



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LOS PLÁSTICOS
QUE SE FABRICAN EN MÉXICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A N :

Héctor Hernández Avilés

Víctor Hugo Morales y Morales

1980

M-19132



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.





Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS PLASTICOS
QUE SE FABRICAN EN MEXICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N :

Héctor Hernández Avilés

Víctor Hugo Morales y Morales

1980

PRESIDENTE: Prof. Julio Terán Zavaleta

VOCAL: Prof. Antonio Reyes Chumácero

SECRETARIO: Prof. Rolando A. Barrón Ruiz

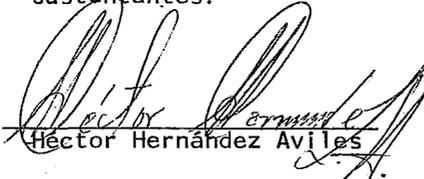
1er. SUPLENTE: Prof. Margarita González Terán

2o. SUPLENTE: Prof. Ernesto Ibarra Núñez

Sitio donde se desarrolló el tema: FACULTAD DE QUIMICA,

UNAM

Sustentantes:


Héctor Hernández Aviles


Víctor Hugo Morales y Morales

Asesor: Prof. Julio Terán Zavaleta

A MIS PADRES:

Que con su cariño y apoyo
supieron formarme.

A MI ABUELITA:

Que supo transmitirme
su gran espíritu de lucha

A MIS HERMANOS:

Con mucho cariño

A MIS PARIENTES Y AMIGOS:

Que siempre confiaron en mí

A LA FACULTAD DE QUIMICA

Con gran cariño

Héctor

Con cariño y respeto a mi madre, que siempre estuvo cerca de mí.

Con cariño a mis hermanos, que fueron base de este esfuerzo.

Con amor a Rosita Collins que siempre estuvo apoyándome, para poder finalizar este trabajo.

Con amistad, a todos mis amigos que siempre confiaron en mí.

Víctor Hugo

I N D I C E

INTRODUCCION

CAPITULO I

BREVE HISTORIA DE LA PRODUCCION DE LOS PLASTICOS

EN MEXICO

CAPITULO II

CONCEPTOS FUNDAMENTALES SOBRE LOS PLASTICOS

CAPITULO III

GENERALIDADES, PROCESO DE OBTENCION Y DESARROLLO DE LOS

PLASTICOS QUE SE FABRICAN EN MEXICO

RESINAS FENOL-FORMALDEHIDO

RESINAS UREA-FORMALDEHIDO

RESINAS MELAMINA-FORMALDEHIDO

CLORURO DE POLIVINILO

ACETATO DE POLIVINILO

RESINAS POLIESTER

RESINAS ALCIDICAS

RESINAS MALEICAS
RESINAS FUMARICAS
BREAS ESTERIFICADAS
POLIESTIRENO
POLIETILENO B.D.
POLIETILENO A.D.
POLIURETANO
POLIAMIDAS DEL ACIDO DIMERICO
POLIMETACRILATO DE METILO

CAPITULO IV

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS PROMEDIOS APROXIMADOS
POR KILOGRAMO DE LOS PLASTICOS QUE SE PRODUCEN EN MEXICO.

INTRODUCCION

CALCULOS

CAPITULO V

PROYECCION AL FUTURO EN TONELADAS ANUALES DE LOS PLASTICOS
QUE SE PRODUCEN EN MEXICO

CALCULOS

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

I N T R O D U C C I O N

INTRODUCCION.

Una de las industrias de gran mercado en la actualidad, es la de los plásticos; en sus diferentes sectores a saber: el de resinas sintéticas, el de fibras sintéticas y el de hules sintéticos, los cuales han tenido un gran desarrollo en México, en los últimos 25 años.

Durante ellos, como es general en todos los inicios de nuevas industrias, se han tenido que pagar a costo alto, la experiencia que han adquirido algunas industrias, y claro está para tener esa experiencia con la tecnología que han desarrollado otros países, nada mejor que asociarse con ellos, ya que pagar el precio que piden por la tecnología, sería imposible para una industria que apenas comienza, lo cual a la postre ha traído como consecuencia un beneficio para ambos, si no es que más para los extranjeros, desde otro punto de vista; ya que se les han abierto las puertas del país, con un sinnúmero de facilidades.

Más sin embargo esta industria no puede todavía competir en el mercado mundial por uno u otro motivo, como son:

- 1.- La materia prima básica producida por Pemex principalmente es de alto costo en opinión de los industriales y por ende el producto terminado tendrá que ser de alto costo, a pesar de lo barato de la mano de obra y las facilidades que da el estado a los industriales para que inviertan en el país.

- 2.- La mayoría de las industrias establecidas en México, son transnacionales, y a éstas solo les interesa satisfacer, las necesidades del país donde están establecidas y exportan solamente los excedentes a sus respectivas filiales.
- 3.- Las compañías netamente nacionales, por lo general su inversión es pequeña, ya sea por el bajo capital que sus socios poseen o bien no quieren arriesgar tanto, quizá por la mentalidad de temor e inseguridad de perder sus capitales al querer competir con la mafia del comercio mundial y solo se preocupan por satisfacer mínimamente las necesidades nacionales.

Al parecer todo el panorama parece negro en esta industria, pero si analizamos la situación y nos remontamos a la época en que todo el producto terminado era importado, actualmente no hemos salido ganando?, al producirse la materia prima aquí, que es netamente nacional, tenemos ya una fuente directa de ingresos para el país, al producirse los monómeros y al hacerse la polimerización aquí y además, los moldeadores que son en su mayoría nacionales, ¿no es esto ya una ganancia para las tantas familias mexicanas que se sostienen gracias a la industria de los plásticos?. ¡claro que sí!

A pesar que aun se siguen importando materia prima, monómeros y resinas, con los excedentes que se exportan, tanto de resinas sintéticas, como de fibras sintéticas y hules sintéticos, según las estadísticas, por parte de esta industria la

balanza económica está a nuestro favor.

Esta industria es por lo tanto una de las pocas que aumentan el desarrollo del país.

En este trabajo se trata de mostrar el panorama de la industria de los plásticos en México, de una forma tanto económica como técnica.

En el cual explicamos someramente los diferentes procesos de elaboración de polímeros, así como las formas de moldearlos, también se exponen sus características y usos particulares de los plásticos que se producen en México. En lo que se refiere a lo económico tratamos de enfocar la industria de los plásticos, desde el punto de vista de que tan productivo es el país, cada año que pasa, a la vez que exponemos su producción material y hacemos una proyección al futuro de los precios de los plásticos que se producen en México.

Así mismo explicamos el desarrollo de los plásticos en México mediante una breve historia, breve pero concreta.

BREVE HISTORIA DE LA FABRICACION DE LOS PLASTICOS EN MEXICO

BREVE HISTORIA DE LA FABRICACION DE LOS PLASTICOS EN MEXICO

Aunque en la década de los 30's ya había rastros de pequeños talleres de producción de plásticos en México, su desarrollo no era tan siquiera comparado con el de otros países, tales como: los Estados Unidos de Norteamérica y Alemania principalmente, que en ese entonces eran los grandes emporios de la producción de los plásticos, debido al gran avance tecnológico que estas dos naciones tenían, aunque también contribuía la Gran Bretaña pero nunca comparada con los países ya mencionados. Fué precisamente en esos años cuando la gran crisis económica de los Estados Unidos (1928-1933), afectó al mundo y gracias a la industria de los plásticos, los Estados Unidos volvieron a ser la gran potencia dominadora del mundo, debido a sus transnacionales colocadas estratégicamente en diversas partes del mundo, era pues, que en ese entonces, en México se empezaba a trabajar con ciertos tipos de plásticos (baquelita), pero su producción era a escala laboratorio, como era de esperarse estas operaciones funcionaron a nivel comercial, ya que los experimentadores eran verdaderos aficionados de esta nueva rama de la química, pues trabajaban sobre bases improvisadas por no poseer la tecnología adecuada.

Dicho de otro modo: estas curiosidades de laboratorio, no pasaron nunca a un nivel comercial, debido a su bajo volumen de producción y también a la falta de conocimientos de la aplicación de un control de calidad adecuado.

El verdadero inicio de la industria de los plásticos en

México, fue a causa de los moldeadores, aquellos que importaban los polímeros para poder satisfacer algunas necesidades del naciente mercado de plásticos en el país, dando al polímero la forma deseada, claro, moldeando piezas relativamente pequeñas y no complicadas.

Fue así como México empezó a vivir, la era de los plásticos. Para la década de los 40's, aquellos pequeños talleres aunque todavía importaban el polímero ya se consideraban industrias formales y operaban en una escala decente, pues contaban con equipos de moldeo moderno.

Para esta época, la demanda de los productos de plástico iba en aumento y cada vez se le estaba dando un uso diferente a los plásticos, así, se hacían empaques diversos, como: el celofán, para envolver cajetillas de cigarros, que lo preservaban de la humedad y además le daba un atractivo comercial, así también se utilizaba para envoltura de productos alimenticios en vez del feo y antihigiénico papel de estraza, y de este modo las ventas aumentaron en los productos que se envolvían con el celofán. Obligando a los productores de plástico a hacer una mayor y mejor cantidad de estos.

