fracciones A,B y C están distribuidas al azar a lo largo de la molécula.

El acetal polivinílico es un acetal cíclico debido a que los grupos de hidroxilos están ligados en la misma cadena; además, los acetales de polivinilo también pueden ser desnaturalizados por calentamiento o con trazas de un ácido mineral.

Se cree que en este caso la desnaturalización está causada por las transacetelización, pero también puede envolver mecanismos más complejos como la reacción entre el acetato o los grupos de hidroxilo de las cadenas adyacentes.

Las películas de acetal polivinílico se caracterizan por su alta resistencia a los hidrocarburos alifáticos, aceites minerales, animales y vegetales con la excepción del aceite de ricino y aceites polimerizados.

Ellos soportan álcalis fuertes, pero están sujetos a cierto ataque de los ácidos; sin embargo, cuando se emplean como componentes de adhesivos curados o recubrimientos, se mejora grandemente su estabilidad hacia los ácidos al igual que a solventes y a otros productos químicos.

Los acetatos de polivinilo soportan temperaturas hasta de 100 °C por periodos largos de tiempo sin que se decoloren.

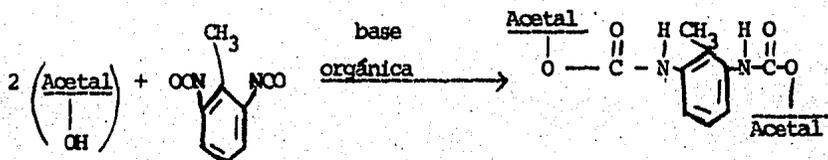
Muchas de las aplicaciones de las resinas de acetal - polivinílico implican su curado con una resina de termofraguado con el objeto de obtener el balance deseado de sus propiedades.

En general, cualquier reactivo químico o material resinoso que reacciona con los grupos secundarios de hidróxilo reaccionará con los acetales.

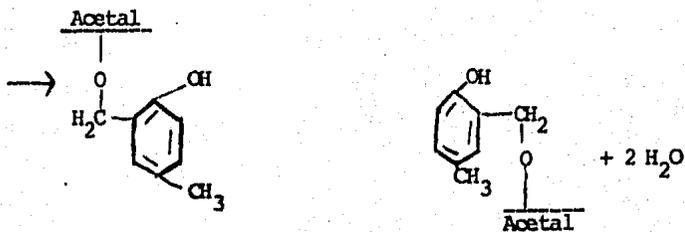
Las reacciones siguientes ilustran el mecanismo probable de la desnaturalización de los acetales de polivinilo con diversos materiales.

Desde luego las propiedades varían grandemente con el tipo y cantidad del agente de desnaturalización usado.

(1) Reacción con isocianatos



(2) Reacción con fenólicos





## PROPIEDADES FISICAS DE LAS RESINAS DE ACETAL POLIVINILO

Las propiedades de las resinas de acetal polivinílico dependen principalmente de los tipos y cantidades de los grupos funcionales presentes, y de los pesos moleculares de la resina.

Las resistencias a la tracción varían de 6 000 a 11 000 lb/plg<sup>2</sup>, aumentando con el peso molecular y conforme va uno del butiral al acetal al formal.

También aumenta en el mismo orden el valor de coeficiente elástico, promediando de 3 a 7 x 10<sup>5</sup> lb/plg<sup>2</sup>.

La elongación en el rendimiento es de alrededor de 3% para los formales, 6% para los acetales y 9% para los butirales.

Para todos los acetal polivinílicos comerciales el peso específico está entre 1.1 y 1.2.

Las temperaturas de calor de distorsión promedian alrededor de 50°C para algunos butiral polivinílicos de peso molecular bajo, hasta aproximadamente 90°C para los pesos moleculares altos de los formal polivinílicos.

### Solubilidad

En general, los butiral polivinílicos son solubles en alcoholes, éteres de glicol y ciertas mezclas de disolventes polares y no polares.

Los formal polivinílicos son solubles en hidrocarbones clorinados, dioxano, y mezclas de solventes polares y no polares; además, aquellos tipos que tienen los más altos contenidos de acetato también son solubles en los éteres de glicol, ésteres y cetonas.

Los acetal polivinílicos tienen un margen más amplio de solubilidad que el que tienen tanto los formales como los butirales.

#### Viscosidad

Para un tipo dado de acetal polivinílico, la viscosidad de la solución aumenta fuertemente con el peso molecular.

Para un peso molecular dado, la viscosidad de un formal polivinílico es mayor que la del butiral polivinílico en las mezclas usuales de solvente alcohol-aromático.

#### Plastificantes

Se puede mejorar la flexibilidad a baja temperatura de los adhesivos, recubrimientos y películas, etc., de las resinas de acetal polivinílico y reducirse lo quebradizo incorporándoles plastificantes, los que también pueden ser empleados para reducir la viscosidad de las formulaciones de fundido en caliente.

Pueden usarse muchos de los ftalatos comunes, fosfato, glicolato y otros tipos de éster.

Un plastificante excelente para producir una composición de formal polivinílico flexible o elastomérica es el "Santicizer" E-15.

T A B L A 24 PROPIEDADES FISICAS DE LOS ETERES DE POLIVINILO

	PVM	PVE bajo	PVE alto	PVI bajo	PVI med.	PVI alto
Viscosidad reducida a 20°C	0.50	0.2-0.4	3.5-4.5	0.07	0.6	3-4
Peso específico a 20°C	1.05	0.97	0.97	0.91	0.91	0.93
Indice de refracción nD 25°C	1.47	1.45	1.45	1.45	1.46	1.46
Plasticidad (Williams)			1.6-2			1.5-1.9
Constante dieléctrica (50ciclos/seg)	3.5	3.0			2.2	
Punto de fragilidad	-27 a-30°C				-29a-27°C	(-19 a -17°C)
Punto de suavización (método de bola y anillo de la ASTM)	62°C			10a16°C	44a46°C	

T A B L A 25 SOLUBILIDADES DE LOS ETERES DE POLIVINILO

	PVM	PVE	PVI
Agua	S(abajo de 32°C)	I	I
Etanol	S	S	I
n-Butanol	S	S	S
Acetona	S	S	I
Ciclohexanona	S	S	S
Acetato de etilo	S	S	S
Acetato de butilo	S	S	S
Eter de etilo	S	S	S
Benceno	S	S	S
Tolueno	S	S	S
Trementina	PS	S	S
Heptano	I	S	S

S=soluble PS= parcialmente soluble I= insoluble.

#### ADHESIVOS DE RESINAS AMINO

Las principales resinas amino usadas para aplicaciones de adhesivos son: urea formaldehído, urea formaldehído modificadas con alcohol furfurilo, melamina formaldehído, así como copolímeros melamina-urea-formaldehído y mezclas.

Las resinas de urea se encuentran en soluciones conteniendo de 45 a 67% de sólidos de resina, y también en forma de polvo como un 100% de resina neta, combinaciones de resina-carga, y combinaciones de resina-carga-catalizador.

La resina de urea modificada con alcohol de furfurilo sólo se encuentra en la forma líquida.

Por lo general las resinas de melamina y melamina-urea se encuentran sólo en forma de polvos, como resinas netas - o en combinaciones con cargas de harina de madera o de cáscara.

Los adhesivos de resinas amino encuentran un amplio - radio de aplicación para las uniones de la madera contracha pada, muebles, botes, laminados, pastas para sellado de bol sas y ensambles generales con encolado.

Las resinas de urea son las más económicas y versáti-- les del grupo, proveyendo de uniones moderadamente resisten tes a la humedad.

En donde se desee una mayor resistencia a la humedad, se recomienda el uso de un adhesivo de melamina-urea.

Si se quiere todavía una mayor resistencia al hervido y durabilidad al exterior, la resina de melamina pura es la más deseable de las resinas amino.

Las resinas de melamina que son más caras se mezclan o correaccionan con las resinas de urea para aumentar la - resistencia a la humedad de la línea de cola curada.

Aun el 10% de sustitución de la urea por melamina pro ducen una mejora que se puede notar.

Con un 50% de sustitución, la resistencia a la humedad de la línea de cola es de alrededor del 90% de la que se - obtiene con un adhesivo de melamina puro.

## QUIMICA DE LA RESINA AMINO

La reacción básica primaria entre un aldehído, representado por el formaldehído, y la urea, melamina, urea sustituida o melamina sustituida es similar para todas.

En condiciones adecuadas la reacción primaria da por resultado una combinación del aldehído con el nitrógeno del grupo amino, desalojando agua.

La reacción posterior entre los materiales iniciales y la polimerización de los condensados intermedios es muy compleja y está influenciada por un gran número de variables:

- (1) Radio molar de los reaccionantes.
- (2) Número de grupos amino reactivos.
- (3) Tamaño y complejidad de los N-sustituyentes no reactivos.
- (4) Grado de reactividad del grupo amino al ser influenciado por los otros componentes de la molécula.
- (5) pH de la reacción y pH de los amortiguadores.
- (6) Tiempo y temperatura de la reacción.
- (7) Concentración de los reaccionantes.
- (8) Presencia y proporción de los líquidos no acuosos, tal como el alcohol, en la reacción de la mezcla.

### Resinas Urea

Se ha estudiado intensivamente el mecanismo por el cual los derivados monoméricos de la urea y el formaldehído se convierten en un polimerizado intermedio y total o estado curado.

Parece que existe un acuerdo general que, en el primer paso de la polimerización de los monómeros, son posibles diferentes mecanismos dependiendo de las condiciones de la reacción y proporción de los reaccionantes primarios.

El análisis de los condensados intermedio indica la presencia de dos posibles ligaduras estructurales: metileno,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ , y éter,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ .

Los grupos terminales pueden existir como: amida,  $-\text{NH}_2$ , metilol,  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ , o azometina,  $-\text{N}=\text{CH}_2$ .

En el caso de la resina alquilada, los grupos terminales de los condensados intermedios pueden incluir los mencionados arriba, al igual que los grupos alcoxy tal como  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$  para los metilados y  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$  para los productos butilados.

Las resinas de urea manufacturadas por la mayoría de las industrias son esencialmente monoméricas o son sólo una polimerización ligeramente avanzada.

Es necesario un bajo grado de polimerización para pro-

veer de solubilidad y de estabilidad al producto de resina en el paso inicial de su aplicación.

Por ejemplo, la solubilidad en agua o en otro disolvente es un requerimiento básico para adhesivos, laminaciones, - terminados textiles, moldeo de papel, recubrimientos, etc., y la plasticidad es un requisito para el moldeo de compresión.

Las resinas para moldeo tienen una polimerización avanzada por encima del estado de solubilidad que se necesita - para las otras aplicaciones.

Todas las resinas comerciales contienen grupos terminales reactivos, en proporciones variadas, que les permite - una condensación posterior con la influencia del calor, catalizador o ambos, rindiendo un producto infusible "curado".

#### ADHESIVOS DE RESINA EPOXY.

Las epoxias tienen ventajas especiales sobre otras resinas como agentes de unión:

##### (1) Adhesión

Debido a los grupos epóxidos, hidroxilos, aminos y - otros grupos polares, las epoxias tienen una gran adhesión

específica a metales, vidrio y cerámica.

Pueden ser formuladas para dar mezclas de viscosidad - baja con humectación mejorada, esparcimiento y acción penetrante.

La variedad de sus grupos funcionales también proveen de una buena afinidad entre metales y plásticos.

Por ejemplo, se usan las epoxias para unir el cobre a laminado fenólico en circuitos impresos.

## (2) Cohesión

Cuando la resina está adecuadamente curada, la fuerza cohesiva dentro de la línea de cola es tan grande y la - adhesión de las epoxias a otros materiales es tan buena, - que la falla sobre tensión, con frecuencia ocurre en uno de los adherentes más que en las epoxias o en las interfaces.

Esto sucede con el vidrio y aluminio al igual que con adherentes débiles como el concreto y la madera.

## (3) 100% de sólidos

A diferencia de los fenólicos y de algunos otros adhesivos resinosos, las epoxias se curan sin liberación de - agua ni de otros subproductos de condensación.

Esto hace posible la unión de las epoxias con sólo las presiones de contacto, o sin ninguna presión.

También, como no hay agua que eliminar (como con los

látices de hule) y no hay disolvente volátil (como con los cementos de nitrocelulosa), las epoxias son convenientes para la unión de líneas de ensambles de superficies impermeables como metales y vidrio.

#### (4) Encogimiento bajo

Las epoxias se curan con sólo una fracción del encogimiento de los adhesivos tipo vinilo tales como los poliésteres y acrílicos; por consecuencia, se forma una tensión menor en la línea de cola y la unión es más fuerte.

También, las epoxias no se separan de las fibras de vidrio como les pasa a los poliésteres.

Se puede reducir el encogimiento hasta una fracción del 1% por medio de la incorporación de sílice, aluminio y otras cargas inorgánicas.

#### (5) Termodeformación baja

Las epoxias curadas, como las otras resinas termofijas, mantienen mejor su forma bajo tensiones prolongadas que las termoplásticas como el acetato de polivinilo, nitrocelulosa y butiral polivinílico.

#### (6) Resistencia hacia la humedad y disolventes.

A diferencia de las proteínas, almidones, dextrinas, gomas y alcohol polivinilo, las epoxias son insensibles a la humedad.

También su resistencia en contra de los disolventes es sorprendente y da la razón de su rápido avance en el campo de recubrimientos.

(7) Pueden modificarse

Se pueden cambiar las propiedades de los adhesivos epoxy por:

- (a) La selección de la resina base y agente de curado;
- (b) aliando la epoxy con otra resina; o
- (c) combinándola con cargas.

Son pocos los materiales que no se pueden unir efectivamente con las epoxias ordinarias.

Estos son los plásticos cristalinos y menos polares; - polietileno sin tratar, la mayoría de los silicones, fluoro carbones sin tratar, vinilo plastizado y humé butilo.

## C A P I T U L O   I V

### CARACTERISTICAS DE LOS PROCESOS DE MANUFACTURA

#### Almidón

La originalidad del pensamiento técnico fue demostrada en la concepción y desarrollo de un proceso práctico y eficiente para unir el cartón corrugado con un adhesivo de almidón.

Este, el proceso Stein-Hall, se ha convertido en una nueva y original salida para el almidón en el último cuarto de siglo.

Este proceso hace que el almidón compita con el silicato de sodio y sus altos sólidos.