Los moldeadores producían cada vez más artículos que inicialmente se importaban, así, se moldeaban artículos hasta de 300 gramos. Cuando en ocasiones el producto a moldear no justificaba una inversión para comprar los moldes necesarios, se optaba por rentar los moldes, ya que se habían hecho arreglos para que existiera una operación de renta de moldes extranjeros.

Fue de esta manera, como las industrias de los moldeadores de plásticos se consideraba ya completamente estable y formal; estos moldeadores utilizaban el método de compresión alta para los termofijos, iniciándose también el desarrollo del moldeo por calandriado y el moldeo por extrusión, gracias al desarrollo de los plásticos vinílicos, moldeándose: impermeables, perfiles y molduras, forro de alambres, etc.

Por otro lado después de la segunda guerra mundial, se inició en México la producción de fibras sintéticas, con el rayón a la viscosa y rayón al acetato; por Celanese Mexicana, S.A., en 1947, esta misma compañía produce: películas de acetato y de celofán.

Al llegar la década de los 50's, para principios de ésta, aun nuestra industria de plásticos era muy raquítica, el fuerte de ella, si se puede llamar así, era: el moldeo por inyección de poliestireno, el moldeo por compresión de resinas fenlicas, los plásticos vinílicos para forrado de cables apenas empezaba a tener mercado, y los vinílicos para la fabricación de películas era insignificante.

Desde la época en la cual se había conocido los plásticos en México, hasta principios de 1951, todos los materiales plásticos polvos de moldeo y resinas se importaban totalmente, y aun más gran cantidad de artículos terminados y semiterminados que aun no se fabricaban en el país, también eran traídos de fuera.

Fué en esta década, cuando se empezó a pensar que en México se podían producir algunas resinas básicas a nivel industrial;

específicamente fueron las resinas de poliestireno, fenólicas y las de cloruro de polivinilo.

De tal forma que se hizo un estudio, para vislumbrar si era posible producir en México, los monómeros de: estireno y cloruro de vinilo. Encontrándose dificultades tales como que el mercado de estos era muy pequeño, la materia prima para producir el cloruro de vinilo, CaCl_2 , era de mala calidad, de baja dureza y su costo alto. No había fuente disponible de cloruro y/o ácido clorhídrico anhidro y el volumen requerido no justificaba el instalar una planta, que diera la calidad y pureza de cloro necesaria, no había fuente de estireno, en ninguna de las corrientes gaseosas de los procesos de petróleo de Pemex, así como tampoco existía una fuente nacional establecida de benceno.

Debido a estas circunstancias físicas y económicas era imposible la producción de cloruro de vinilo y de estireno. Ante estas disyuntivas, se consideró una proyección a cinco años, para tal fin se establecieron operaciones que tenderían a ampliar el mercado de estos monómeros.

Viendo que el mercado tendría que ir en aumento, Monsanto Mexicana, S.A. y Bakelita de México, S.A., hicieron la inversión para poner en México plantas de polimerización de poliestireno, iniciándose esta producción en 1951. El rayón acetato que Celanese Mexicana producía fue suficiente, para satisfacer la demanda nacional, claro está, que la celulosa materia prima básica era importada y también en este mismo año el rayón a la viscosa era pro--

ducido en escala industrial por Celanese Mexicana, así surgieron compañías competidoras, como: Celulosa y Derivados, S.A., Viscosa de Chihuahua, S.A., en 1953 Geon de México y Monsanto Mexicana iniciaron la producción de resinas de cloruro de polivinilo y sus copolímeros, así como una gama de compuestos termoplásticos vinílicos de consumo nacional.

Es así como se inicia la segunda etapa en el desarrollo de los plásticos en México, solamente importando los monómeros.

En los siguientes seis años a partir de la instalación de la primera planta, se observó la iniciación verdadera de un desarrollo amplio y definido dentro de la industria de los plásticos en México. Como prueba de ello fué que en esos años el público se familiarizó con los principios técnicos del proceso de extrusión, aumentando así el número de industrias de moldeo por este método utilizando también una de las más versátiles técnicas de moldeo: termoformado al vacío. Muchas industrias utilizan el moldeo por laminado, otras usan el moldeo por inmersión, se fabrican emulsiones de polivinilo, producción de resinas de melamina, urea y fenol formaldehído, usados en la industria textil y de pinturas; se produce ya el nylon 6 así como resinas poliéster, se inicia la producción de materias primas básicas, como: formaldehído, anhídrido ftálico, crece el número de empresas dedicadas al procesado de plásticos (16).

En los años de 1958-1959, el país da un gran paso al establecerse las bases para el desarrollo de la industria petroquímica, mediante la ley reglamentaria del artículo 27 cons

titucional en el ramo del petróleo y su respectivo reglamento, el cual fué expedido el 24 de agosto de 1959, determinando que la Secretaría del Patrimonio Nacional, será la encargada de aplicar la legislación petrolera y de tener bajo su cuidado la conservación, aprovechamiento, vigilancia, inspección y seguridad.

El día 9 de abril de 1960 se publica el ordenamiento relativo al acuerdo del 13 de enero del mismo año, en donde se enumeran los productos correspondientes a la industria petroquímica básica, cuya elaboración corresponde exclusivamente al estado, através de Petróleos Mexicanos o empresas que PEMEX organice: etileno, polietileno, propileno, dodecibenceno, benceno, tolueno, xilenos, metanol, isopropanol, cloruro de etilo, bicloruro de etileno, cumeno y amoníaco. Posteriormente a la lista enumerada se adicionaron los siguientes productos básicos: acrilonitrilo, óxido de etileno, acetaldehído, monómero de estireno, polibutenos, ciclohexano, etilbenceno, monómeros de cloruro de vinilo.

En 1959 en la refinería de Atzacapotzalco, se produce el tetrámero de propileno.

En la década de los 60's, en sus inicios ya se producían, aunque con materia prima importada, muchos plásticos, tales como: cloruro de polivinilo, poliestireno, acetato de polivinilo, resinas poliéster, resinas alídicas, resinas maleicas, resinas fumáricas, breas esterificadas, resinas fenólicas, resinas de urea formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, poliuretanos, poliamidas de ácido dimérico, re

sinas epóxicas, poliacrilatos y polimetacrilato de metilo; con respecto a las fibras sintéticas, se producían: el nylon 6, fibra poliéster, rayón al acetato, rayón a la viscosa.

A mediados de esta década, cobra un nuevo impulso la industria de los plásticos, al empezar a producir Pemex materia básica, para la producción de plásticos. En 1964 en Minatitlán, Ver, se produce tolueno, para transformarlo ahí mismo en xilenos (o,p,m), produciendo Pemex también el metanol en 1969, en San Martín Texmelucan, estado de Puebla, Materias primas estas, para la fibra poliéster, que produce actualmente; Celanese Mexicana, Fibras Sintéticas, Kimex, S.A., y Nylon de México, S. A., teniendo desde ese entonces esta fibra un gran auge.

En 1962 Pemex tiene plantas de amoníaco.

En 1966 se produce ya etileno en Reynosa, Tamaulipas, a la vez que ahí mismo, el 80% de etileno es transformado a polietileno de baja densidad; Celanese Mexicana produce acetato de vinilo, Síntesis Orgánica, S.A., Industrias Delgar y otras más producen anhídrido ftálico; Resistol produce formaldehído, junto con Industria Química Delgar, Polioles, S.A., e industrias derivadas del etileno también producen etilenglicol, Celanese elabora tereftalato de polietileno.

En este año ya hay proyectos por parte de Hules Mexicanos, S.A., Industrias Resistol y Negromex, S.A., para producir hule sintético; ya que hasta estas fechas, todo el hule utilizado en México era importado.

En 1967 se produce ciclohexano en la planta de Pemex, en Minatitlán, materia prima para producir caprolactama, que la fabrica Univex, S.A., que a su vez sirve para la producción del nylon 6, que producen: Celanese, Fibras Sintéticas y Nylon de México, S.A., aunque ya el nylon 6 se elaboraba desde la época de los 50's, es en ese entonces que su producción es totalmente local, pues la materia prima se produce en el país. En este mismo año en la planta de Pemex de Ciudad Madero se fabrica estireno, aunque ya con anterioridad se producía poliestireno, el monómero era importado; se elaboran cloruro de vinilo y HCl en Pajaritos, Veracruz; por otra parte de Pemex, se produce ya para este año, el hule sintético y el latex de polibutadieno-estireno.

En 1968, se fabrica acetaldehido por Pemex en Pajaritos, Ver., poliacrilo-nitrilo por Celanese y también el hule sintético polibutadieno.

En 1969 se produce como antes habíamos dicho, metanol en Texmelucan, Puebla.

Para la actual década la industria de los plásticos es más firme, ya que Pemex elabora las materias primas básicas para muchos de los plásticos.

En 1970 se producen: el hule sintético polibutadieno acrilonitrilo.

En 1971, Pemex fabrica acrilonitrilo; en Casoleacaque, Ver.

Pemex instala una planta más de polietileno baja densidad en Poza Rica, Ver., Química Delgar, arranca la producción de anhídrido maléico.

En 1972 Univex, S.A., inicia la producción de caprolactama y también arranca una planta de fenol. Pemex elabora óxido de etileno, en Pajaritos, Ver.

En 1973, Pemex tiene una recuperadora de hidrógeno, en su planta de Casoleacaque, Ver.

En 1975, en Pajaritos, Ver., se fabrica percloroetileno; en este año Pemex deja de producir cloruro de vinilo.

En 1977 Pemex tiene programado arrancar, la planta de polimerización de polietileno alta densidad.

Hay algunos plásticos, que aún no se producen en México, debido a que la inversión podría ser grande, pero quizá en un futuro próximo, México podrá fabricar todos los tipos de plásticos existentes.

Pero sería, conveniente mencionar, que cualquier producción debe planearse, dentro de una escala y espíritu industrial-verdadero, para así poder garantizar calidad y un precio adecuado; así como artículos donde se haga una correcta aplicación de los plásticos, que asegure el fomento y creación de mercados, para poder competir internacionalmente (20).

CONCEPTOS FUNDAMENTALES SOBRE LOS PLASTICOS

DEFINICION.

Plástico es todo "POLIMERO ORGANICO MOLDEABLE", en múltiples formas funcionales, por efecto del calor, la presión y la catálisis.

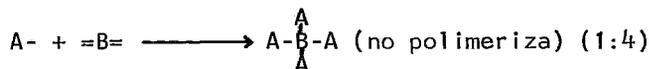
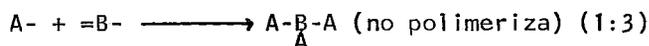
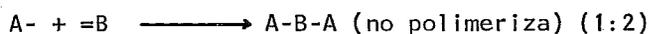
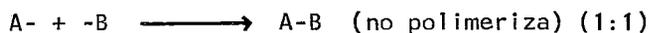
La gran variedad de material plástico se divide en dos tipos: TERMOFIJOS Y TERMOPLASTICOS.

LOS TERMOFIJOS: son aquellos que tienen su punto de reblandecimiento muy superior a su temperatura de descomposición, o sea que primero carbonizan antes que ablandarse, resultan pues, infusibles, insolubles, incombustibles e imputrescibles. Se les conoce también con el nombre de plásticos termoendurecibles, termofraguantes o termoestables. En otras palabras - una vez endurecidos estos plásticos no es posible reblandecerlos por aplicación posterior de calor, ni tampoco cambian su estructura macromolecular en ningun disolvente conocido.

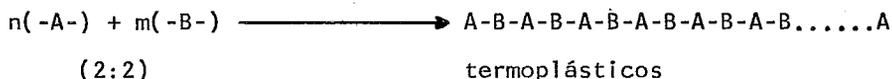
LOS TERMOPLASTICOS: Son aquellos que tienen su punto de reblandecimiento inferior a su temperatura de descomposición; resultan entonces, reblandecibles, solubles y parcial o totalmente combustibles con excepción de los que llevan halógenos en sus eslabones, siendo autoextinguibles. Dicho de otro modo estos plásticos se parecen a la cera o parafina; ya que pueden ablandarse mediante aplicación de temperatura más o menos alta y son solubles en ciertos solventes orgánicos.

NOTACION CLAVE DE CAROTHERS PARA OBTENER POLIMEROS TERMOPLASTICOS Y TERMOFIJOS.

Si se representa por A- a una substancia con un solo grupo funcional reactivo, -A- como un compuesto birreactivo, -A= como un material trirreactivo y =A= un substrato multirreactivo y correspondientemente también para: B-, -B-, -B= y =B=; mono, bi, tri y multirreactante respectivamente; por tanto son posibles las combinaciones siguientes:



La notación (1:N) o (N:1); no polimeriza.



La notación (2:2) produce largas cadenas lineales termoelásticas: si $n_a = m_b$ no habra excedentes de moléculas de -A- y de -B- que contaminen las cadenas, pero si $n_a > m_b$ entonces si, el exceso de moléculas de A contaminará a las cadenas.

Y si $n_a < m_b$ el exceso de moléculas de B contaminará las cadenas. Luego la notación (2:2) es el umbral de polimerización termoelástica.

$n-A- + m=B-$ (2:3), que el número de moléculas de A sea inferior al número de moléculas de B ($n_a < m_b$) ó ($n_a \leq m_b$) se

Monómero.- Unidad fundamental de un polímero o sea un compuesto simple.

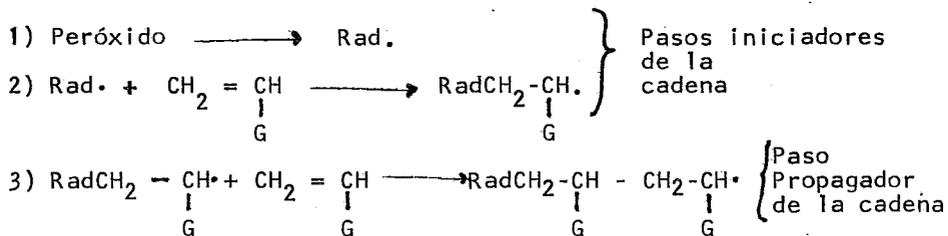
Polímero.- Una macromolécula, constituida por la repetición del monómero.

Polimerización.- Proceso en el cual mediante la ayuda de un catalizador, presión o temperatura los monómeros van reaccionando entre sí para formar al unirse el polímero.

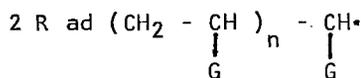
Existen 2 tipos de polimerizaciones generales:

- a) Polimerización por reacción en cadena, también llamada polimerización por adición. Aquí hay una serie de reacciones, cada una de las cuales consume una partícula reactiva y genera otra similar de modo que cada reacción individual depende de otra previa, en otras palabras las moléculas de monómero se van uniendo por diferencia de cargas eléctricas y a la vez formando una nueva molécula cargada electricamente que podrá seguir el proceso de la polimerización; las partículas reactivas pueden ser: radicales libres, cationes o aniones.

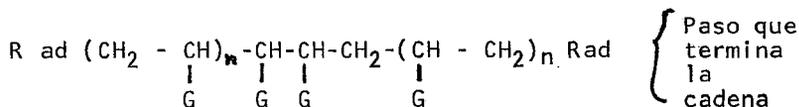
Ejemplos: polimerización vinílica por radicales libres.



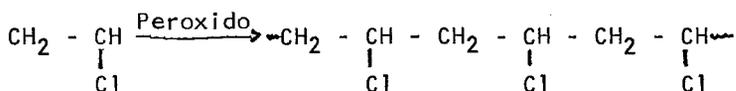
Luego se repite el paso 3, hasta obtener:



que al convivirse darán:



si $\text{G} = \text{Cl}$, tendremos:



P V C

- b) Polimerización por reacción en etapas, también llamada polimerización por condensación. Aquí hay una serie de reacciones cada una de las cuales es esencialmente independiente de la precedente: se forma un polímero sencillamente por que sucede que el monómero reacciona con más de un grupo funcional; por ejemplo un glicol reacciona con un ácido dicarboxílico, para formar un éter; pero cada unidad de éster simple contiene un grupo que puede reaccionar para generar otra unión éster y en consecuencia, una molécula más grande, la cual a su vez puede continuar reaccionando, y así sucesivamente se le llama de condensación por que en cada paso existe la pérdida de alguna molécula simple, el caso más común es el agua, este ejemplo está explicado en la polimeri-

zación de resinas poliéster que más adelante veremos (21).

RESINAS FENOL-FORMALDEHIDO

GENERALIDADES :

Las resinas de fenol formaldehído conocidas comercialmente con el nombre de "baquelitas" fueron de los primeros plásticos sintéticos fabricados con mucho éxito, su descubrimiento fué interesante, diríamos que fué por casualidad, ya que su descubridor el Dr. Leo Hendrike Baekeland estaba interesado en sintetizar goma-laca que en aquel tiempo (1910) solo se importaba de la India, la cual era muy cara. Pero hablemos un poco más sobre este pionero de los polímeros sintéticos:

Leo Hendrike Baekeland siendo un joven alumno de la ciudad de Gante, Bérgica, estudiante de química, asombraba a sus maestros por sus grandes experimentos, obtuvo su doctorado en ciencias naturales a los escasos 19 años de edad, para enseguida dedicarse a impartir clases de química. Siendo profesor participó en un concurso de ciencias el cual ofreció como premio un viaje de estudios a cualquier parte del mundo, el cual ganó y tomó a los Estados Unidos para realizar el viaje, al finalizar los estudios decidió quedarse a radicar ahí dando clases en diferentes universidades.

Baekeland era un apasionado de la fotografía, desarrollo un cloruro de plata coloidal que permitía una exposición y un revelado tan rápido que lo llamó papel fotográfico "velox" y fundó para la explotación de éste papel la "Nepera Chemical Co.", utilizando el celuloide como vehículo de ese cloruro de plata coloidal, después de 10 años Baekeland vendió esta

compañía en la suma de diez millones de dólares a Jorge Eastman Kodak que fundó la Eastman Kodak Co.

Después de esto siguió experimentando en Nueva York para sintetizar la goma-laca, pero nunca pensó que encontraría un polímero con muy diferentes propiedades a las de la goma-laca.