Toma la ventaja de la propiedad natural del almidón de gelatinizarse rápidamente y con un máximo de viscosidad dentro de un radio limitado de temperatura.

Una suspensión concentrada de granulos de almidón- una "leche fluida - es aplicada en las ranuraciones del cartón corrugado para que sea hinchado y reventado por el calor de la máquina, in situ, en contacto con los delineadores del papel.

Un problema inicial dificultoso fue el desarrollo de un transportador práctico para mantener los gránulos de almidón en suspensión.

La respuesta se encontró gelatinizando una fracción - del almidón total por medio de la sosa cáustica,

Otras mejoras incluyeron bajar la temperatura de gelatinización de la mezcla con cáustico aumentando la velocidad de gelatinización con borax; manteniendo una viscosidad óptima de la leche y su estabilidad en las pailas de pasta; y proveyendo de un calor adecuado, ya que el uso del almidón requiere mayor calor que para el silicato; al igual que de un diseño y construcción de un equipo mezclador especial,

La siguiente es una fórmula típica y direcciones para preparar una pasta que no es a prueba de agua,

"Sistema de dos tanques - Mezclador Henry Pratt - 333 galones almidón; maíz,

Mezclador superior (No. 1);

- (1) Agregue 400 lb de agua,
- (2) Agregue 80 lb de almidón y mezcle por 3 minutos,
- (3) Disuelva 17 lb de sosa cáustica en 3 galones de - agua en un recipiente apropiado; pare el agitador y agregue esta solución; ponga a andar el agitador y mézclelo perfectamente,
- (4) Caliente con vapor directo hasta 160°F y agite - por 15 minutos,
- (5) Agregue 500 lb de agua fría y agite,
- (6) Esta mezcla diluida es la carga completa y está - lista para usarse en el tanque mezclador inferior (No. 2).

Mezclador inferior (No,2)

- (7) Llénelo con 1520 lb de agua,
- (8) Agregue 10 lb de bentonita y mezcle cuidadosamente,
- (9) Agregue 17 lb de bórax y mezcle hasta que se disueva (de 2 à 3 minutos),
- (10) Agregue 505 lb de almidón y mezcle bien hasta que esté perfectamente dispersado.
- (11) Deje caer lentamente el contenido del tanque superior (No, 1) al tanque inferior (No,2) y agite - hasta que la viscosidad alcance alrededor de 35 - segundos,  
Esto se hace en el tubo de viscosidad estándar de Stein-Hall,
- (12) Agregue un cuarto de lb de formaldehído o 1 lb de - "Dowicide",
- (13) Bombéelo al tanque de almacenamiento.

Nota; Si se desea una pasta más pesada, aumente la cantidad de almidón en el paso No. 2 (5 lb deben de ser suficien-tes.)

Si se desea una pasta más delgada, disminuya la cantidad de almidón en el paso No. 2 (5 lb son suficien---tes).

A continuación se describen dos fórmulas de gomas re-sistentes al agua:

Almidones diluidos hervidos	700 lb
Jabón	3.75 lb

Resina formaldehído-urea	105 lb
Agua	196 galones
Fosfato trisódico	10 lb

En esta formulación, la resistencia al agua se desarrolla muy lentamente después de varios meses.

Agua	170 galones
Dextrian blanca	700 lb
Jabón	2 lb
Resina formaldehído-urea	70 lb
Cocinado con vapor directo a 200°F y enfriado, después	
Cloruro de monio	14 lb

En esta fórmula, un pH de 6, causa una polimerización mucho más rápida y un desarrollo de la resistencia al agua.

Por otro lado, es más fácil encontrarse con dificultades debido al prematuro fraguado del adhesivo de estas fórmulas de pH bajo.

Para el papel se emplean con frecuencia soluciones de goma arábiga o de dextrina mezcladas con ácido acético.

También dan un adhesivo muy eficaz la harina o fécula mezcladas con agua, que contengan disuelto un poco de alumbre, de modo que formen una papilla espesa, la cual se calienta hasta hervir, añadiéndole después de fría, un poco de esencia de clavos, de timol, de fenol o de ácido salicílico, para conservarla.

Empleando almidón de arroz en vez de harina ordinaria, se obtiene una pasta transparente.

También se usa la harina de trigo rica en albuminoides, mezclandola con soluciones concentradas de sulfito y evaporando luego hasta la consistencia conveniente.

### Dextrinas

Las dextrinas son productos de degradación del almidón obtenidos por calentamiento en presencia o ausencia de agentes hidrolíticos.

Con mucha frecuencia, se añaden ácidos o sustancias que originen ácidos para ayudar a la descomposición.

Otros catalizadores utilizados en casos muy particulares son ciertas enzimas, álcalis o agentes oxidantes.

Las pirodextrinas (dextrinas de torrefacción) son la casi totalidad de las dextrinas producidas en el mundo, para cuya obtención se calienta el almidón hasta 24 horas a temperaturas de hasta 330 °F con ácidos como catalizador.

Generalmente, las dextrinas son mucho más solubles en agua que el almidón de partida, debido a que tienen un peso molecular medio mucho más bajo y a que los reagrupamientos se han hecho por medio de uniones secundarias y de hidrógeno para hacer posible la solubilidad.

Otros resultados característicos de la dextrinización son aumento del poder reductor, viscosidad más baja para igual concentración en comparación con el almidón y mayor

adhesividad.

Los tipos de dextrina varían mucho.

Sin embargo, se puede preparar un producto reproducible utilizando la misma fuente de almidón y en las mismas condiciones de calentamiento para obtener solubilidad, color y viscosidad relativa, comparables.

Los tres principales tipos de dextrinas son: dextrinas blancas, amarillitas y dextrinas comerciales.

Las dextrinas blancas se preparan por calentamiento en presencia de ácido (generalmente clorhídrico) hasta conseguir la solubilidad y el color deseados.

La solubilidad y el color pueden variarse controlando el tiempo y temperatura de reacción así como la concentración del ácido.

Es común utilizar ácidos en concentraciones de hasta 0.1%, temperaturas por debajo de 225 ° F y la modificación se completa en 8 horas o menos.

Normalmente se desean productos muy solubles, aunque puede resultar un producto del carácter del almidón si se ajustan las condiciones.

Se emplean concentraciones de dextrina hasta el 50%

Las dextrinas producidas por catálisis ácidas se neutralizan, al menos en parte, por adición de algún material alcalino como amoníaco o un álcali sólido mezclado en seco.

Con frecuencia queda en la dextrina ácido residual.

Las dextrinas amarillas se preparan calentando almidón con catalizadores ácidos a alta temperatura.

Estas se modifican para que varíen entre casi completamente y completamente solubles en agua.

Las concentraciones convenientes de uso son de 50 a 60% en sólidos.

Los colores varían desde amarillo pálido hasta pardo oscuro.

Las dextrinas comerciales se preparan calentando almidón a temperaturas hasta de 300 °F sin adición de ácido.

En ocasiones, ciertos materiales alcalinos tales como carbonato sódico o bicarbonato sódico pueden añadirse en cantidades mínimas (trazas).

Los productos son generalmente de color oscuro y tienen una gran solubilidad en agua, aunque presentan baja solubilidad en agua fría.

Por lo general, se utilizan en concentraciones de 10-35 % en sólidos.

## GOMAS

### Producción

A pesar de todas las teorías en contrario, la producción máxima de goma se obtiene por un programa sistemático regular de incisiones, hechas con mucho cuidado para evitar los efectos perjudiciales que pueden disminuir la productividad del árbol.

Las primeras colectas se hacen varias semanas después de practicar la incisión y luego a intervalos de unas cuantas semanas durante toda la estación seca, por lo general - de noviembre a junio.

Para que sirvan en la mayoría de los usos, las gomas tienen que reducirse a diversos grados de trituración.

Las dos calidades comerciales más importantes de goma arábiga se obtienen de la misma especie: la Acacia senegal.

Son la goma de Kordofán o arábiga y la goma del Senegal o del Africa occidental.

La goma de Kordofán es la goma de mejor calidad que - puede obtenerse.

Puede ser blanqueada o natural; la primera es la más estimada.

La goma de Kordofán blanqueada de diversas calidades se produce exponiendo la goma durante varios meses a los - fuertes rayos del sol africano hasta que su color amarillo de ámbar se convierte en un blanco más o menos puro.

#### Goma tragacanto

Las diversas especies de Astragalus son pequeños arbustos espinosos que prosperan en dos sitios semidesérticos.

Según el tipo de incisiones hechas, la exudación líquida pastosa se seca en tres o cuatro días en forma de cintas blancas o amarillentas o de escamas de color amarillento o pardusco, que son de aspecto córneo y translúcidas u - opacas.

La goma tragacanto en cinta o la goma blanca de hoja llamada también goma tragacanto de Siria, es la mejor calidad del mercado.

La goma de Esmirna suele aparecer en forma de escamas anchas y gruesas.

Las calidades de la goma tragacanto son complejas y no muy uniformes, aunque procedan de un mismo proveedor, de modo que la costumbre es basar las compras repetidas en la comparación con las muestras presentadas.

La goma tragacanto es una mezcla de una sal de un polisacárido ácido complejo y un polisacárido neutro compuesto principalmente L-arabinosa.

El carácter ácido se debe a unidades de ácido D-galacturónico.

Por hidrólisis con un ácido mineral diluido, la goma tragacanto de L-arabinosa, D-xilosa y L-fucosa.

También se ha aislado la D-galactosa.

La parte soluble de la goma, llamada "tragacantina" o ácido tragacántico, da con agua un hidrosal coloidal.

La parte insoluble, denominada "basorina", se hincha en agua para formar un gel y constituye aproximadamente 60-70% del total.

Goma de algarroba.

Esta goma se obtiene de las semillas de algarroba, - fruto del algarrobo, *Ceratonia siliqua* L., árbol muy cultivado en los países ribereños del Mediterráneo.

Este árbol es muy útil y se cultiva desde varios siglos antes de la era cristiana.

Dioscórides (siglo 1 d. de C.) menciona las propiedades laxante y diurética del fruto de este árbol.

La goma de algarroba se produce por un tratamiento especial de las semillas seguido por la refinación.

Los procedimientos, amparados por patentes francesas e inglesas, consisten en separar el revestimiento duro de la semilla antes de pulverizar el endospermo; éste constituye toda la porción mucilaginoso de la semilla.

Una tonelada de semillas produce 35 Kg de goma.

#### Chicle.

El chicle mexicano se presenta en su forma impura como trozos irregulares de color rosado o pardo rojizo.

Se exporta a los Estados Unidos en forma de panes que pesan de 9 a 11 Kg, trozos que se obtienen moldeando el látex que ha sido concentrado por ebullición hasta un contenido de agua inferior a 40 %.

El chicle contiene dos poliisoprenos: uno es el polímero de la gutapercha (que se cree es la forma trans) y el otro el polímero del caucho natural (que se supone tiene la forma cis).

El chicle es más caro que la balata y se usa, después de purificarlo, para fabricar la goma de mascar.

#### Balata.

La balata, cuando es impura, es una sustancia sólida

que se deshace fácilmente, de color blanco agrisado con puntos y venas de color pardo rojizo; cuando se purifica, es un polvo amorfo.

Se reblandece a 49 °C. y puede moldearse como la gutapercha.

La balata se compone principalmente del hidrocarburo que se encuentra en la gutapercha, pero es inferior a este material para muchas aplicaciones por su mayor contenido de resina.

Se usa mucho en pequeñas cantidades en la goma de mascar, en la fabricación de bandas de transmisión y en otras aplicaciones industriales.

#### Tzácuhtli.

Preparación del pegamento (técnica prehispánica).

Sahagún al hablar de los que comercian con engrudo en el mercado, dice que las raíces de las que se hace dicho producto se limpian, secan y machacan y que una vez machacadas se ponen a secar al sol.

Estando bien secas se muelen hasta reducir las a polvo, que era el que los náhuas vendían en el tianguis.

Con el polvo es con lo que se prepara el famoso "gluten".

Los pasos para la preparación son los siguientes:

- 1.- Recolección de los seudobulbos adecuados.

- 2.- Limpiado o lavado de los mismos,
- 3.- Cortarlos en pedazos pequeños.
- 4.- Secado al sol.
- 5.- Trituración hasta reducirlos a polvo.

Es posible que el polvo se haya tamizado, ya que al repetir la operación de molienda con un molcajete quedan hilillos fibrosos que se tienen que separar por tamizado.

6.- El polvo se disuelve en agua en el momento en que se va a emplear, (no se registran las proporciones para dicha mezcla).

En los laboratorios de Resistol S.A. con 5 partes de agua y una de polvo se ha obtenido una pasta de importante poder adhesivo.

#### Gelatina.

Se puede preparar un adhesivo muy enérgico con gelatina desmenuzada, que se deja inchar en agua que contenga 25 % de ácido acético cristalizabile y se aplica luego en caliente.

#### Cola de huesos.

El colágeno de huesos sólo puede convertirse en gelatina de alto peso molecular después de la limpieza y desmineralización con ácidos.

Si los huesos se tratan sin desmineralización se obti

ene un material de peor calidad: la cola de huesos.

Los huesos se desengrasan en primer lugar, bien exponiéndolos al vapor de disolventes en ebullición, tales como bencina, o en los procesos más modernos, mediante impulsos mecánicos transmitidos a través de agua fría.

El proceso de desengrase en frío perjudica menos al colágeno y hace posible la obtención de productos de mayor peso molecular.

Después de la limpieza mecánica (pulido) los huesos desengrasados se trasladan a autoclaves y se tratan alternativamente con vapor a presión y agua caliente, durante varios ciclos.

El vapor convierte al colágeno en cola y el agua la extrae de los huesos.

De esta forma se obtiene la cola como una sucesión de soluciones diluidas.

Estas pueden mezclarse o emplearse para extraer en contracorriente subsiguientes series.

Las primeras soluciones, que se han expuesto al mínimo calor, dan las colas de más alta calidad.

Cola de cuero.

La mayor parte del cuero usado en la fabricación de cola y gelatina es el desecho de las fábricas de curtidos, donde recibe un corto tratamiento con agua saturada de cal.

La acción química de la cal no es muy conocida, pero el efecto práctico es facilitar la transformación del colágeno en cola por el subsiguiente calentamiento con agua.