Empezó a experimentar y mezcló cristales de fenol con solución acuosa concentrada de formaldehído y notó que cuando la mezcla se introducía en un tubo de ensaye que estaba previamente contaminado de NaOH al calentarlo se formaba una especie de melcocha que era difícil sacar del tubo, debido a su aspecto chicloso, por lo que calentó la mezcla pero ésta en vez de ablandarse se endureció como una piedra y no había posibilidad de sacar esa masa petrea. Probó todos los solventes orgánicos e inorgánicos pero no se disolvía - esta masa, probó con ácido salicílico sólido que es muy corrosivo, accidentalmente el tubo se cayó rompiéndose, entonces vió que la barra formada era tan dura como la piedra, - no era fría como los metales ni frágil como el vidrio ni se astillaba como la madera.

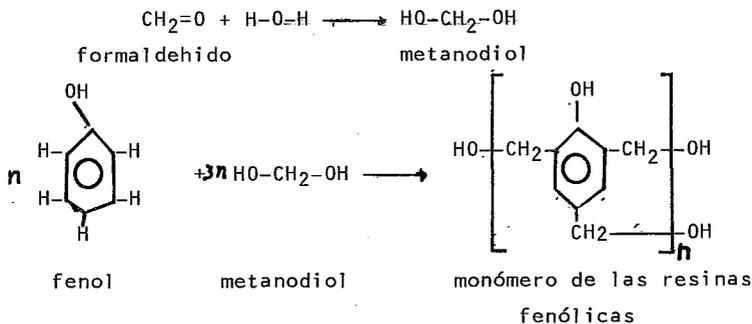
Al enterarse de este descubrimiento un químico gerente de una empresa productora de artículos eléctricos (enchufes, contactos, etc.) le propuso a Baekeland el usar su pasta descubierta para la fabricación de todos sus artículos, - Baekeland aceptó, por lo tanto trató su masa con polvo de níquel y asbesto, vió que era moldeable así fundaron la Richard Seaburg Bakelite Co..

La utilización de estos productos fabricados con bakelita fueron en aumento, así los teléfonos que ya habían sido inventados y que eran de latón, los cuales en la lluvia los usuarios recibían descargas eléctricas, fueron cambiados - por teléfonos de baquelita por la Bell Telephone Co..

La Edison Corp. pidió a la Bakelite Co. que le hiciera los discos fonográficos de el nuevo descubrimiento, la baquelita. Al mismo tiempo la Bakelite Co., lanzó al mercado la - primera vajilla de baquelita que era inatacable por bebidas y alimentos calientes.

El Dr. Blumer tomó las patentes de Baekeland y los experimento, llegando el sí, al sustituto de la goma-laca natural llamando las "Novolacas" sintéticas, debemos agregar que - Blumer experimentó con catalizadores ácidos.

La reacción general de formación de la unidad monómera de las resinas fenólicas es la siguiente:



putresibles. En general dieléctricos de bajo costo y flexibles los derivados del anacardo.

Desventajas.- baja resistencia al arco voltaico, alta densidad y admiten solamente colores oscuros.

Usos comunes.- piezas de autos y aviones, cajas rígidas, cámaras fotográficas, tableros de control, cajas de interruptores eléctricos, gabinetes de radio y televisión, equipos para química, etc.

cia a la tensión a la compresión y al impacto, admiten colores desde opacos pasando por translúcidos hasta transparentes, también son: infusibles, insolubles, incombustibles e imputresibles, son estables a temperaturas elevadas y tienen excelente apariencia.

Desventajas.- Están restringidos solamente para artículos moldeados en horno que tienen alto costo para piezas pequeñas.

Usos comunes.- Instrumentos de aleación, gabinetes industriales, manijas y manivelas, picaportes y joyería barata, carátulas instrumentales, piezas de lámparas y pantallas luminosas, tableros desde opacos, translúcidos y transparentes, pudiendo estar teñidos con colorantes orgánicos o pigmentos colorantes fluorescentes y fosforescentes (25).

PRODUCCION EN MEXICO

A pesar de su antigüedad, las resinas fenólicas son el caballo de batalla de la Industria Mexicana de los plásticos, teniendo en la actualidad nuevos desarrollos de las mismas en campos tan diversos como aislantes eléctricos, laminados y en la industria automotriz (19).

En la industria hay dos procesos para la obtención de plásticos fenólicos, uno en el cual se obtienen polvos moldeables y otro en donde el producto final son resinas fenólicas fundidas.

La producción industrial de polvos moldeables se hace a partir de novolajas termoplásticas para obtener artículos termofijos, en este proceso se utiliza un reactor con agitador central de ancla que siempre es de bajas revoluciones con el objeto de que no se pegue la resina por formarse en el fondo y en las paredes laterales, este reactor está también provisto de una camisa de vapor, se introducen una mezcla de fenol-cresol o de fenol solo y parte equimoleculares de formaldehído así como 0.3% máximo de ácido sulfúrico como catalizador. La válvula que comunica al sistema de reflujo con la trampa de condensados se mantiene cerrada, se hace pasar vapor a través de la camisa y se pone a funcionar el agitador central de ancla, este permite que el formaldehído refluya dentro del reactor y a tiempos regulares se extraen muestras por la purga inferior a estas se les hacen pruebas de densidad, viscosidad y refractividad de modo que cuando-

se cumplen las especificaciones requeridas es entonces que para eliminar el agua que se ha formado por condensación - para obtener el prepolímero primario soluble en el agua se abre la válvula que comunica el reflujo con el condensador de vacío hasta que el polímero fundido tenga una humedad - del 5% máxima, se procede a drenar (purgar) el reactor -- abriendo la válvula de la parte inferior, con el objeto de que el producto salga con fluidez es necesario abrir pre - viamente la válvula superior o sea la que tiene la tapa - del reactor, para restituir la presión atmosférica dentro del mismo y evitar que se formen grandes burbujas de aire al drenar el producto fundido el cual cae sobre charolas - de fierro galvanizado enfriadas con agua o con aire para - solidificar la resina por enfriamiento y poderla romper en trozos mediante cinceles y martillos manuales cuando la - producción es baja o mediana, pero si es grande es necesar - io utilizar martillos (rompedores) neumáticos y los tro - zos se pasan a una quebrantadora circular dentada que redu - ce a pequeños fragmentos el producto y lo transfiere a un molino de martillos de alta velocidad de donde sale el pol - vo a un tamiz (automático) de 200 mallas, de donde sale - impalpable a un mezclador de banda alterna para que se pro - duzca un flujo revolvente y ahí se añade el exceso de for - maldehído como cristales de hexametileno tetraamino que al mismo tiempo va a liberar aparte del formaldehído gaseoso, amoniaco también gaseoso más cal viva o apagada para hacer el cambio de pH ácido inicial para obtener la novolaca ter

moplástica, se adicionan así mismo lubricantes de estearato de calcio o de magnesio o de zinc o de aluminio y además de 1% de talco. Cuando la mixtura de polvos se encuentra ya homogénea se traslada a un almacén de resinas, terminando así la fase húmeda. Se sacan lotes (partidas) que se llevan a otro mezclador de banda alterna donde se le añaden cargas minerales o rellenos orgánicos, pudiendo ser los primeros: polvos de vidrio o de mica o lana de asbesto que van a aumentar el volumen abaratando el artículo final incrementando también su peso específico e impartir más resistencia física, mecánica, eléctrica y química. El relleno orgánico puede consistir en harina de madera (subproducto de la industria lapicera), o bien polvo de cascarilla de arroz o de nuez que así mismo van a aumentar el volumen de la mezcla para abaratarla pero que por absorber humedad van a disminuir la resistencia al paso de la corriente eléctrica, como también disminuye la resistencia física y mecánica, así como el peso específico. Se agrega lubricante adicional de estearato de calcio, Mg, Zn o Al, más el plastificante que es un lubricante interno a nivel intramolecular de las cadenas del polímero para disminuir la fricción entre ellas y así permitir que una vez reblandecida la mezcla por el calor fluya la masa pastosa por los ductos de las máquinas de moldeo sin adherirse a sus paredes. Se utilizan como plastificantes fosfato de tricresilo si los artículos moldeados no van a estar en contacto con los alimentos y bebidas, debido a que es altamente tóxico o bien ftalato de dioctilo

para el caso de contacto con comestibles y bebidas de la pieza final moldeada, en vista de que el DOP (ftalato de dioctilo) es totalmente inofensivo. Cuando la nueva mixtura está ya uniforme se lleva a una tolva de alimentación que la va dosificando a través de dos rodillos diferenciales que giran en sentido contrario y que en cuyo interior circula vapor sobrecalentado a presión entre 95° y 115°C durante un tiempo de permanencia en la superficie caliente de ambos rodillos entre 45 a 75 segundos para que se formen capas a concéntricas que por calentamiento contienen al repolimerizar térmicamente la resina, intermedio de cadenas más largas o sea la forma conocida como resitol o etapa seca, se hacen cortes longitudinales al eje de los rodillos cuando la superficies de ambas están separadas de 1 a 1,4 pulgadas; las bandas se dejan enfriar en charolas galvanizadas donde solidifican por enfriamiento. Después se cortan en trozos que van a dar a un molino de martillos de baja velocidad de donde salen en polvo y pasan por un tamiz de 100 mallas a un tercer mezclador de banda alterna quedándo lista esta última mixtura para llenar las tolvas de las máquinas de moldeo con el fin de obtener por calentamiento de las matrices objetos termofijos por una última repolimerización en que se producen los puentes entre las cadenas -termoplásticas para que resulten redes termofijas.