Los trozos de cuero que pueden dar origen a gelatinas de alta calidad reciben un tratamiento posterior con cal.

Después de la separación de la cal con agua y ácido, se hacen algunas extracciones con agua a temperaturas crecientes para obtener una serie de soluciones diluidas.

Los últimos de éstos proporcionan gelatina técnica o cola de cuero.

Gran parte de la cola de cuero se obtiene directamente de los desechos de las fábricas de curtidos, sin tratamiento posterior con cal, en especial de las raspaduras de la parte interior del cuero, llamadas descarnaduras.

Este material debe ser tratado con agua a temperatura relativamente alta para obtener las soluciones de cola.

#### Cola de pieles.

Se fabrica con recortes de pieles, carnaza de pieles, colas, patas, belfos, hocicos, orejas y tendones recién extraídos de los animales.

Estas materias tienen que lavarse y curarse para convertir el colágeno en cola, que luego se extrae con agua caliente.

El lavado elimina la sangre, la tierra y otras impurezas y se realiza agitando el material en grandes molinos

con grandes volúmenes de agua.

Cuando el agua del lavado sale clara, se saca el material para llevarlo a las tinas o los pozos donde se verifica el curado.

La materia prima que ha sido secada o salada necesita un lavado algo más vigoroso para eliminar la sal y reblandecer los trozos de piel.

El curado de la sustancia de la piel lavada puede realizarse por tratamiento con cal en frío.

Se usa la cal por su bajo costo y porque su solución saturada proporciona el pH óptimo de 12.

Cuando el tiempo es caluroso, se añade algo de carbonato sódico para aumentar la penetración del álcali y detener la descomposición bacteriana.

Cuando el tiempo es frío, la mayor alcalinidad del cáustico acelera la cura, que la temperatura baja tiende a retardar.

Para evitar que la materia prima forme una masa compacta en las tinas, lo cual produciría su calentamiento, conviene agitarla de cuando en cuando.

El tiempo necesario para el curado varía entre 4 y 10 semanas, según la materia prima que hay que curar.

Ciertas materias primas, como las pieles de conejo en tiras procedentes de la industria del fieltro, se curan mucho más rápidamente.

Las pieles de conejo, y también otros materiales (cor

teza de tocino) se curan en unas cuantas horas sumergiéndolos en ácidos minerales diluidos (pH 1-3).

Los recortes de las pieles de oveja, los recortes de las tenerías y la carne que ha sido raída de las pieles, - materias que fueron sometidas al tratamiento con cal, necesitan menos curado según el grado de encalado que se les dio.

La terminación del curado se averigua casi siempre a simple vista por el grado de hinchazón.

La penetración del álcali puede medirse por medio de indicadores que se dejan caer sobre superficies recién cortadas del material o por otros métodos adecuados para determinar el pH.

#### Cola de pescado.

Las pieles de pescado se salan y secan para almacenarlas con el objeto de prevenir una degradación bacteriana antes de ser usadas y, por lo tanto, es necesario eliminar la sal antes de extraer la cola de las pieles.

Después de haber removido la sal, las pieles se cuecen en un licor caliente; el licor, que después se drena, contiene aproximadamente de un 5 a un 7 % de sólidos de cola.

Posteriormente se evapora el licor de cola para aumentar los sólidos hasta los niveles deseados que son entre un 40 a un 50%.

Se le agrega un bactericida a la cola terminada, la que ahora tiene una indefinida duración de almacenamiento capaz de ser guardada con seguridad, por un año, cuando menos.

Con los subproductos de pescado se preparan dos tipos de cola,

Las vejigas natatorias cocidas con agua dan un producto de muy buena calidad que, después de clarificado y filtrado, se vende con el nombre de gelatina de pescado, ictiocola o colapez.

Este producto es demasiado caro para usarlo como adhesivo comercial, pero tiene muchas aplicaciones como coloidal protector en la clarificación de bebidas.

El segundo tipo es un producto menos caro usado principalmente como cola líquida en frío.

Las materias primas son las cabezas, las pieles y los desperdicios de los esqueletos del bacalao, la caballa, la merluza y el eglefino.

Los rendimientos de cola varían mucho según la materia prima.

En la tabla 26 puede observarse la variación del rendimiento de cola según la materia prima.

TABLA 26 VARIACION DEL RENDIMIENTO DE COLA SEGUN LA MATERIA PRIMA

MATERIA PRIMA	RENDIMIENTO DE COLA %	RENDIMIENTO DE GRASA %
Pieles crudas	10-18	5-15
Pieles secas	20-50	2-8
Pieles saladas	17-25	5-15
Huesos crudos	12-14	8-18
Huesos secos	16-22	0-2

Colas de sangre.

Las sangres solubles son cuidadosamente secadas por - rociado o secadas al vacío a temperaturas abajo del punto de desnaturalización de la proteína de la sangre.

A continuación se describe una cola basada en sangre soluble que enseña el uso del agua caliente para coagular la proteína hacia una forma granular, para un adhesivo de gran contenido de agua para la madera contrachapada.

Agua a 145 °F	200 lb
Sangre seca soluble de vaca	80 lb
Harina de madera de abeto	18 lb
Aceite de pino o desespumador equi- valente	2 lb

Mezclado durante 10 minutos

Agua fría	350 lb
Aceite de pino o desespumador equi- valente	2 lb

Mezclado durante 2 minutos

Cal hidratada en	7 lb
Agua a 65-70 °F	14 lb

Mezclado durante 2 minutos

Solución de hidróxido de sodio al -  
50 % 15 lb

Mezclarlo durante 2 minutos

Solución de silicato de sodio marca -  
"N" 35 lb

(Philadelphia Quartz Co.)

Mezclar durante 5 minutos

Esta cola después de mezclarse está lista para usarse y tiene un tiempo laborable de alrededor de 4 a 8 horas de pendiendo de la temperatura de almacenamiento.

La siguiente cola de sangre, que se describe para comparación, también está basada en sangre soluble; sin embargo, en este caso, la sangre ha sido desnaturalizada con calor seco hasta un bajo nivel de solubilidad (10 a 20 %) antes de su uso en la mezcla de cola.

Agua a 60-70 °F 300 lb

Sangre seca de vaca de baja solubilidad 75 lb

Harina de madera de abeto 21 lb

Aceite de pino o desespumador equivalente 4 lb

Mezclar durante 3 min o hasta que suavice

Agua a 60-70 °F 330 lb

Mezclar durante 2 minutos

Cal hidratada en 10 lb

Agua a 65-70 °F 20 lb

Solución de hidróxido de sodio al -  
50 % 16 lb

Mezclar durante 10 minutos

Solución de silicato de sodio marca - "N"	35 lb
--	-------

Mezclar durante 5 minutos

Esta cola está lista para su uso inmediato y tiene un tiempo laborable de 6 a 12 horas dependiendo de la temperatura de almacenamiento.

Composición de cola seca de alto contenido de sangre:

Sangre de vaca seca soluble	70 lb
Harina de soya	17 lb
Harina de madera de abeto	10 lb
Aceite de pino o desespumador equivalente	3 lb
Total	100 lb

Indicaciones para el mezclado:

Agua a 60-70 °F	160 lb
Cola seca de alto contenido de sangre	100 lb

Mezclar durante 2 min. o hasta que suavice

Agua a 60-70 °F	390 lb
-----------------	--------

Mezclar durante 2 minutos

Cal hidratada en	8 lb
Agua a 60-70 °F	16 lb

Mezclar durante 1 minuto

Solución de silicato de sodio marca "N"	45 lb
--	-------

Mezclar durante 1 minuto

Solución de hidróxido de sodio al - 50 %	16 lb
---	-------

Mezclar durante 5 minutos

Hexametilenotetramina	2 lb
-----------------------	------

Mezclar durante 3 minutos

Ambas colas están listas para usarse después de mezcladas y tienen una vida de trabajo de 4 a 8 horas, dependiendo de la temperatura.

Combinaciones de sangre-hariña de soya.

El uso individual más grande de la sangre seca soluble durante los últimos años ha sido como un constituyente activo en las colas de prensado en caliente y resistentes al agua para la madera contrachapada, sola o en combinación con otros materiales proteínicos como la harina de soya.

Juntos estos materiales hacen series de adhesivos extremadamente útiles de bajo costo, resistentes al agua y de rápido curado.

A continuación se dan ejemplos de colas de contenido alto y bajo de sangre:

Composición de cola seca con contenido bajo de sangre:

Harina de soya	72 lb
Sangre de vaca seca soluble	15 lb
Harina de madera de abeto	10 lb
Aceite de pino o desespumador equivalente	3 lb
Total	<u>100 lb</u>

Indicaciones para el mezclado:

Agua a 60-70 °F	200 lb
Cola seca de bajo contenido de - sangre	100 lb

Mezclar durante 2 minutos o hasta -  
que suavice

Agua a 60-70 °F	220 lb
-----------------	--------

Mezclar durante 2 minutos

Cal hidratada en	8 lb
Agua a 60-70 °F	16 lb

Mezclar durante 1 minuto

Solución de silicato de sodio marca "N"	40 lb
---	-------

Mezclar durante 1 minuto

Solución de hidróxido de sodio al 50 %

Mezclar durante 5 minutos

Caseína

La caseína de leche disuelta en un álcali y un silicato alcalino como el vidrio soluble y mezclada con una solución de cloruro cálcico o magnésico es un adhesivo eficaz para la madera.

La caseína seca mezclada con la mitad de su peso de bórax y la cantidad necesaria de agua constituyen un adhesivo excelente para piezas de porcelana o de cerámica rotas.

Colas de soya.

Una simple pasta de harina de soya en agua es un adhesivo relativamente pobre.

Se requiere un cambio químico para romper las ligaduras internas y desenrollar o dispersar las moléculas polares de proteína.

El tratamiento más efectivo para lograr este propósito es un aumento en el pH de la mezcla de soya a alrededor de once o más.

Son necesarios varios pasos distintivos para poder convertir a la harina de soya en una cola útil.

Estos son: mojado, corte, desespumación, dispersión y (opcionalmente) desnaturalización o degradación.

Como se hace mejor el mojado de la harina de soya es con una solución casi neutra para eliminar los grumos antes de la dispersión alcalina, que de otra manera darían un rendimiento permanente por encapsulación.

El corte o desgrumación de la cola mojada para reducir los grumos se lleva a cabo por medio de un mezclador eficiente y una "arbadilla" de consistencia espesa de la cola, cuando menos en el paso inicial del mezclado.

Generalmente se divide la adición del agua para poder dar una consistencia espesa.

El desespumante se agrega al principio del mezclado para prevenir la espuma y la formación de finas burbujas.

Frecuentemente se absorbe el desespumante dentro de la cola seca antes de la operación de mezclado para redu-

cir el estado polvoriento.

La dispersión se lleva a cabo agregando uno o más agentes alcalinos para suavizar la mezcla de la soya.

Finalmente se agregan los ingredientes especiales tales como los inhibidores de mohos, los agentes desnaturalizantes o degradantes con el objeto de modificar las propiedades de la cola dispersa, después de lo cual hay un periodo de mezclado de cuando menos varios minutos para preparar a la cola para su uso inmediato.

A continuación se menciona una cola típica de soya para madera contrachapada en donde están envueltos estos principios de mezclado:

Agua a 60-70 °F	175 lb
Harina de soya sin tostar	97 lb
Aceite de pino o un desespumante - equivalente	3 lb

Mezclar 3 minutos o hasta que -  
suavice

Agua a 60-70 °F	145 lb
-----------------	--------

Mezclar 2 minutos o hasta que -  
suavice

Cal hidratada en	12 lb
Agua a 60-70 °F	24 lb

Mezclar 1 minuto

Solución al 50 % de hidróxido de - sodio	14 lb
---	-------

Mezclar 1 minuto

Silicato de sodio marca "N"  
(Philadelphia Quartz Co.) 25 lb

Mezclar 1 minuto

Bisulfuro de carbono en 1,25 lb  
Tetracloruro de carbono 0.5 lb  
Pentaclorofenol en escamas 4,25 lb

Mezclar 10 minutos

Esta cola está lista para su uso inmediato después de mezclarse y tiene un tiempo de trabajo de 6 a 10 horas dependiendo de la temperatura de almacenaje.

Las composiciones de cola seca de soya pueden contener otros ingredientes además de la harina de soya y el desespumante.

Cargas tales como arcillas, harinas de cáscara de nuez, harinas de madera, etc., las que pueden agregarse para reducir el costo o modificar sus propiedades de trabajo.

A continuación se menciona una composición típica de cola seca y mezclas para adhesivos de este tipo:

Composición de cola seca.

Harina de soya	38 lb
Bentonita de Wyoming	38 lb
Resina Vinsol (Hercules Powder Co.)	15 lb
Almidón de papa	5 lb
Dimetilol urea en polvo (Du Pont Arboreeld A)	1 lb
Bórax	1 lb
Aceite de pino o desespumador equivalente	2 lb
Total	<hr/> 100 lb

### Instrucciones de mezclado

Agua a 60-70 °F	200 lb
Cola seca	100 lb

Mezclar 3 minutos o hasta que -  
suavice

Agua a 60-70 °F	150 lb
Cal hidratada en	7 lb
Agua	25 lb
Solución al 50 % de hidróxido de - sodio	6 lb

Mezclar 2 minutos

Silicato de sodio marca "N"	15 lb
Solución al 50 % de hidróxido de - sodio	6 lb

Mezclar 1 minuto

Bisulfuro de carbono en	1.25 lb
Tetracloruro de carbono	0.5 lb

Mezclar 10 minutos

Se puede hacer un adhesivo de soya que no colorea con una fuerza moderada con harina de soya y varios porcentajes de cal hidratada combinada dentro de una simple cola seca que requiere solo agua.

Estas colas particulares también tienen una desusual propiedad "no fibrosa" ya que el agua no se mueve por absorción a través de las líneas de cola curadas como sucede en las colas dispersadas a niveles altos de pH.

En tales colas, también se puede agregar la cal por separado como se ve a continuación:

Agua a 60-70 °F	225 lb
Harina de soya	100 lb
Aceite de pino o desespumador equi- valente	3 lb

Mezclar hasta que suavice

Agua a 60-70 °F	150 lb
-----------------	--------

Mezclar hasta que suavice

Cal hidratada en	30 lb
Agua	50 lb

Mezclar durante 5 minutos.