Existen dos tipos de maquinaria para termofijar mezclas -moldeables: la compresión alta en donde los polvos entran

directamente a los moldes y ahí por calentamiento de las paredes metálicas de las matrices se termofijan, sirviendo esta técnica para obtener objetos de regulares dimensiones y diseño sencillo. En cambio si se desean piezas termofijas con formas complicadas se usan máquinas de - transfusión en donde como su nombre lo indica la mixtura entra por calentamiento previo como masa pastosa reblandecida por el calor dentro de los moldes donde permanece con más calentamiento un tiempo específico para cada formulación y salgan después del mismo de los moldes como artículos pequeños y complejos termofijados o sea como - la forma de resita. El proceso se representa en diagrama No. 1 (25).

RESINAS FENOLICAS-PRODUCCION INDUSTRIAL DE COMPUESTO MOLDEABLE

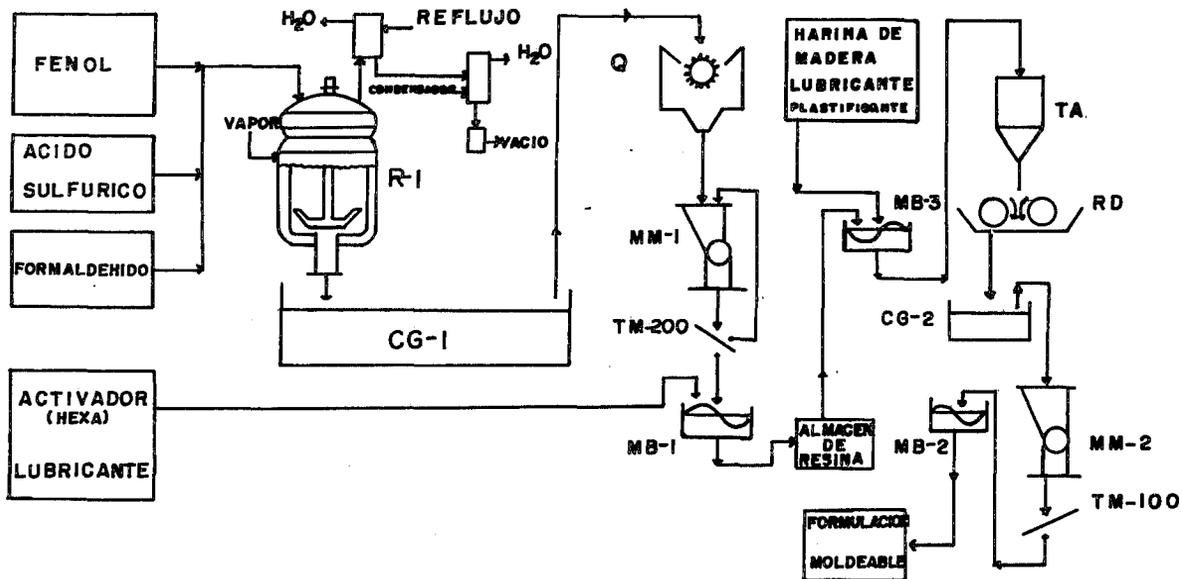


DIAGRAMA No.1

DESCRIPCION DEL EQUIPO

CG-1	}	Charolas de fierro galvanizado
CG-2		
MB-1	}	Mezcladores de banda alterna
MB-2		
MB-3		
TM-1		Tamiz automático de 200 mallas
TM-2		Tamiz automático de 100 mallas
Q		Quebrantadora circular dentada
TA		Tolva de alimentación
MM-1		Molino de martillos de alta velocidad
MM-2		Molino de martillos de baja velocidad
R-1		Reactor con camisa de vapor y agitador central de ancla
RD		Rodillos diferenciales

El otro proceso en el cual se obtienen resinas fenólicas fundidas utiliza un reactor de níquel provisto de camisa de vapor y agitador central de ancla de bajas revoluciones para que no se adhiera la resina soluble al agua en el fondo y a las paredes laterales del mismo, se introducen 2 n moles de fenol más 3 n moles de formaldehído en solución acuosa al 37% más catalizador de sosa sólida lo cual indica que en la primera fase húmeda dentro del reactor se va a obtener un resol termoplástico que lleva - ya exceso de formaldehído. Se hace pasar vapor a través de la camisa y se pone a funcionar el agitador de ancla, extrayéndolo a tiempos regulares muestras por la purga inferior, mientras, teniendo cerrada la válvula que comunica el reflujo con el condensador, con el objeto de que - el exceso de formaldehído refluya al reactor. Cuando se han alcanzado las pruebas de enfriamiento brusco de las muestras en hielo seco y aparece turbidez a 10°C, la solución presenta un color ambar y es entonces que se adicionan el catalizador de ácido sulfúrico para cambiar el pH al lado ácido y virando el color de la solución de resina dentro del reactor a rosado pálido y al mismo tiempo se agregan los colorantes orgánicos para el caso de - los productos translúcidos y transparentes o bien en métodos generales bajo la forma de polvos impalpables, juntamente con el plastificante ftalato de dioctilo (DOP). Se abre la válvula que comunica al reflujo con el condensador al vacío, con el objeto de reducir el contenido de

humedad entre el 5% al 10% quedando la resina fundida y es así como se drena del reactor reestableciendo nuevamente la presión atmosférica dentro del mismo mediante la apertura de la válvula que está en la tapa. La resina fundida llena moldes de plomo a 80°C y por medio de una banda sin fin se transporta al interior de un horno de cocimiento donde permanecen entre 4, 8 y 12 días según resulten con pigmentos minerales productos opacos a los 4 días o más si contienen 10% de humedad original, en cambio a los 8 días, se obtienen objetos translúcidos para los que contenían 5% de humedad y solo llevaban colorantes orgánicos y sin pigmentos minerales y estos mismos (productos translúcidos) pasan a transparentes a los 12 días.

Los productos obtenidos por el solo calentamiento y sin el concurso ni de cargas minerales como tampoco de rellenos orgánicos pueden salir del horno en forma de varillas, tubos u otras formas especiales, o bien los bloques obtenidos pasarse a una máquina laminadora para llegar así a planchas de diferentes espesores.

Presentan gran dureza y brillo superficial y pueden trabajarse como los materiales clásicos (piedra, madera, metal y vidrio), es decir, es posible taládrarlos, aserrarlos, cortarlos, laminarlos, tornearlos, etc.; pero no obstante su apariencia de gemas, poseen una resistencia a la tensión muy superior a la baquelita. Sin embargo su costo resulta muy superior a la misma debido al largo tiempo de permanencia dentro del horno lo que hace muy intermitente

la producción a menos que se tengan vários equipos de moldes de plomo así como también hornos a granel para ir escalonando la producción y hacerlas menos intermitentes. (25)

El diagrama No. 2, nos muestra la descripción del proceso.

PRODUCCION INDUSTRIAL DE RESINAS FENOLICAS FUNDIDAS

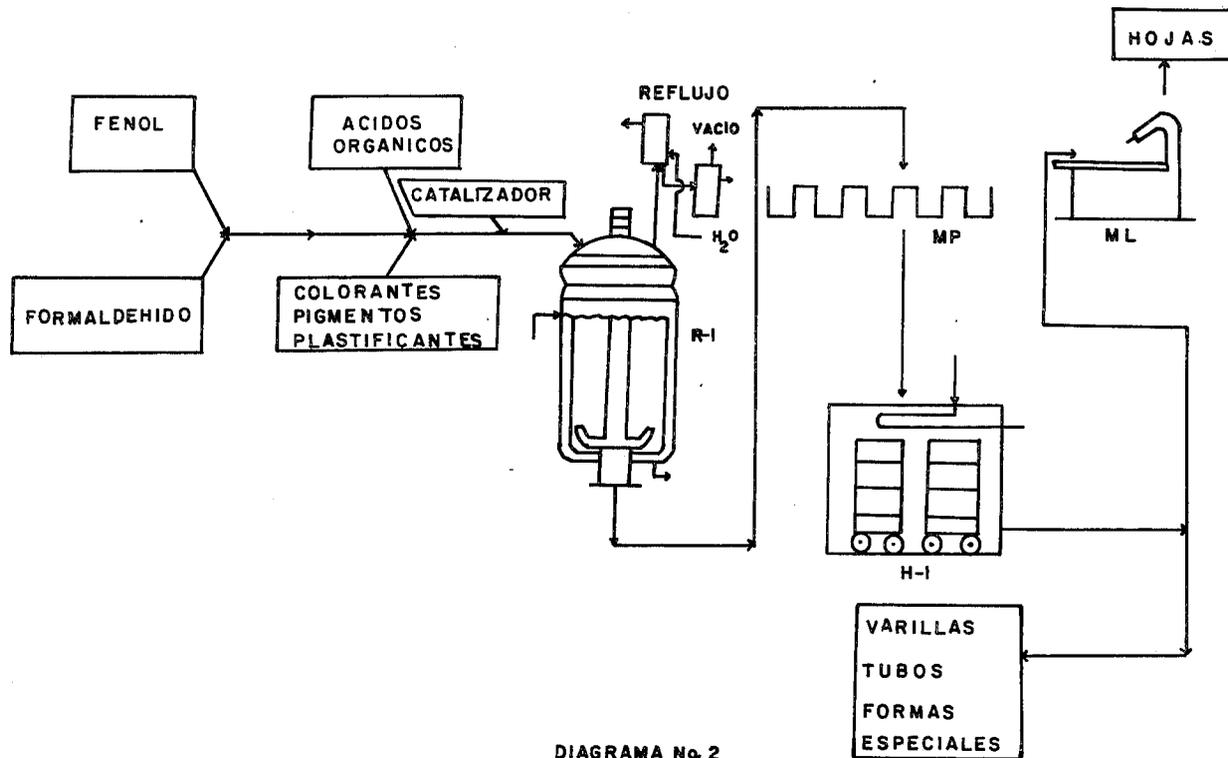


DIAGRAMA No. 2

DESCRIPCION DEL EQUIPO

- H-1 Horno para curado parcial
- ML Máquina laminadora
- MP Moldes de plomo
- R-1 Reactor provisto de camisa de vapor y agitador
 central de ancla.

ASPECTO ECONOMICO

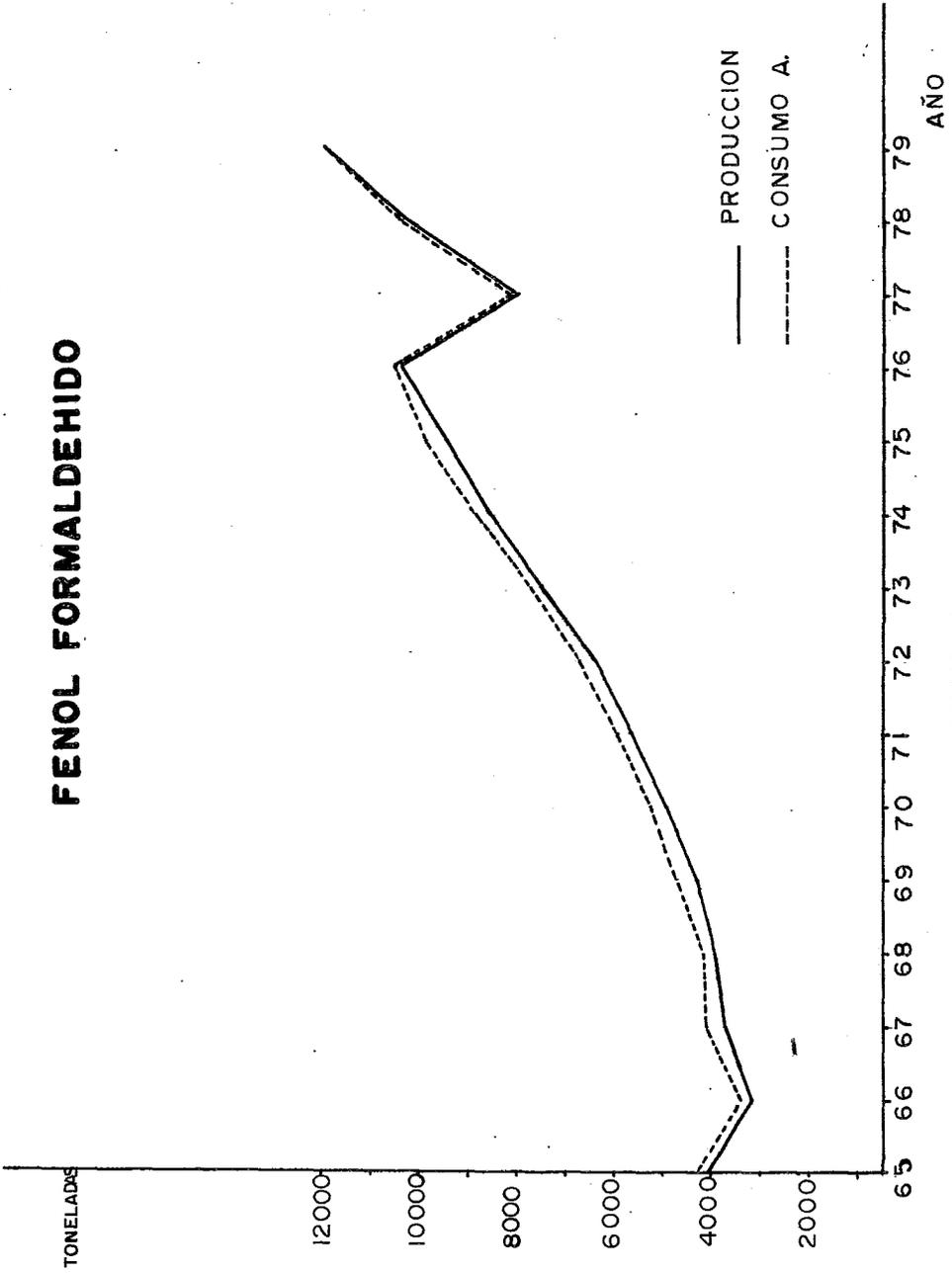
Dentro de las 53,430 toneladas de producción nacional total correspondientes al año de 1965, las resinas fenólicas representaron un 7.58% del total o sea 4050 toneladas. En 1970 el total de la producción nacional de plásticos fué de -- 147,319.7 toneladas de las cuales 4960 toneladas correspondieron a la producción de resinas fenólicas o sea un 3.36% del total de producción. Recientemente en el año 1976 la producción de resinas sintéticas en nuestro país fué de -- 352,397 toneladas de las cuales 10400 toneladas fueron de resinas fenólicas lo que significa un 2.95% del total, en 1978 fue de 1.9%, su participación es pobre comparando esta resina con otras con mucha mayor participación, como por ejemplo: el poliestireno, el polietileno, etc., con la producción nacional, respecto a la exportación como se puede observar en los siguientes datos estadísticos casi es nula. La gráfica No. 1 interpreta los datos recopilados a través de 15 años. (3)

AÑO	PRODUCCION (tons.)	IMPORTACION (tons.)	EXPORTACION (tons.)	CONSUMO APARENTE
1965	4050	265	-----	4315
1976	3180	250	-----	3430
1967	3756	347	-----	4103
1968	3942	272	-----	4214
1969	4346	415	-----	4761
1970	4960	338	-----	5298

AÑO	PRODUCCION (tons.)	IMPORTACION (tons.)	EXPORTACION (tons.)	CONSUMO APARENTE
1971	5700	271	----	5971
1972	6430	326	7.3	6748.7
1973	7534	236	29.3	7740.7
1974	8600	319	28	8891
1975	9500	431	3	9928
1976	10400	145.1	----	10545
1977	8000	116	36	8080
1978	10285	165	44	10406
1979	12000p	---	----	12000p

Fuente de operación: Asociación Nacional de la Industria
Química

FENOL FORMALDEHIDO



GRAFICA No.1

Principales productores en México:

Cyanamid de México, S. A.

Devoe de México, S. A.

Química Hooker, S. A.

Industrias Químicas Formex, S. A.

Industrias Químicas Synres, S. A.

Industrias Resistol, S. A.

Poliresinas, S. A.

Reichhold Química de México, S. A.

Resinas Sintéticas, S. A.

Unión Carbide Mexicana, S. A.

RESINAS DE UREA-FORMALDEHIDO

RESINAS DE UREA-FORMALDEHIDO

Generalidades:

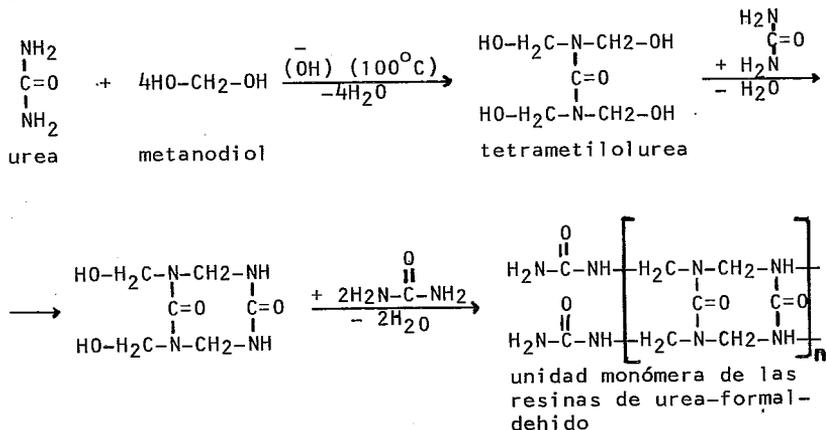
Las resinas de urea-formaldehido son el producto de la condensación de la urea y el formaldehido; comercialmente fué Pollack en 1923 quien lanzó al mercado el primer polvo de urea para moldeo, con el nombre de "Pollopas". La producción comercial a gran escala fué en la década de 1930 a 1940 y los principales productos eran polvos de moldeo que tenían como carga celulosa, resinas para la industria textil, para laminación y para recubrimientos protectivos, representando las resinas de moldeo el mayor volumen de producción.