La harina de soya se puede combinar con otras protef-  
nas para rendir una cola con propiedades inobtenibles con  
la soya sola.

Por ejemplo, la adición de caseína a la cola de soya  
imparte una pegajosidad extra y una tolerancia en el tiem-  
po de ensamble.

El siguiente ejemplo es típico de estas colas:

Composición de la cola seca:

Harina de soya	57 lb
Caseína de ácido láctico	15 lb
Cal hidratada	12 lb
Harina de madera	5 lb
Carbonato de sodio	5 lb
Fluoruro de sodio	3 lb
Aceite de pino o desespumador equi- valente	<u>3 lb</u>
Total	100 lb

Indicaciones de mezclado:

Agua a 60-70 °F	200 lb
Cola seca	100 lb

Mezclar hasta suavizarse

Dejarla reposar 15 minutos

Mezclar brevemente y agregar:

Agua a 60-70°F	50 lb
----------------	-------

Mezclar hasta que se suavice

La segunda adición de agua puede ser suprimida si se desea una cola más pesada.

El tiempo de trabajo es de 6 a 8 horas a la temperatura del cuarto.

Se puede obtener la proteína de la harina de soya en una variedad de formas aisladas como un material para base de adhesivo.

Esta proteína extractada por lo general tiene un costo y un comportamiento similar al de la caseína.

Como base de la cola para madera, no ofrece las suficientes ventajas sobre la harina de soya para compensar el costo de extracción y se usa rara vez, excepto como un aditivo o como constituyente menor.

El ejemplo siguiente enseña su uso como cola para sobrecapa en el papel:

Agua a 60-75 °F	385 lb
Proteína Alfa (Glidden Co.)	100 lb
Arcilla china	100 lb

Sulfito de sodio	1 lb
Aceite de pino	1 lb

Mezclar por 15 minutos

Solución al 50 % de hidróxido de sodio	16 lb
--	-------

Mezclar por 15 minutos

Hexametileno tetramina en	3 lb
Agua	5 lb

Mezclar por 5 minutos

Esta cola se puede curar en caliente o en frío y tiene un tiempo de trabajo de 24 horas o más.

Ocasionalmente se combina la harina de soya con adhesivos de resinas fenólicas a diversos niveles, las que derivan la propiedad de rápido fraguado de la proteína de soya y la permanencia de los sólidos de la resina.

A continuación se ilustra un ejemplo de este tipo de dispersión resina-álcali:

Composición de la cola seca:

Harina de soya	50 lb
Arcilla china	30 lb
Harina de cáscara de nuez	20 lb

Indicaciones para el mezclado:

40 % de sólidos de adhesivos de resina fenólica	500 lb
Cola seca	100 lb

Aceite de pino o desespumador equivalente . 3 lb

Mezclar por 5 minutos

Agua a 60-70 °F 400 lb

Mezclar por 2 minutos

Solución de silicato de sodio marca "N" 40 lb

Mezclar por 5 minutos

Esta cola está lista para su uso inmediato y tiene un tiempo de trabajo de 24 horas.

Los mezcladores de producción de cola generalmente son versiones a gran escala de los diseños básicos de mezcladores como el contrarrotatorio, de propela y tipo batidor de huevos.

No importa el diseño, el mezclador debe ser lo suficientemente rápido para reducir los grumos con una razonable eficiencia y al mismo tiempo minimizar la cantidad de aire inducido dentro de la cola y estar libre de zonas de estancamiento en donde se puede acumular la cola sin mezclar.

Adhesivos a base de hule.

**TABLA 27 COMPOSICION GENERAL DE LOS ADHESIVOS A BASE DE HULE.**

<b>MATERIAL</b>	<b>MARGENES DE COMPOSICION %</b>
Elastómero	30-50
Aglutinante o resina	30-50
Carga	10-40
Plastificantes o suavizantes	1-6
Antioxidantes	0.2-3
Agentes de curado	0.5-5
Agentes inhibidores	0.2-1.5

## Látex

El hule natural se obtiene de una variedad de árboles silvestres y cultivados de las especies *Hevea brasiliensis* como un coloide disperso en agua.

Los diámetros de los glóbulos promedian de 1 a 3 micrones.

El coloide protector parece ser del tipo proteínáceo.

Se le agrega amoníaco para prevenir la fermentación.

Se encuentran naturalmente los sólidos de hule en un 40 %; desde donde el látex se concentra por lo general, hasta un 60 %.

El polímero mismo es una forma *cis* de poliisopropeno con un promedio de peso molecular entre 250 000 a 2 500 000.

Casi desde el momento en que el hule látex deja el árbol, se inicia la oxidación de degradación y puede ocurrir también una cierta desnaturalización.

El hule en este punto parece como si fuera soluble en solventes aromáticos, pero en realidad, tales soluciones contienen una gran cantidad de gel.

La mayoría de los hules sintéticos que se usan en los adhesivos de látex en cualquier extensión, son preparados por polimerización de emulsiones.

Los elastómeros de interés son los copolímeros butadieno-estireno, butadieno-acrilonitrilo y neopreno.

El hule recuperado ha asumido una importancia cada vez mayor en los adhesivos debido a sus muchas propiedades ven-

tajas y a su atractivo precio.

El hule recuperado se obtiene principalmente de las llantas y se encuentra disponible en la forma de látex.

Hay dos tipos de materiales adhesivos semisólidos que envuelven hules natural y regenerado: algunas cintas adhesivas y todos los selladores o masillas.

#### Cintas.

Una cinta consiste de dos partes: (1) el material de sostén, tela, película plástica, etc., y (2) la masa adhesiva, hule, resina y carga.

Hay dos métodos principales para preparar la masa adhesiva para la aplicación en las cintas:

(1) La dispersión del hule y otros ingredientes en un disolvente apropiado.

(2) Un mezclado íntimo de todos los componentes en su estado seco por medio de una Banbury o un molino de hule.

El primer tipo se aplica por un procedimiento de recubrimiento (rociado o pulverización de la solución), y el segundo es calandreado a temperaturas elevadas sobre un material de soporte.

En la preparación de las masas tipo solución, comúnmente se usan los mezcladores de tipo cuchilla de arco.

Usualmente se permite que el hule se haga gel en el solvente para formar una masa viscosa; entonces se agregan

los ingredientes de composición tales como resinas, cargas, antioxidantes, suavizantes etc.

Muchos adhesivos quirúrgicos se preparan y aplican en estado seco sin solvente.

El hule se pone en un molino de hule, y se agregan gradualmente varios ingredientes y se mezclan dentro.

El orden de mezclado es: hule, antioxidante, resina, suavizante y carga.

En este caso, se necesitan altas temperaturas para suavizar el hule y la resina para lograr un buen mezclado; por consecuencia, ocurre cierta oxidación y rompimiento del hule.

Por lo que se agrega primero el antioxidante con el objeto de prevenir una oxidación indebida.

La opinión general de los fabricantes de adhesivos es la de que se logran mejores propiedades de envejecimiento con el método de solución.

En los dos casos, se debe masticar primero el hule, y es importante el control de este paso.

En el proceso seco, ocurre un grado más alto de masticación, por consecuencia, es más crítico el control del rompimiento original.

La cantidad de molido que se necesite depende de las propiedades que se requieran, la calidad y el tipo de hule usado y de la temperatura de procesado.

Una masa para cinta consiste principalmente de hule, resina, una cera, carga, lubricante y antioxidante.

Una composición típica es como sigue:

Ingredientes	Partes por 100
Hule	100
Resina	50-150
Carga	50-150
Lubricante	5-20
Cera	5-10
Antioxidante	1-3

El almidón que algunos fabricantes agregan a la masa, absorberá el agua de los ingredientes y previene el coloreado de las cargas, tiende a contrarrestar las propiedades de resbalamiento del lubricante.

#### Selladores y masillas

Principalmente son dispersiones de hule regenerado y extendedores en solventes alifáticos, tal como la gasolina sin plomo y la nafta de petróleo; no obstante algunos de ellos son dispersiones de hule y asfalto en un no-disolvente tal como el agua y el alcohol.

La proporción de disolvente o agua a hule puede ser del orden de 1 a 3 o de 1 a 4.

El procedimiento para hacer selladores de hule tipo disolvente es el mismo que para cementos de hule regenerado con disolvente; sin embargo, la cantidad de disolvente es limitada para obtener las viscosidades apropiadas al igual que

el contenido de sólidos.

Recetas típicas para adhesivos de hule natural y recuperado.

Adhesivo para tela	Partes por 100
Hojas ahumadas	100
Oxido de cinc	3-5
Acido esteárico	1
Antioxidante	1
Coumarona-indeno, 150 <sup>a</sup>	20-50
Tolueno	

Se puede hacer un adhesivo curable agregándole lo siguiente:

Azufre	3-5
Acelerador	10-15
Adhesivo sellador	Partes por 100
Hule regenerado negro	100
Resina de trementina	75-100
Suavizador	3-5
Magnesia	3-5
Gasolina	*

#### Cemento negro industrial

Hule regenerado negro	100
Resina de trementina	75-125
Cal	4
Agua	6
Gasolina	*

#### Cemento industrial café

Hule regenerado rojo	100
----------------------	-----

Hule recuperado negro	10-15
Plastificante	5-8
Resina de trementina	100-120
Cal	4
Agua	6
Gasolina	*

Cemento resistente al calor

Hule regenerado negro	70
Hule regenerado rojo	30
Plastificante	2-6
Derivado de resina de trementina	30-40
Resinato de cinc	65-75
Hexano	*
Metanol aprox. un radio de 1-17 basado en el Hexano	

Cemento para cinta de fricción

Ingredientes	Partes por 100
Hule regenerado negro	100
Goma crepé café	290
Negro de carbón	40-50
Baritinas	30-40
Yeso	205-215
Aceite de trementina	5-15
Resina de coumarona-indeno	135-145
Tolueno	*

Cemento sensitivo a la presión

Hule regenerado negro	100
Hojas ahumadas	61
Resina de trementina	30-40
Oxido de cinc	40-50
Resina de coumarona-indeno	10-20
Tolueno	*

Cemento para tapicería

Hule regenerado negro	100
Hule regenerado rojo	10-15
Aceite de procesado	5-8
Plastificante	2-4
Resina de trementina	75-125
Magnesia	2-4
Pigmento	5-10
Arcilla	5-10
Gasolina	*

Cemento de dispersión de hule regenerado-asfalto

Ingredientes	Partes por 100
Hule regenerado negro	100
Emulsionante	2-5
Arcilla	30-40
Potasa cáustica	1-2
Ester de goma	20-30
Emulsión de asfalto	175-185
Agua	70-80

Cemento de dispersión de hule regenerado-asfalto de alta pegajosidad

Hule regenerado de tubo	100
Asfalto	140-160
Resina de trementina	20-30
Carbonato de calcio	3-8
Potasa cáustica	1-4
Agua	125-135

Las formulaciones que siguen han sido escogidas para sugerir diversas aplicaciones y para ilustrar algunas de las sugerencias de composiciones que se dieron previamente.

Cemento para papel.

"Vistanex" MM L-100 o butilo "Enjay" 268	100
Disolvente (nafta o disolvente clorinado)	900

Se puede aumentar la pegajosidad de este cemento agregándole resinas aglutinantes; se puede suavizar el cemento agregándole aceites parafínicos.

Adhesivos sensitivos a la presión

A

"Vistanex" MM L-100	100
"Amberol" ST-137X	45
"Pentalyn" K	45
Aceite parafínico de procesado	50
Llevarlo hasta el 15 % de sólidos - con nafta	

B

Butilo "Enjay" 268	100
"Polyac"	0.7
Oxido de cinc	50
Aluminio hidratado	50
"Piccolyte" S-115	70
Aceite parafínico de procesado	40
Llevarlo hasta 20-40 % de sólidos - con nafta.	

Adhesivo disolvente para cinta quirúrgica

"Vistanex" MM L-100	100
Oxido de cinc	50
Hidróxido de aluminio hidratado	50
Aceite blanco U.S.P. "Amberol" ST-137Xo	50

"Piccolyte S-115	70
Disolvente de nafta o heptano	600

Látex para inmersión de cuerdas de llanta  
(para telas de rayón o nylon)

Butilo látex "Enjay" 80-21 (55 % de sólidos)	29.6 % peso
Resorcinol	2.4
Formaldehído (solución al 37 %)	3.9
Oxido de cinc (dispersión al 50 %)	0.3
Agua	63.8

Contenido de sólidos 20-21 % en peso.

#### Preparación

1. Pesar el agua, disolver el resorcinol, después agregar el formaldehído.
2. Pesar el látex agregar la dispersión de óxido de cinc antes de mezclarlo con el resorcinol-formaldehído.
3. Agregar el látex a la solución resorcinol-formaldehído con una constante agitación.
4. Ajustar el pH de la mezcla a 8.4 con 10 o 20 % de NaOH.
5. Almacenarlo en recipientes cerrados para evitar escamaciones con la exposición al aire directo.
6. Envejezca la inmersión cuando menos 48 horas, preferiblemente 72 horas antes de usarla.

TABLA 28 PROVEEDORES DE LAS MARCAS COMERCIALES DE LOS INGREDIENTES LISTADOS EN LAS FORMULACIONES ANTERIORES.

"Amberol" ST-137X	Rohm & Haas Co.
"Piccolyte" S-115	Pennsylvania Industrial Chemical - Corp.
"Pentalyn" K	Hercules Powder Co.
"Polyac"	E.I. duPont de Nemours & Co.

Adhesivos de hule nitrilo

Una receta típica de un cemento curado negro para el hule nitrilo es la siguiente:

Hule nitrilo	100
Oxido de cinc	5
Azufre (a)	3
EPC Negro (b)	50
Resina D "Agerite"	5
Resina coumarona-indeno (c)	25
Alquitran de hulla refinado	25

(a) Mirlo (Backbird); (b) "Wyex"; (c) "Picco" 10

Cemento de hule nitrilo-fenolicos - para empalmar

"Hycar" 1001	75
Resina fenólica	25
Negro MPC	2
Azufre (Spider)	1.25
Monosulfuro de tetrametiltiouramilo	0.04
(Unads)	Total
	103.29

Llevarlo hasta 30 % de sólidos totales en metiletíl - cetona.