El desarrollo definitivo de estas resinas fué en la década de 1940 a 1950, debido al desarrollo de nuevos campos de aplicación, como su aplicación a la industria papelera, a la industria de la fundición, a la industria del triplay y aglomerados de madera, etc.. Puede decirse que el campo de las resinas de urea-formaldehido está desarrollandose aún en la actualidad, debido a su bajo costo y a su versatilidad de aplicación en los más diversos usos. (15)

Existen tres tipos de procesos para polimerizar las materias primas, estas son: el proceso con catálisis alcalina no amoniacal, con catálisis ácida y catálisis alcalina amoniacal.

Catálisis alcalina no amoniacal.- Se consigue utilizando -

bases fuertes tanto inorgánicas como orgánicas o bien sales que por hidrólisis den reacción alcalina o sea la formada - por una base fuerte y un ácido débil. La reacción es la siguiente:

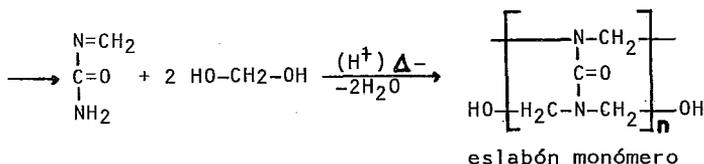
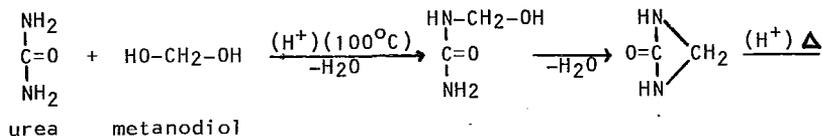


El último compuesto formado sigue eliminando agua entre los hidrógenos de sus NH₂ y de sus NH que contienen, con los oxhidrilos de otras moléculas de tetrametilol urea y así sucesivamente creciendo unas veces en forma de ciclo cerrado y - otras como cadenas abiertas.

De este modo el crecimiento del polímero por catálisis alcalina es por condensación o sea por eliminación de agua.

Catálisis ácida.- Se usan ácidos minerales y orgánicos fuertes y débiles como catalizadores y también sales que por hidrólisis impartan reacción ácida tales como las formadas - por un ácido fuerte y una base débil.

Las reacciones son las siguientes:



Entonces la catálisis ácida hace crecer el polímero por adición, al abrirse la doble ligadura del grupo azometínico $\text{--}(\text{N}=\text{CH}_2)$ de modo que el nitrógeno queda con un defecto de electrones y el CH_2 con un exceso y por ley de coulomb se van a unir las cargas de signo contrario entre los radicales libres o sea el N de un radical con el CH_2 de otro y CH_2 de un radical con el N del otro y así sucesivamente se forman cadenas largas por adición de radicales libres en cambio los OH de los grupos metilónicos (CHOH) del otro nitrógeno van a reaccionar eliminando agua por condensación con los hidrógenos de los amígenos de otras moles de urea. En la catálisis ácida el crecimiento es tanto por adición como por condensación o sea que se trata de un proceso mixto de polimerización.

Catálisis alcalina amoniaca.- En este tipo de procesos en que se usa como catalizador amoniaco la reacción transcurre en forma diferente a las dos catálisis anteriores, puesto que en el primer tiempo se forma un compuesto cíclico hexagonal del siguiente tipo:

Los termofijos y los termoplásticos de urea-tiourea-formaldehído al ser transparentes pueden aparecer en el mercado - como tales o bien teñidos con colorantes orgánicos insolubles en el agua presentando diferentes tonalidades transparentes o mostrando colores opacos cuando en Jugar de colores orgánicos se utilizan pigmentos minerales así mismo insolubles en agua. Esta propiedad de transparencia compite ventajosamente con los primeros termofijos de tipo fenólico que solo dan colores opacos de tono café mate o rojo vino por lo cual los uro-plásticos presentan mayor versatilidad en tonos y matices coloridos, desde transparentes incoloros, pasando por translúcidos y hasta opacos.

Las resinas de urea-formaldehído tienen buenas propiedades como aislantes eléctricos, estables a temperaturas moderadamente altas, resistencia a los agentes orgánicos y las únicas desventajas que tienen son su baja resistencia a los impactos y la aparición de manchas por repolimerización después del moldeado llegándose a convertir con el tiempo en fisuras hasta que por agrietamiento se rompen por sí solos. (25)

Los principales usos comerciales de estas resinas son:

Resinas adhesivas.- Se puede decir que las resinas de urea-formaldehído para aplicaciones adhesivas son condensados - que poseen un avance en su polimerización suficiente para - hacerlos solubles en agua, las presentaciones comerciales -

son de dos clases principales: como soluciones acuosas o como resinas sólidas.

Resinas para recubrimientos.- Estas resinas se preparan por una alquilación de los metilol-ureas en presencia de un gran exceso de un alcohol monohídrico y un ácido fuerte como catalizador.

Resinas para moldeo.- usadas para partes de maquinaria ligera, gabinetes para radio y televisión.

Resinas para papel.- las resinas de urea-formaldehído se usan principalmente en la industria papelera para mejorar la resistencia húmeda del papel. Inicialmente el desarrollo de la resistencia húmeda con resinas de urea se hizo con resinas de bajo peso molecular, tales como las usadas en los adhesivos y en la industria textil, pero investigaciones posteriores produjeron dos tipos básicos de resinas de urea-formaldehído que podían usarse en la fabricación de papel, las resinas aniónicas y las catiónicas, las cuales son de carga igual e inversa respectivamente con las fibras de celulosa y teniendo grados de polimerización avanzado.

Resinas para textiles.- su principal característica es su solubilidad en agua a bajas concentraciones, lo que se obtiene por el uso de polímeros de bajo grado de polimerización. (15)

PRODUCCION INDUSTRIAL EN MEXICO

La fabricación de resinas de urea-formaldehído se puede hacer de diversas formas, por ejemplo con carga de celulosa para obtener polvos moldeables o en forma de cristales sin carga, según sea el uso que se le quiera dar. Una vez que se tienen las materias primas adecuadas puede pensarse en que el siguiente paso es el proceso de fabricación de la resina, paso primordial, el cual también necesita de un riguroso control. Este control es una verificación de los procesos de carga - correctos, mantenimiento, de las condiciones de proceso, tales como temperaturas, nivel de pH, tiempos de reacción, punto final de reacción y ajustes necesarios al producto acabado antes de su envasado.

Como punto final del proceso de control de calidad en la fabricación de una resina de urea-formaldehído es necesario - una última comprobación a las especificaciones finales, tales como la viscosidad final, pH, contenido de sólidos, tiempo de gelado, etc., cuando la resina va a ser enviada al cliente asegurando así, que este reciba el producto de acuerdo a lo especificado para su producción y proceso en especial.(15)

Describiremos primero la producción industrial de resinas de urea-formaldehído con carga de celulosa para obtener polvos moldeables:

En un reactor con camisa de vapor y agitador central de ancla se introduce urea-tiourea y cantidades equimoleculares de formaldehído en solución acuosa de modo que al circular al través de la camisa y al estar funcionando el agitador de ancla estando cerrada la válvula que comunica al vacío se permite refluir el exceso de formaldehído hasta que se alcance la viscosidad de la glicerina. Entonces se disminuye el flujo de vapor a través de la camisa y se baja más el número de revoluciones del agitador para abrir la válvula que comunica con el sistema de vacío y disminuir el contenido de agua hasta que se alcance una viscosidad de jarabe espeso equivalente a la miel de abeja; se drena el reactor vaciando este jarabe espeso en un doble mezclador de banda alterna en el cual se impregna fibra de celulosa, de modo que cuando la pasta sea uniforme se lleva a un secador de charolas de donde sale seca a una cámara de baja humedad a una temperatura de 15°C de donde se extraen lotes que se llevan al interior de un molino de bolas para agregarse agente curante o sea trioxano, como donador en cristales de formaldehído gaseoso y seco por calentamiento. Además se añaden lubricantes de estearato de calcio, magnesio, zinc y de aluminio y así mismo se adicionan pigmentos minerales insolubles en agua o colorantes orgánicos también insolubles en agua de manera que cuando toda la mezcla de polvos sea homogénea se pasa a una máquina pastilladora de donde sale en forma de briquetas, que son pequeños cilindros compactos de una pulgada de diámetro por otra pulgada de altura y cada una sale con un peso cons

tante sirviendo así para llenar con ellas el molde hembra de las máquinas de compresión alta y al bajar el contramolde macho la presión del mismo pulveriza las briquetas quedando el polvo entre el espacio del molde y contramolde - aplicándose entonces calor para termofijar los polvos y obtener objetos desde regulares dimensiones en adelante y con formas sencillas. Si se quieren fabricar piezas pequeñas y de diseño complicado entonces no se usan briquetas sino que directamente los polvos que salen del molino de bolas llenan directamente las tolvas de las máquinas de transfusión y pasan al ser calentados como masa pastosa a llenar las matrices de un molde cerrado en donde al aplicar calor sobre sus paredes metálicas queda termofijada la pasta después de cierto tiempo.