## Cemento Portland

Las principales materias calcáreas que se emplean en la fabricación del cemento portland son la caliza, la roca para cemento (una caliza arcillosa blanda), creta, marga - o conchas marinas y carbonato cálcico de desecho de operaciones industriales.

### Fabricación

La primera operación en la fabricación de cemento -- portland, después de extraer la piedra de la cantera, es la obtención de una mezcla cruda bien pulverizada e íntima<sub>mente</sub> diseminada de composición uniforme.

La preparación de la mezcla cruda se efectúa por dos procedimientos:

El método seco consiste en moler y mezclar materiales secos.

Algunas veces la piedra o el esquiso (arcilla) machacados se pasan por secadores a efecto de que se pueda hacer la pulverización sin formación de torta.

En el método húmedo algunas de estas operaciones se efectúan en forma de papilla acuosa.

Antes de 1928 la pulverización por ambos métodos se hacía en circuito abierto; esto es: la mezcla cruda finalmente machacada se molía de continuo hasta lograr la finura media deseada.

Así se obtenía un producto que contenía gran proporción de "harina" muy fina y cantidad considerable de material relativamente grueso.

La experiencia enseñó que no era necesario pulverizar en exceso la caliza o el esquisto para que fuera eficaz la calcinación, y en cambio, el remanente de partículas gruesas hacía que la clinca no fuera homogénea.

Ambas cosas mejoraron cuando se puso en práctica la molienda en circuito cerrado, consistente en dejar pasar el material fino y devolver el grueso para que siga siendo triturado.

En la siguiente figura se puede ver un diagrama típico de operación de una fábrica para método en circuito cerrado.

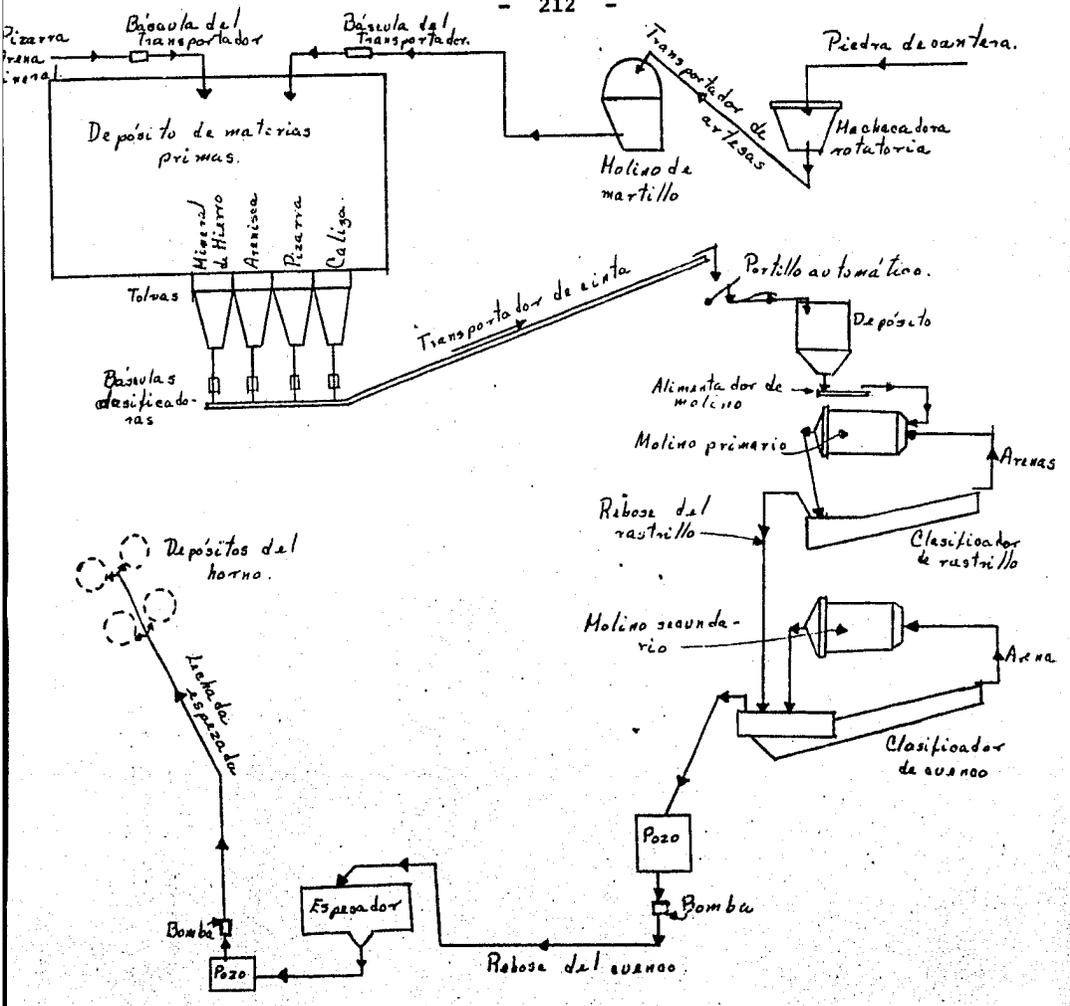


Diagrama de operación simplificado de una planta de fabricación por vía húmeda con circuito cerrado (1).

La mezcla seca se introduce directamente en los hornos, pero el lodo (que contiene entre 32 y 50 % de agua) puede ser tratado para extraerle algo de agua antes de la calcinación.

Algunas veces se usan filtros para filtrar el lodo, que son cilindros giratorios cubiertos con tela dentro de los cuales se mantiene presión negativa.

Al girar lentamente los cilindros, con la mitad inferior sumergida en el lodo, éste forma una torta que es quitada al final del ciclo.

De esta manera se reduce a 20-30 % la proporción de agua.

Recientemente se han ideado hidroseparadores o espesadores de lodo, en los cuales se aprovecha la sedimentación por gravedad de la mezcla de piedra en agua.

La rigidez creciente de las especificaciones relativas al cemento portland ha hecho que cada vez sea más difícil la fabricación de ciertos tipos con los materiales de que disponen los fabricantes.

Esta dificultad se ha subsanado en algunas operaciones mediante el beneficio de la piedra por flotación.

Cuando se emplea este método, no es necesario tratar el lodo.

Se obtiene una fracción gruesa en el hidroseparador, la cual se pasa por las celdas de flotación, en las que se agita con el lodo ácido oleico o un jabón y un agente espumante.

mante, como algún alcohol sintético.

Los granos de calcita se adhieren a las burbujas de la espuma, ascienden a la superficie y salen por rebosamiento.

Los granos de cuarzo, mica, feldespato y de otros materiales se humedecen por acción selectiva, no flotan y son - descargados continuamente.

Los agentes de flotación se escogen y se emplean en - la cantidad conveniente para efectuar la separación deseada en cualquier mezcla cruda.

El concentrado espumoso de caliza pasa al espesador - con la fracción fina procedente del hidroseparador, que no paso por la flotación.

El lodo que sale del espesador es el material de ali-  
mentación del horno.

Se puede hacer otra separación con los desechos de -  
las celdas.

De esa manera se puede separar por flotación la mica en una celda catiónica cuyo componente de actividad superficial es un ión con carga positiva.

Para tal fin se ha empleado con buen éxito un clorhi-  
drato técnico de laurilamina.

A continuación se da una serie típica de análisis de lodo crudo, con los productos de flotación, en la forma -  
incompleta en que generalmente se registran:

Composición %			
	Piedra cruda*	Concentrado calizo	Desechos
SiO <sub>2</sub>	17,7	8,5	47,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,7	1,8	15,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	1,9	2,9
CaCO <sub>3</sub>	67,5	81,5	20,0
MgO	3,3	2,9	4,4

\* Alimentación de las celdas de flotación.

Nótese que la proporción de carbonato cálcico aumenta de 67.5 a 81.5 % en el concentrado de caliza y que disminuye la de todos los demás componentes.

La mezcla cruda, en forma de polvo seco o de lodo, se introduce con velocidad uniforme por la parte superior de un horno giratorio.

La longitud de estos hornos es de 100 a 500 pies y tienen de 8 a 15 pies de diámetro.

Están colocados con una inclinación de unas décimas de pulgada por pie y girar a razón de una vuelta en uno o dos minutos.

Al girar, el material introducido por la parte superior desciende lentamente hacia la parte inferior, donde los gases calientes de la combustión de hulla en polvo o de petróleo elevan la temperatura hasta la fusión incipiente, entre 1400 y 1500 °C.

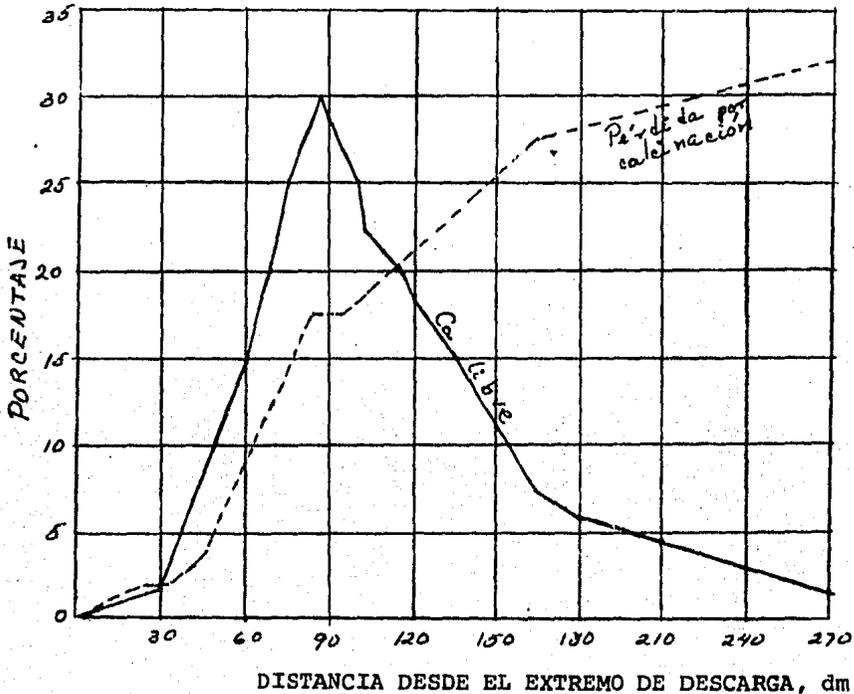
El casco de acero está revestido de ladrillo refractario que contiene gran proporción de alúmina y óxido de magnesio, diseñado para las temperaturas y reacciones del horno.

En la parte superior del horno se elimina el agua, se quema la materia orgánica y los carbonatos desprenden dióxido de carbono.

Los sulfatos, cloruros y sales alcalinas se volatilizan parcialmente.

En este proceso se pierde aproximadamente la tercera parte del peso en seco original.

La siguiente figura indica la variación del contenido de óxido cálcico libre y del material volátil al pasar la carga por el horno.



Oxido cálcico libre y merma por calcinación en diversos puntos de un horno de cemento.

La proporción de óxido cálcico libre continúa aumentando con la disociación de la caliza hasta que el material llega a la zona caliente del horno, donde comienza la reacción entre los ingredientes, se forma líquido y se producen los compuestos del cemento.

Cuando se descarga la clínca, por lo general contiene menos del 1 % de óxido cálcico libre.

En la región más caliente (entre 1450 y 1500 °C), -- 20-30 % de la masa se convierte en líquido, en el cual y en los granos sólidos contiguos se efectúan las principales reacciones.

El valor del producto como cemento depende principalmente de la naturaleza y del grado de las reacciones que se producen en la mezcla.

Durante el subsecuente enfriamiento de la clínca, los compuestos del cemento cristalizan, pero queda siempre algo de líquido que se solidifica en forma de vidrio.

El enfriamiento se efectúa por varios medios; el más común es un refrigerador giratorio, que consta simplemente de un casco de acero provisto de placas de desviación que levantan y dejan caer la clínca a través de una corriente de aire.

Se han construido refrigeradores de enfriamiento rápido que utilizan el calor para el calentamiento previo del aire que se ha de usar con la corriente del combustible.

La rapidez de enfriamiento de la clínca modifica notablemente las propiedades del cemento, en años recientes se ha prestado mucha atención a esta parte de la fabricación.

Si se enfría la clínca con tanta lentitud que no quede vidrio, es muy probable que se produzca el fenómeno de la pulverización, que es la conversión espontánea del silicato cálcico en polvo, a causa de la dilatación que se efectúa cuando la forma beta de dicho compuesto se convierte en la forma gamma.

Esta última es indeseable, porque se hidrata tan lentamente que no tiene ningún valor como aglutinante.

Otra de las razones de la conveniencia de que quede algo de vidrio en la clínca es el efecto que aquél produce en las fases cristalinas.

El líquido de la clínca contiene la alúmina y el hierro junto con una parte de los demás componentes.

Si todo el líquido se solidifica y convierte en vidrio se produce poca o ninguna cantidad de aluminatos en forma cristalina.

Esto, por lo común, sería una ventaja, pues el  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  cristalino tiene algunas propiedades desfavorables y el  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  no posee propiedades hidráulicas, pero en algunas composiciones la cristalización del líquido produce cantidades crecientes de  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , compuesto al que se debe principalmente la gran fortaleza temprana.

Por consiguiente, en la práctica, y según sean la composición de la mezcla y el uso que se haya de dar al cemento; puede ser conveniente regular el proceso de enfriamiento para obtener determinado grado de cristalización del líquido.

Merece especial mención cierta relación que hay entre el contenido de vidrio y las propiedades del cemento.

Se ha observado que el óxido de magnesio en forma de periclasa cristalina se hidrata lentamente en el hormigón expuesto al agua, y al cabo de algunos años ocasiona gran expansión.

Pero el óxido de magnesio se disuelve en el líquido de la clinca, y si éste se solidifica y se convierte en vidrio, el óxido de magnesio no cristaliza en periclasa.

En estado de solución el óxido de magnesio no origina excesiva expansión en el hormigón.

Por lo tanto, mediante el rápido enfriamiento de las clincas que contienen gran proporción de óxido de magnesio, se obtiene un producto en que dicho óxido (hasta el límite de especificación de 5 %) no ocasiona expansión.

También en este caso es conveniente una clinca que contenga gran proporción de vidrio.

Los métodos de control que se emplean en la fabricación son muy variados en las diversas plantas.

Se toman muestras de las materias primas y de la mezcla para determinar su contenido de óxido de calcio y de

algunos otros componentes en diferentes períodos de las -  
operaciones de mezclado.

Se hacen las necesarias correcciones en el material -  
final para alimentación del horno, para lo cual se combi--  
nan mezclas con arreglo a los análisis.

El tiempo final de la fabricación de cemento es la mo -  
lienda de la clinca junto con cierta cantidad exacta de -  
algún retardador, que es necesario para evitar el endureci -  
miento demasiado rápido de la pasta de cemento cuando se -  
convierte en mortero u hormigón.

Para tal fin se suele usar el yeso natural ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  
o el yeso vivo ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ), en proporción limitada por  
las especificaciones.

La molienda o trituración se efectúa para obtener un  
producto cuya superficie sea de 1600 a 1800  $\text{cm}^2$  por gramo,  
medida con el turbidímetro de Wagner.

Durante la trituración, algunas veces se incorporan -  
cantidades pequeñas de otras materias para determinados -  
fines.

Para facilitar la trituración se pueden introducir -  
colofonia, polvo de hulla, vapor de agua o materias espe--  
cialmente preparadas.

Se pueden añadir a la pasta agentes arrastradores de  
aire como la resina Vinsol o la resina Darex, para darle -  
la propiedad de incorporar aire.

Este arrastre de aire mejora la durabilidad de las -  
construcciones de hormigón, sobre todo cuando sufren alter-  
nativas repetidas de congelación y descongelación.

También se pueden agregar agentes dispersivos y agen-  
tes impermeabilizadores.

Cemento de aluminato de calcio.

Las materias primas con que se fabrica el cemento de  
aluminato de calcio son la bauxita y la caliza.

La mezcla de ellas se calienta hasta que produce una  
reacción entre la cal y la alúmina, de lo que resulta la -  
formación de aluminatos de calcio.

Los materiales se funden totalmente en este proceso,  
y la masa derretida se saca del horno, se solidifica deján-  
dola enfriar y se pulveriza con adición de otras materias  
o sin ella.

Varias clases de hornos sirven para fabricar cemento  
de aluminato de calcio: el horno rotatorio, el horno de re-  
verbero de hogar abierto, el horno vertical refrigerado -  
con agua, el alto horno, y el horno eléctrico de arco.

El horno rotatorio consta de un cilindro de acero ca-  
si horizontal.

El extremo de alimentación queda un poco más alto que  
el de descarga, el material va descendiendo lentamente de  
un extremo a otro con el movimiento de rotación del cilin-  
dro.

En el extremo de descarga disminuye notablemente el diámetro del horno y se forma un dique que remansa el material fundido.

El combustible, que puede ser hulla pulverizada, gas o aceite, se enciende en dicho extremo de descarga, y los gases calientes van hacia el extremo de alimentación en contracorriente con el material.

Se machacan la bauxita y la cal secas, en cantidades de relación exactamente determinada, se mezclan muy bien y se pulverizan.

Al pasar por el horno el material pulverizado, el calor procedente de la zona de fusión expulsa el dióxido de carbono y otros componentes volátiles.

En la presa del extremo de descarga se funde totalmente el material a temperatura de 1425 °C.

Con intervalos frecuentes se descarga el horno y se extrae una parte del material fundido, se le apaga al salir y después se pulveriza el material solidificado.

Adhesivos de melamina.

Las formulaciones típicas que se señalan en la tabla 29 se refieren a algunos adhesivos de resina de melamina que se encuentran comercialmente.

TABLA 29 FORMULACIONES PARA ADHESIVOS DE MELAMINA.

MEZCLAS SIN MODIFICAR - LARGO TIEMPO DE TRABAJO\*

"Cymel 401"	80 lb
Harina de cáscara	20 lb
Agua	60 lb
Viscosidad	10-12 poises
Tiempo de trabajo a 80 °F.	12-18 horas
Tiempo de gelación a 80 °F.	24 horas

\* American Cyanamid Co., Instrucciones para el "Cymel 401".

MEZCLA CATALIZADA - INFLUENCIA DEL CATALIZADOR SOBRE EL --  
TIEMPO DE TRABAJO\*

"Lauxite MF-300"	100 lb	100 lb
Harina de cáscara	20 lb	7.5 lb
Agua	55 lb	40-50 lb
"Catalizador Y"	0.25 lb	2.5 lb
Tiempo de trabajo a 75 °F	8 horas	2-3 horas

\* Monsanto Chemical Co., Instrucciones para el "Lauxite MF-300".

La fortificación de los adhesivos de resina de urea - con cantidades variables de resina de melamina mejorará la resistencia al hervido de la línea de cola y aumentará el máximo posible del tiempo de ensamble en proporción directa a la cantidad que se agregue de resina de melamina.

En la tabla 30 se muestran una serie de formulaciones típicas.

**TABLA 30 RESINA MELAMINA - ADHESIVOS DE UREA FORTIFICADA\***

"Cymel 401" fortificador, lb	0	5	10	15	20
"Urac 180 o 186", lb	150	150	150	150	150
Harina de cáscara, lb	10	10	10	10	10
"Endurecedor M-325"	2	2	2	2	2
Viscosidad, poises	7-10	7-10	7-10	8-12	10-15
Tiempo de la mezcla a 80 °F, hr	-	8-10	8-10	8-10	8-10
Tiempo de gelación a 80 °F, hr	-	20-24	20-24	20-24	20-24
Máximo del ensamble a 80 °F, hr	2-3	12-15	15-20	20-24	20-24
Resistencia al hervido, hr	1/2	1	2	3	4

\*American Cyanamid Co., Instrucciones para el "Cymel 401".

Adhesivos de resina Epoxy.

Formulaciones

Adhesivos duros para uso general

Para uniones resistentes y de buenas características a bajas temperaturas, Ciba ha investigado combinaciones de resina epoxy líquida y un líquido de resina de polisulfuro - curado con un líquido endurecedor de amina por ejemplo:

	Partes por peso	
	100	100
"Araldite" 6020		
"Thiokol" LP-3*	50	50
DMAPA		
(dimetilaminopropilamina)	10	-
"DMP" 30	-	6

\* Thiokol Corp.

También se usan ampliamente, como agentes flexibili--  
zantes, a las poliaminas alifáticas de gran peso molecular.

Son reactivos endurecedores que se vuelven plastifi--  
cantes internos en el producto curado.

Ejemplo: "Versamids" 115 y 125 (General Mills) y --  
"Lancast A" (Ciba).

Curan lentamente a la temperatura del cuarto, pero en  
la mayoría de los casos se deben calentar para reducir su  
viscosidad, para facilitar el mezclado con las epoxias.

Pueden ser usadas sin necesidad de otra adición de -  
agente de curado.

En las formulaciones que siguen, la "epoxia" y la -  
"epoxia modificada" se refieren a las resinas correspon---  
dientes al equivalente epóxido 175 y 200.

100 partes de epoxy modificada

70 partes de "Versamid" 115

carga la que se desee.

Para acelerar la cura, parte de la poliamida se puede  
sustituir por el "DMP"-30;

100 partes de epoxy modificada

35 partes de "Versamid" 115

5 partes de "DMP"-30

carga la que se desee.

El Lancast A es suficientemente fluido para mezclarse  
y curarse a la temperatura del cuarto.

Se usa en proporciones similares a las de las poliamidas, por ejemplo:

100 partes de epoxy

70 partes de Lancast A

50 partes de polvo de aluminio

Por lo general, las epoxias flexibilizadas no son tan resistentes al calor como las otras composiciones de epoxy.

Por otro lado, tienen una mucho mayor resistencia a la descamación que la de las formulaciones más rígidas.

Adhesivos de alta temperatura.

La resistencia al calor se forma en el adhesivo con los endurecedores de aminas alifáticas reactivas, tales como la metafenilenodiamina (15 pcr), metilenodianilina -- (26 pcr), DADPS (30 pcr) o con mezclas eutécticas líquidas del tipo del agente de curado Z<sup>a</sup> y el "sonite 41"<sup>b</sup> (20 pcr).

La cura se efectúa a 350 °F en 30 minutos.

Mientras las aminas aromáticas primarias dan tiempos útiles de varias horas a la temperatura del cuarto, siguen necesitando empaques separados para el agente de curado y la resina.

En el U.S. Forest Products Laboratory, Black y Blomquist, lograron buenas resistencias al deslizamiento a temperaturas hasta de 250 °F con su formulación FPL-881, que envolvía un catalizador de amina alifática terciaria:

100 partes de "epon" RN-48

4 partes de pentametil dietilenotriamina<sup>c</sup>

a Shell Chemical Co.

b Smooth-on Mfg, Co.

c Unión Carbide Chemicals Corp.

Los adhesivos de un componente se basan en agentes de curado que no reaccionan a la temperatura del cuarto, pero que se activan con el calor.

BF<sub>3</sub>: MEA, el producto de adición del trifluoruro de boro y la monoetilamina, es efectivo a una concentración del 1 al 3 %.

Es un material altamente ácido.

El "Dicy", diciandiamida, se usa 5 a 10 pcr.

Es un sólido, por lo que se puede moler, en el molino de bolas, con la resina, con o sin carga, para dar un adhesivo en polvo para espolvorear.

Se activa a temperaturas de 350 °F o mayores.

Aleaciones fenólicas-epoxy.

Son apropiadas para muchas aplicaciones en temperaturas extremas.

Se ha obtenido una buena resistencia a 500 °F con algunas formulaciones.

La epoxy es el componente menor pero es esencial para una buena adhesión.

Han sido unidos los miembros estructurales de los -- aeroplanos jet con una cinta de vidrio impregnada con el -

adhesivo 422 de Shell:

33 partes de "Epon" 1001 (sólido a la temperatura del cuarto),

67 partes de "Plyphen" 5023\*

6 partes de diciandiamida (100 mallas)

100 partes de polvo de aluminio (64 % a través de la malla 325)

\* Reichhoold

El "plyphen" es un fenólico de peso molecular bajo hecho con un exceso de formaldehído, conteniendo un 15% de agua.

La cinta de vidrio actúa como un conductor del adhesivo y permite una línea de cola más pesada.

La preimpregnación es estable durante varios meses a la temperatura del cuarto o indefinidamente cuando se refrigera.

Black y Blomquist han podido alcanzar una alta resistencia al envejecimiento a 550 °F con su fórmula FPL-878:

125 partes de "Durez" 16227 (fenólico, 80% de sólidos)<sup>a</sup>

33 partes de "Bakelite" BV 9700 (fenólico, 60 % de sólidos)<sup>b</sup>

20 partes de Epon 1007 (epoxy sólida).

20 partes de acetato de etilo

2.8 partes de ácido 1-hidroxi-2-naftoico

1.4 partes de galato n-propilo

a Hooker Electro Chemical Co.

b Unión Carbide Plastics Co.

El ácido es un acelerador de curado; el galato es un inhibidor de oxidación; se cree que ambos son agentes de quelación, amarrando al hierro disuelto y a otros metales que de otra manera podrían promover un deterioro en la película caliente.

El adhesivo líquido se impregnó en un emparrillado de vidrio sobre un forro de película de "Teflon" -de graduación B- a 270 °F por 35 minutos.

Mientras estaba todavía caliente, se puso encima de ella otra película de "Teflon", prensándola para eliminar el aire y el exceso de resina.

Esta preimpregnación se guardó entre hojas de películas de polietileno.

Esta cinta adhesiva ha sido usada para hacer una composición de corazones de panal de fibra de vidrio y fases de aluminio o de acero inoxidable, uniéndolos a 300 °F por una hora.

#### Epoxias novolac

Las novolac pueden ser sustitutos de las resinas convencionales "bis-epi" en ambos sistemas; el de cinta con soporte y el adhesivo líquido.

Las novolacs dan una mejor resistencia a altas temperaturas que las resinas "bis-epi", reteniendo sus propieda

des físicas a temperaturas tan altas como de 260 °C.

En vista de la alta funcionalidad de las novolacs (3.3 epoxias/molécula en "DEN" 438), es innecesario e inconveniente el uso de aminas de alta funcionalidad como la DETA.

Se puede llevar a cabo el curado con endurecedores de baja funcionalidad, usando sólo el 80 % de la cantidad estequiométrica.

Las aminas terciarias son útiles en pequeñas cantidades.

"Epon" 1031

El "Epon" 1031, que tiene en promedio más de tres grupos epóxidos por molécula, es un ingrediente deseable para adhesivos de alta temperatura.

Varias composiciones, curadas por 1/2 hora a 330 °F, dan por resultado productos que tienen una fuerza de unión apreciable a 500 °F.

Agente de curado	(pcr)	Tensión de Deslizamiento	Fuerza (psi) (a 500 °F)
2,6-Diaminopiridina	6	1875	1200
2,6-Diaminopiridina	13	1665	425
Bencimidazol guanidina	10	1175	530
Bencimidazol guanidina	20	1425	110
4,4',4"-Triaminotrifenílmetano	23,5	865	525
Diaminodifenilsufona	30	2300	1090
Diciandiamida	6	2200+	500+

des físicas a temperaturas tan altas como de 260 °C.

En vista de la alta funcionalidad de las novolacs (3.3 epoxias/molécula en "DEN" 438), es innecesario e inconveniente el uso de aminas de alta funcionalidad como la DETA.

Se puede llevar a cabo el curado con endurecedores de baja funcionalidad, usando sólo el 80 % de la cantidad estequiométrica.

Las aminas terciarias son útiles en pequeñas cantidades.

"Epon" 1031

El "Epon" 1031, que tiene en promedio más de tres grupos epóxidos por molécula, es un ingrediente deseable para adhesivos de alta temperatura.

Varias composiciones, curadas por 1/2 hora a 330 °F, dan por resultado productos que tienen una fuerza de unión apreciable a 500 °F.

Agente de curado	(pcr)	Tensión de Deslizamiento	Fuerza (psi) (a 500 °F)
2,6-Diaminopiridina	6	1875	1200
2,6-Diaminopiridina	13	1665	425
Bencimidazol guanidina	10	1175	530
Bencimidazol guanidina	20	1425	110
4,4',4"-Triaminotrifenílmetano	23,5	865	525
Diaminodifenilsufona	30	2300	1090
Diciandiamida	6	2200+	500+

Además las composiciones de "Epon" 1031 despliegan una buena fuerza de retención; por lo que las muestras curadas de DADPS retienen el 90% de su fuerza a las 200 horas a 500 °F.

#### Aleaciones epoxy-nylon.

En Narmco Industries, Inc., se ha encontrado que ciertos nylons pueden hacerse compatibles bajo condiciones especiales, con algunas resinas epoxy, para dar adhesivos con una resistencia a la descamación extremadamente alta.

Las combinaciones epoxy-nylon son preparadas en la forma de películas secas.

En un proceso típico para unir el papel de aluminio a un corazón de sandwich de panal, se intercala una película seca de adhesivo, se aplica una presión de 25 psi y la composición se cura a 350 °F durante una hora.

De esta manera, un solo adhesivo toma el lugar de un par de materiales: una película de nitrilo fenólico para una gran resistencia a la descamación; y una epoxy para una humectación del sandwich.

#### Compuestos de parcheo, calafateo y sellado.

Cada formulador tiene su propia receta para un compuesto de epoxy para parchado y sellado, de las cuales las siguientes son sólo unas de las favoritas:

Barra de soldado (Unión Carbide Plastics (Co.))

100 partes de "ERL"-3794

60 partes de polvo de aluminio

5 a 10 partes de "Santocel" 54<sup>a</sup>

28.5 partes de metilenodiamilina

a Monsanto Co.

La mezcla fundida caliente se moldea en tubos de 1/2 pulgadas de diámetro y se le deja endurecer a la temperatura del cuarto.

Las barras se mantienen usables por más de 5 semanas a la temperatura del cuarto o un tiempo mucho más largo al refrigerarlas.

La parte que va a ser soldada debe calentarse primero lo suficiente para que funda la punta de la barra con sólo una ligera presión; entonces se aplica, con precaución más calor para efectuar la cura.

Compuesto para calafateo y encristalado.

(Jones-Dabney, Co.)

Parte A:

50 partes de "Epi-Rez" 510  
50 partes de "Epi-Rez" 504  
20 partes de estearato de aluminio  
80 partes de bióxido de titanio  
65 partes de carbonato de calcio

Parte B:

150 partes de "Epi-cure" 85 (flexibilizante-endurecedo  
dor viscoso).  
20 partes de estearato de aluminio  
225 partes de carbonato de calcio

Las partes A y B se mezclan mecánicamente y se apli--  
can a las superficies limpias con una pistola de alta pre--  
sión.

Esta composición se sugiere para unir una hoja de venta  
na de metal a la madera, acero a concreto, acero a madera.

Las resinas de butiral polivinilo y de formal polivini  
lo son compatibles con muchas resinas epoxy y pueden conferir  
tales mejoras en los sistemas a base de epoxy como -  
la de aumentar la resistencia al impacto, resistencia a la  
exfoliación y resistencia al deslizamiento a la temperatura  
del cuarto.

En sistemas epóxicos, como en los sistemas fenólicos,  
una resina de acetal polivinilo puede servir como correac-

tante, flexibilizante y agente de control de flujo.

Un sistema en solución de un solo empaque es:

	<u>partes</u>
Butiral polivinilo	100
Resina fenólica	150
Resina epoxy	100
Polvo de aluminio	200
Acetato de isopropilo	200
Alcohol isopropílico 95 %	100

El tipo de butiral polivinílico usado en esta formulación contiene de 18 a 20 % de grupos de alcohol vinílico.

Un sistema de los empaques de acetal polivinilo-epoxy-fenólico que implica el recubrimiento del sustrato con una solución epoxy-fenólico, espolvoreando formal polivinilo - sobre la superficie húmeda y sacudiendo el exceso de polvo.

La solución usada es:

	<u>partes</u>
Resina epoxy	100
Resina fenólica	100
Metil etil cetona	200

La adición de pequeñas cantidades de un plastificante compatible a un sistema adhesivo que combina una resina de acetal polivinilo con una resina de termofraguado aumenta la flexibilidad y resistencia al impacto de la unión con -

sólo un pequeño sacrificio en el deslizamiento a temperatura alta.

#### Adhesivos de fusión en caliente.

Este tipo de formulaciones se caracterizan por una forma sólida a la temperatura del cuarto y la habilidad de volverse fluidos y pegajosos al calentarse.

Las resinas de butiral polivinilo, cuando están adecuadamente compuestas, forman excelentes adhesivos de fusión en caliente dando una película clara, dura con una buena fuerza adhesiva.

Para muchas aplicaciones adhesivas, las formulaciones de fundido en caliente son más ventajosas que los tipos de emulsión o solución.

Por ejemplo, no hay problema de eliminación de solvente son fáciles de manejar abajo de su temperatura de fusión, dan una rápida pegajosidad inicial con muy poco encogimiento al endurecerse y con frecuencia son más económicas.

La mayoría de las formulaciones que emplean butiral polivinilo tienen un margen de trabajo de alrededor de 125 a 150 °C.

Los aditivos necesarios para la base de resina son plastificantes, ceras, resinas extendedores y rebajadoras de la temperatura de fusión y estabilizadores.

Desde luego, también se pueden añadir pigmentos, colorantes y cargas.

Es simple la preparación de los fundidos en caliente.

Los otros ingredientes, aparte del butiral polivinilo, se agregan y funden hasta lograr un estado homogéneo.

Entonces se agrega gradualmente la resina y se eleva la temperatura hasta que la fusión sea uniforme.

Se usan extrusionadores, mezcladores y pailas.

La aplicación de la fusión en caliente se puede llevar a cabo inmediatamente o se puede enfriar el material, molido o extrusionado en forma de cordón.

Las fusiones en caliente se aplican generalmente con rodillos de recubrimiento, rociado, inmersión o con llana.

Una formulación inicial típica para un butiral polivinilo de fusión en caliente es:

	<u>partes</u>
Butiral polivinilo con hidroxilo bajo	60-100
"Santicizer" 141	10-20
Resin 861	100-200
"Armid" HT	2-4
"Castorwax"	100-200

Por medio de variar las proporciones precedentes, esta formulación puede ser usada para adherir o recubrir numerosas superficies.

Se pueden variar a voluntad propiedades tales como adhesión específica, flujo, temperatura de fusión, dureza de la película, tiempo de fraguado, etc.

Alambres esmaltados.

La primera y más extensa aplicación de las resinas de formal polivinilo es en la manufactura de un adhesivo fuerte, resistente al calor para alambres esmaltados.

En esta aplicación un esmalte basado en un formal polivinilo "Formvar" 15/95E y un fenólico consistirá de 100 partes de formal polivinilo y 50 partes de resina alquilo fenólica disueltas en una mezcla solvente compuesta de solvente nafta y ácido acrílico.

Después de la aplicación, en el alambre, este recubrimiento se seca y cura a temperaturas altas para desnaturalizar la película que es extremadamente fuerte, resistente al calor y adherente con excelentes propiedades dieléctricas.

Adhesivos sensitivos a la presión.

Hasta la fecha los éteres de polivinilo han atraído el mayor interés en este tipo de adhesivos.

Su sorprendente adhesividad y estabilidad junto con su bajo orden de toxicidad o efecto dermatológico los hacen particularmente apropiados.

Un adhesivo sensitivo a la presión adecuadamente formulado debe tener un correcto balance en: adhesión, cohesión, plasticidad y pegajosidad.

Debe incluir cuando menos un compuesto elastomérico - más uno o más compuestos que tengan una función plastifi-- cante y de pegajosidad.

En donde sea necesaria una resistencia al envejeci--- miento, se incluyen antioxidantes y algunas veces absorbedo res ultra violeta.

Las cargas son opcionales y el arreglo más práctico - en la cinta adhesiva terminada es:

Adhesión al soporte mayor que fuerza cohesiva (o pri- mer recubrimiento) mayor que fuerza adhesiva mayor que pe- gajosidad (adhesión al adherente).

Las fórmulas iniciales para adhesivos transparentes - con soporte de celofán, que se dan en seguida, pueden po-- nerse como recubrimiento sobre el celofán en una solución al 20 % de heptano con los métodos convencionales.

#### Fórmula 1

PVI-C (éster de isobutil polivinilo, - viscosidad alta)	80
PVI-M (éster de isobutil polivinilo, - viscosidad baja)	20
Ester de goma	5

#### Fórmula 2

Resina "Bakelite" EHBM (PVE, viscosidad alta)	90
--	----

Resina "Bakelite" EHBC (PVE, viscosidad baja)	10
"Lucite" <sup>a</sup> 42 (metacrilato de polietilo)	5
"Staybelite" <sup>b</sup> Ester número 10	2.5

a E.I. du Pont Co.

b Hercules Powder Co.

Se ha descrito una formulación para una cinta adhesiva quirúrgica que no irrita la piel humana.

Eter de isobutil polivinilo (viscosidad media)	44
---	----

Eter de isobutil polivinilo (viscosidad alta)	28
--	----

Oxido de titanio	15
------------------	----

Al recubrir con la composición anterior un soporte de paño a 100 °C, se elimina el uso de disolventes.

El lado opuesto del soporte se mantiene a una temperatura sustancialmente más baja para efectuar un rápido fraguado de la pasta de recubrimiento que esté como una masa porosa.

Esta técnica produce una cinta adhesiva permeable al aire y, por lo tanto, menos irritable a la piel.

#### Adhesivos tipo emulsión

Se pueden preparar emulsiones estables de aceite en agua de éteres de polivinilo.

La siguiente formulación ha sido recomendada para su uso en madera contrachapada, cuero y adhesivos para telas.

PVI-M	100 partes
Caseína	18 "
Acido esteárico	6 "
Acido bórico	1.8 "
Acido salicílico	1.8 "
Amoniaco (25 % )	6,9 "
Agua	130.5 "
2,6-biterciario-butyl-p-cresol	0.3 "
n-heptano	27 "

Resinas poliamida

Formulación

Las resinas poliamida se pueden usar en una variedad de manera como adhesivos de fundido al calor.

Frecuentemente, se incluyen aditivos en una fórmula - para conseguir beneficios especiales, por ejemplo, bajar - el punto de fusión, aumentar la resistencia a la distor--- ción, aumentar la resistencia a la desescamación o aumen-- tar la flexibilidad a baja temperatura.

Las poliamidas son compatibles con una amplia varie-- dad de sustancias, incluyendo resinas fenólicas, resina de trementina y sus derivados, resinas maleicas, ceras (excep-- to para la parafina), la mayoría de los plastificantes, go

ma laca, nitrocelulosa y algunas resinas de coumarona-indeno, que se pueden usar para estos propósitos.

La mayoría de estas resinas tienden a endurecer la composición y agregan resistencia al bloqueo, aunque la resina de trementina y las resinas basadas en la resina de trementina generalmente aumentan la pegajosidad y pueden decrecer la resistencia al bloqueo.

Las ceras sirven para bajar la viscosidad y el punto de fusión para dar mayor flexibilidad y menor resistencia al bloqueo. mientras los plastificantes generalmente dan una mayor flexibilidad y menor resistencia al bloqueo.

Los cementos de fundido en caliente basados en poliamidas puras por lo general tienen márgenes de sellado muy estrechos.

El margen de sellado es la temperatura en la cual el material formará una unión desprendible de fibras sobre un papel de etiqueta al someterlo a una muy ligera presión durante 5 seg.

La unión adhesiva debe estar fuerte en menos de un segundo después de haber eliminado el calor.

El margen de sellado puede ser ampliado, en cierto grado, con la adición de otras sustancias, especialmente con materiales que no tienen puntos de fusión tan estrictos.

También es posible incorporar sustancias que solamente tengan una compatibilidad limitada con el uso de un agente

te fundente que tenga una gran compatibilidad con ambos ingredientes.

La resina de trementina y sus derivados son excelen-tes agentes fundentes.

También se pueden usar las poliamidas en fórmulas - adhesivas a base de disolventes.

Estos solventes, son, por lo general, alcoholes o mezclas de alcoholes con hidrocarburos.

Las técnicas de aplicación son similares a aquellas - de los fundidos en caliente excepto en que la solución se aplica a la temperatura del cuarto, y se debe de proveer - de facilidades para la eliminación del solvente del mate--rial recubierto por evaporación o por secado con calor.

Las poliamidas son resinas y 'polímeros, y pueden ser--vir como formadoras de película y adhesivos.

Por lo tanto, representa un papel importante en la modificación de las propiedades del adhesivo curado.

No solamente contribuyen a una adhesión específica - fuerte a los metales, madera, vidrio y muchos otros mate--riales, sino que también contribuyen a la "construcción - interna" de la resistencia y la dureza.

## C A P I T U L O 5

### CONCLUSIONES

#### Elección del adhesivo

Desde un punto de vista práctico, se han de considerar varios factores en la elección del adhesivo más apropiado para un fin determinado.

Una vez que se sepa que el producto se adherirá bien a los adherendos, importa saber si el adhesivo tiene las propiedades de trabajo necesarias para el proceso de manufactura que se piensa efectuar, si las uniones tendrán la resistencia inicial a la duración convenientes en las condiciones de servicio a que han de estar sometidas y si el costo es razonable.

Puesto que muy pocos adhesivos poseerán todas las propiedades requeridas para una aplicación dada, es generalmente necesario hacer una decisión de compromiso entre las distintas propiedades pertinentes.

La adherencia al adherendo dependerá primeramente de las fuerzas de adherencia específica.

Las propiedades de trabajo de un adhesivo son las que influyen en su aplicación; tales son los caracteres de mezcladura, extensión, presión, curado, velocidad del desarrollo de resistencia de las uniones durante el curado y faci

lidad de limpieza final.

En muchos procesos industriales de ensamblaje o fijación con adhesivos, las condiciones de aplicación son dictadas principalmente por consideraciones tales como si la operación de pegado puede ajustarse a una línea de producción continua en una serie de operaciones de otra clase o si existen limitaciones especiales de instalación que impiden usar un aparato complicado para extender el adhesivo o mantener la presión por cierto tiempo.

Esto sucede en operaciones de envasado que se hacen con transportadores de alta velocidad, tales como el etiquetado de botellas y el cerrado de cajas.

Lo mismo sucede en la fijación de empaquetaduras de asiento, de tiras contra la intemperie, acolchado antisonoro y en la tapicería de la carrocería de automóviles.

De modo semejante, la instalación de losetas en suelos y cielos rasos mediante adhesivos requiere condiciones muy simples pero específicas, tales como rápida y un tanto variable presión de contacto y aplicación del adhesivo en cualquiera de las varias condiciones de la habitación.

Estas condiciones de trabajo son a menudo la consideración más importante en la elección de adhesivo, y otros adhesivos sin estas propiedades de trabajo requeridas quedan excluidos por baratos, fuertes o durables que ellos sean.

Una de las propiedades más importantes de los modernos adhesivos formados por resinas sintéticas es la larga permanencia que da a las uniones hechas del modo apropiado.

Para algunas aplicaciones, tales como la madera terciada para exteriores o para usos marinos, o paneles metálicos emparedados, la permanencia de la unión es de primordial importancia.

En cambio, hay uniones por adhesivo que se hacen con carácter temporal, tales como las usadas para retener las partes del calzado juntas durante la manufactura, antes del cosido final u otras sujeción mecánica definitiva.

En algunos casos puede ser realmente necesario destruir las uniones con adhesivos fácil y económicamente después de que han cumplido su fin, como ocurre en las etiquetas de botellas de bebidas frías, que deben resistir la inmersión en agua de hielo por algún tiempo, pero deben poderse quitar fácilmente en las operaciones de lavado de las botellas.

El costo es casi siempre un factor en la elección de adhesivo.

Todos los siguientes factores deben ser considerados:

El precio de compra del adhesivo, el costo de mano de obra, disolventes, rellenos y otros aditivos necesarios para su preparación, el costo del equipo y mano de obra en el proceso de aplicación y las pérdidas económicas debidas

a uniones defectuosas.

En algunos casos el diseño del artículo que va a ensamblarse se ha de tomar en cuenta para la elección del adhesivo, aparte del problema de obtener la unión requerida con el adherendo de que se trata.

Esto es cierto particularmente cuando el diseño de la unión limita las propiedades de trabajo del adhesivo.

Ejemplos son las uniones de masas gruesas de metales o madera que requieren largo calentamiento para transferir el calor necesario a las superficies de unión para el fraguado, y las uniones en construcciones pesadas de madera o entre metales no similares, donde pueden producirse severas tensiones internas de la unión por variaciones de la humedad o la temperatura en el servicio.

En tales aplicaciones, un adhesivo que desarrolle la resistencia y la durabilidad requeridas a las temperaturas ordinarias de taller es preferido a un adhesivo de fraguado por el calor.

Por lo tanto, la selección del adhesivo está basada en una combinación del tipo de adhesivo e ingeniería o métodos.

Para llenar los siempre presentes requerimientos económicos del costo más bajo posible, es importante el costo del adhesivo mismo; sin embargo, es sólo una parte del costo de la unión.

Lo que se desea es el costo más bajo por unidad pegada tomando en consideración el trabajo, equipo, depreciación y mantenimiento, deshechos y calidad.

Un adhesivo o procedimiento que elimine o disminuya - un alto porcentaje de retrabajado, segundas o deshechados aun si parece caro en el primer examen en realidad aumentar las ganancias al reducir el costo por unidad terminada.

Ventajas de la unión con adhesivos.

Además de la rapidez y facilidad de la unión de los adherendos, el uso de los adhesivos tiene otras ventajas importantes sobre la unión mecánica con clavos, tornillos o pernos, o con soldadura.

Estas ventajas son:

1.- La fijación de ciertos materiales, como las etiquetas de papel a latas o botellas, que sería imposible o no sería práctica por otros medios.

2.- Unión de dos o más materiales similares o distintos, tales como la combinación de muchas pequeñas piezas de madera en grandes ensambles encolados, más económica y eficiente que si se usaran otros materiales.

3.- Se obtienen superficies y contornos más lisos al pegar las guarniciones de frenos y embragues y los ensambles de avión, donde las cabezas de los remaches y otros resaltos afectarían el funcionamiento.

4.- Transmisión de esfuerzos más eficiente y uniforme

de un miembro a otro que la que es posible con la unión mecánica, de lo que resulta reducción de fallas por fatiga, como se ve en las modernas armaduras de madera encolada para techumbres, paneles de cubierta tensada para casas y alas de los rotores de helicópteros.

5.- El diseño de artículos nuevos y mejor compuesto por la unión eficiente de materiales varios mediante sanos principios de ingeniería para sacar provecho de las mejores propiedades de cada material, como el diseño de paneles tipo emparedado, que son ligeros pero fuertes; puertas de flujo o compuertas, mamparas, madera terciada con revestimiento metálico, monturas de caucho para motor fijadas con adhesivo e infinidad de combinaciones de madera, papel, metales, plásticos, caucho y otros materiales.

6.- Menor corrosión de las juntas de metales diferentes por reducción de la acción galvánica al evitarse el contacto de metal a metal.

7.- Mejor acción oclusiva para gases y líquidos que la que es posible obtener con la unión mecánica, como en la unión de extrusiones para ocluir los bordes de paneles emparedados y en la fabricación de lanchas de madera impermeables por la unión de los componentes con adhesivo.

Al mismo tiempo los adhesivos tienen ciertas limitaciones en comparación con la fijación mecánica.

La adherencia de un cierto tipo químico de adhesivos es en general mejor para algunos adherendos que para otros.

Por lo tanto, una aplicación de adhesivo dada requiere una formulación del adhesivo específico y puede requerir también condiciones de operación especiales.

En la actualidad, no hay un solo adhesivo o proceso de unión con adhesivo que verdaderamente llenen las condiciones de aplicación general.

Los adhesivos generalmente no desarrollan plenamente su fuerza y estabilidad inmediatamente, como lo hacen las uniones por soldadura o las mecánicas, sino que con frecuencia requieren un tiempo apreciable para las reacciones de fraguado y curado.

Los adhesivos basados en compuestos orgánicos, tienen limitada resistencia al calor por encima de 400 °F (204 °C.) en el lapso de unas cuantas horas.

Sin embargo, los recientes adelantos indican que pueden producirse adhesivos de mucho mayor estabilidad térmica.

Datos económicos de los almidones.

Los adhesivos vegetales se consumen en la industria en cantidades que se estiman a nivel mundial en varios miles de millones de kilogramos al año.

Este gran volumen se debe principalmente al bajo costo y propiedades especiales de los adhesivos vegetales.

Además, su efectividad a bajas concentraciones y su naturaleza hidrófila.

La mayor variación de costo se ha observado en las - llamadas gomas naturales, aunque se puede completar esta - ilustración comparando las dextrinas de almidón de diferen - tes orígenes.

Las dextrinas de almidón de maíz han mantenido un cog - to casi constante, mientras que los de las dextrinas de - papa y tapioca han experimentado grandes fluctuaciones.

Esto se debe en parte a la constancia en el suminis - tro y a la calidad de las dextrinas de almidón de maíz.

#### Ensayo de adhesivos

Son tan diversas las aplicaciones que tienen los adhe - sivos y tan variables los requisitos y especificaciones de la industria, que es casi imposible predecir la eficacia - que ha de tener un adhesivo ante una nueva aplicación si - sólo se ajusta al número limitado de pruebas ordinarias - que se acostumbran en la industria de fabricación de adhe - sivos.

Un nuevo uso de un adhesivo requiere casi siempre en - sayos específicos.

En general, se distinguen dos clases de ensayos: de - calidad y de estabilidad.

Los ensayos de calidad sirven para determinar el esta - do de la junta adhesiva (o del propio adhesivo) en el mo - mento en que se hace la prueba.

Las pruebas ordinarias de resistencia a la tracción, que determinan la fuerza que se requiere para deshacer juntas adhesivas mediante tracción directa, dan una comparación general, pero no suficientemente exacta de los diversos adhesivos.

Son más importantes en la industria los ensayos de rotura por esfuerzo cortante, que determinan la fuerza necesaria para hacer que los materiales pegados con el adhesivo se deslicen unos sobre otros en dirección paralela al plano de contacto.

Las pruebas de peladura, impacto y desmoldaje sirven para medir combinaciones de ambas fuerzas, que se producen a menudo en la práctica.

Otras pruebas determinan la flexibilidad de la unión, la resistencia a la tracción, la resistencia al despegamiento por esfuerzo cortante y la flexibilidad de la junta cuando está sumergida en un líquido como el agua.

De la propia sustancia adhesiva se acostumbra determinar la viscosidad, el tanto por ciento de sólidos, el punto de inflamación y el tiempo de fraguado (cuando se emplea un adhesivo que actúa por fraguado).

Los ensayos de estabilidad sirven para averiguar el estado de la junta y del adhesivo tal y como estarían después del almacenamiento o el uso prolongados.

Para hacer la elección e interpretación de estas pruebas se requieren mucha experiencia y conocimiento de la -

acción de los componentes del adhesivo y conocer bien los problemas relacionados con su aplicación particular.

Muchas de estas pruebas consisten en someter por largo tiempo el adhesivo o la junta a temperaturas altas (algunas veces también a bajas temperaturas), a la acción del oxígeno y de sustancias químicas que pueden deteriorar el adhesivo o la unión.

Las juntas de piezas sujetas a movimiento constante requieren a menudo pruebas de vibración o abrasión para determinar su eficiencia.

A veces es necesario evaluar el material contiguo a la junta antes y después de la exposición al agente de la prueba.

La prueba ordinaria de estabilidad requiere el ensayo antes y después de la exposición y la comparación de los resultados.

Aunque se pueden hacer muchos ensayos para valorar la eficiencia de cintas adhesivas por presión, las más usuales son la de resistencia a la tracción, el alargamiento final, la resistencia al tiempo y la adherencia.

#### Materiales rígidos.

Los factores mayores que influyen en el diseño de unión de dos miembros rígidos son la duración, magnitud y dirección de la carga.

La mayoría de los adhesivos usados para propósitos estructurales son relativamente fuertes para el deslizamiento y débiles en exfoliación y despegue.

La magnitud de las tensiones de deslizamiento influye en los cálculos para el área de unión y las tensiones totales en la geometría de la unión adhesiva.

Es importante el espesor de la película del adhesivo debido a que afecta la fuerza de la unión, por ejemplo, películas delgadas demuestran una fuerza de deslizamiento alta.

Pero se deben evitar las capas adhesivas "insuficientes".

Las películas gruesas mejorarán las fuerzas de impacto y exfoliación, pero también pueden aumentar la tendencia a la termodeformación plástica; es más, la forma y el terminado de las áreas de contacto también afectan a las consideraciones del diseño.

Los canales, las aberturas, las ondulaciones o las protuberancias en las áreas de contacto pueden interferir en el logro del espesor óptimo de la película y así nulificar las consideraciones globales del diseño.

La unión de ensamble más común es el sobrelapado receto, que tiene la tendencia de sujetar al adhesivo a esfuerzos tensibles en las extremidades del traslape conforme se carga la unión.

### Madera

La madera es un material anisotrópico y, por lo tanto, presenta problemas de ligado.

Las propiedades de fuerza y los cambios de dimensiones debido a la absorción de la humedad varían con la dirección del grano o veta.

La fuerza tensil de la madera perpendicular al grano es aproximadamente una décima parte de la fuerza que tiene la madera en dirección del grano.

En los diseños de ensamble laminados, se diseñan generalmente, las ligaduras con el adhesivo en deslizamiento - tanto paralelo o perpendicular al grano, o en compresión - en cualquier dirección del grano.

Ambas tensiones y el despegue de las uniones, que son perpendiculares al grano, se evitan debido a la debilidad natural de la madera en esta dirección.

### Materiales flexibles.

El ligado de materiales flexibles, tales como el hule y el plástico a sí mismos y a varios materiales rígidos - envuelven diversos procedimientos y prácticas de diseño.

Las delgadas hojas de hule o las hojas de plástico - que no pueden ser selladas con calor, pueden ser unidas a sus puntas, o se puede hacer a tope y una trabilla o con una chapa de refuerzo encima de la línea de unión.

Como conclusión en cuanto a los adhesivos de fusión en caliente se requiere:

Un polimero de peso molecular promedio que imparta -  
resistencia y fuerza a la unión,

Resinas que promuevan la adhesión y pegajosidad incre-  
mentando la movilidad del polímero cuando éste ya esté fun-  
dido.

Ceras y plastificantes que reduzcan la viscosidad a -  
las temperaturas de aplicación y consecuentemente reduzcan  
el costo.

Estabilizadores y antioxidantes que preserven al adhe-  
sivo de fusión en caliente.

C A P I T U L O    6

BIBLIOGRAFIA

1.- Manuel de adhesivos

Irving Skeist Editorial CECSA 1966 México.

2.- Enciclopedia tecnológica química

Raymond Kirk, Donald F. Othmer Editorial UTEHA México  
y Editorial Interscience New York 1947.

3.- Adherencia y adhesivos

De Bruyne, Norman Adrian Editorial Elviesier Amsterdam  
1965.

4.- Adhesive bonding tecnicas y aplicaciones

Charles V. Cagle Editorial Mc graw-hill New York 1969.

5.- Colas y masillas

Micksch, Karl Editorial Reverte Barcelona 1944.

6.- Adhesives

Braude, Felix Broklyn New York Chemical Public. 1948.

7.- Pegamentos, gomas y resinas en el México prehispanico

Fernando Martínez Córtes Editorial SEP SETENTAS

8.- Les Calles Industrielles

A. Rivat-Lahousse Editorial Dunod.

9.- Adhesivos de fusión

Rebolledo Rojas Rogelio Miguel Tesis Fac. de Química  
1968.

- 10.- Adhesión y cohesión: proceedings  
Philip Weiss Editorial Elveisier Amsterdan 1962.
- 11.- Symposium on adhesión y cohesión.  
Editorial Elvesier Amsterdan 1962.
- 12.- Congreso sobre adhesivos  
Editorial John Wiley New York 1977.
- 13.- Aplicación de los adhesivos en la industria química  
Felipe A. de la Sancha Mondragon Tesis Fac. de Química
- 14.- Resinas Epoxi en adhesivos  
Hector Alamilla Franco Tesis Fac. de Química.
- 15.- Fabricación de un poliéster para la elaboración de adhesivos  
Francisco Sancha Gutiérrez Tesis Fac. de Química.
- 16.- Enciclopedia Collier 's  
New York, USA 1961.
- 17.- Gomas y mucilagos  
Anderson, E., Ind. Eng. Chem., 41, 2887 (1949)
- 18.- Cemento Portland  
Bogue, R. H., The Chemistry of Portland Cement, Reinhold, New York, 1947.
- 19.- Portland Cement Technology  
Chem. Pub. Co., New York 1947.