El diagrama No. 3, muestra el proceso.

Ahora analizaremos la producción industrial de resinas de urea-formaldehído en forma de cristales sin carga:

En un reactor provisto de camisa de vapor y agitador central de hélice se introducen cantidades equimoleculares de urea-tiourea más formaldehído o sea que la suma de las moles de urea más tiourea sean igual al número de moles del formaldehído. Se hace pasar vapor a través de la camisa y se pone a funcionar el agitador central permitiendo al formaldehído refluir del condensador al reactor y realizándose el proceso con el catalizador alcalino, ácido o amoniacal; hasta que la solución del polímero tenga una viscosidad equivalente a la glicerina y es entonces que se drena el reactor y se pasa

la solución a través de una bomba centrífuga que la impulsa a través de las lonas de un filtro prensa para quitarle los grumos que pudiera llevar y así caliente se transfiere a los tanques de retención provistos también de sendas camisas de vapor y agitadores de hélice inclinados con el objeto de producir grandes turbulencias que propicien por esfuerzo cortante el desgarrar de cualquier grumo que pudiese aparecer por lo cual se mantiene caliente la solución para evitar la aparición de grumosidades y en esta forma impedir el taponamiento de las espreas o atomizadores subsecuentes. La solución caliente y lípida se impulsa por otra bomba centrífuga a los rociadores que se encuentran dentro de una cámara de atomización entrando en corriente paralela al rocío de gases de combustión que proceden de un horno donde se quema diesel; de manera que los gases calientes evaporen el agua de las microgotas de rocío y junto con el vapor liberado arrastren los polvos obtenidos para llevarlos a través de una sie de separadores ciclónicos en donde tiene lugar el depósito de polvos sobre las paredes inclinadas de cada colector debido a la fuerza centrífuga que se genera en los torbellinos dentro de los separadores y por gravedad resbalan los polvos hasta el ducto inferior que une a todos los colectores para llevar finalmente a un último separador la mezcla de diferentes tamaños de partícula. Se establece una fuerte corriente de aire que arrastra los polvos del ducto interior mediante una compresora potente y para aumentar la diferencia de presión de ambas corrientes de aire con gases y vapores una y la otra de aire puro, tiene también un extractor potente para incremen-

tar el rendimiento y la eficiencia del proceso. Del último separador se pasa la mixtura purerulenta a través de un pulverizador para reducir el tamaño de partícula al mínimo posible casi hasta polvo impalpable yendo a dar a dos mezcladores de banda alterna donde se uniformiza la mezcla de partículas para que finalmente sea empacada mediante una máquina especial para polvos, resultando así la materia prima para adhesivos y vehículos de tintas flexográficas, puesto - que se trata de polímero puro de urea-tiourea-formaldehído - que además es termoplástico y que además es soluble en agua y en ciertos solventes orgánicos.(25).

El diagrama No. 4, nos muestra este proceso.

PRODUCCION INDUSTRIAL DE PLASTICOS DE UREA FORMALDEHIDO CON CARGA DE CELULOSA PARA OBTENER POLVOS MOLDEABLES

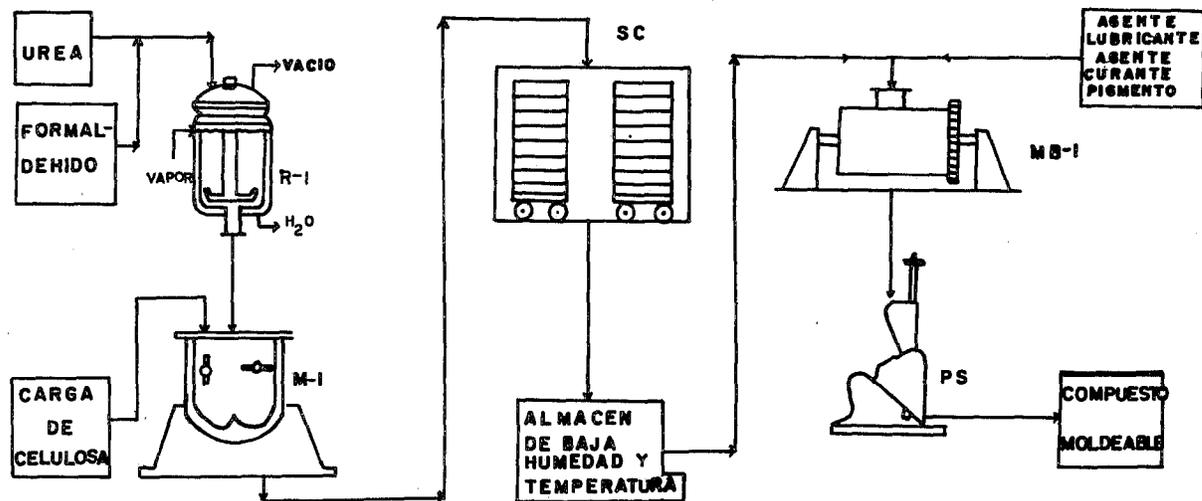


DIAGRAMA No.3

DESCRIPCION DEL EQUIPO

MB-1 Molino de bolas

M-1 Mezclador

R-1 Reactor con camisa de vapor y agitador central de ancla

SC Secador de charolas

PS Pastilladora

PRODUCCION INDUSTRIAL DE PLASTICOS DE UREA FORMALDEHIDO EN FORMA DE CRISTALES SIN CARGA

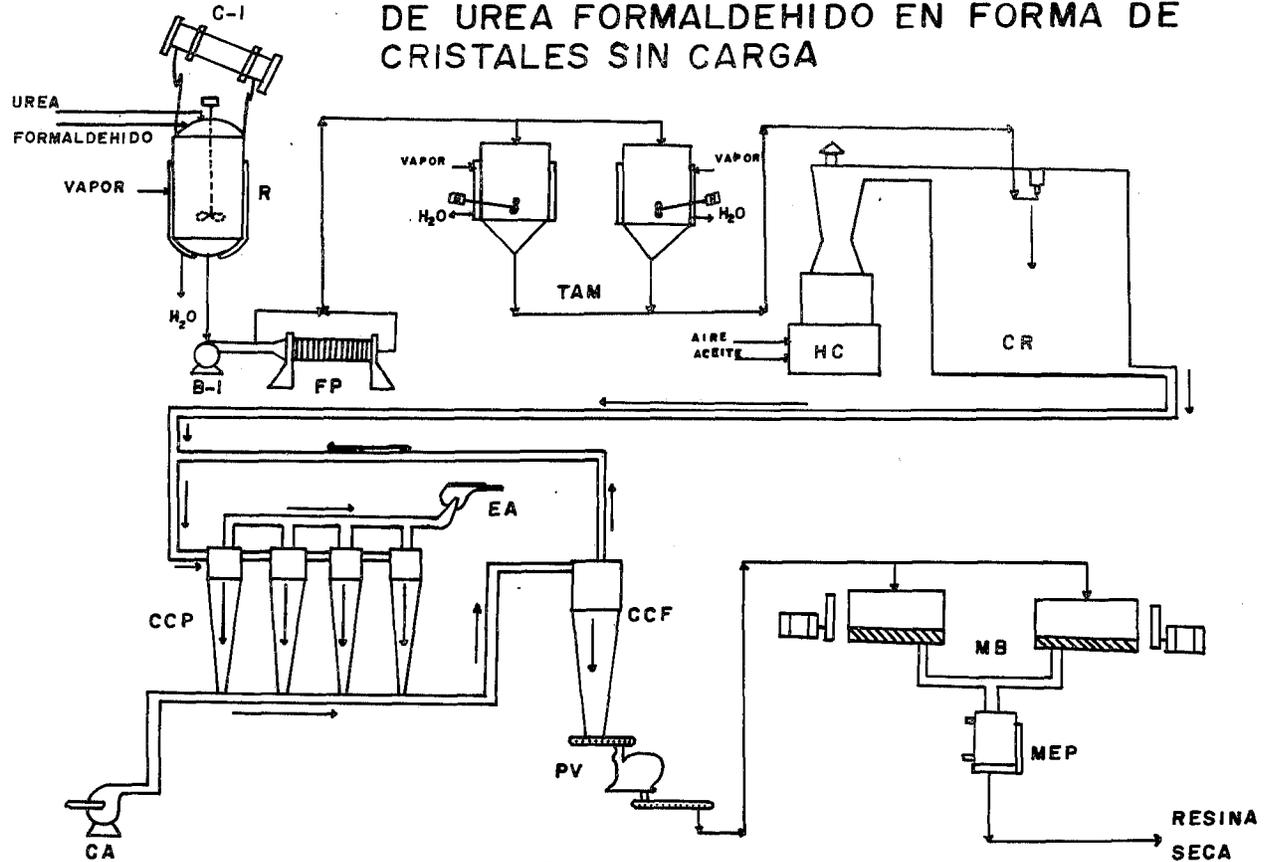


DIAGRAMA No. 4

DESCRIPCION DEL EQUIPO

B-1	Bomba
C-1	Condensador
C A	Compresor de Aire
CCF	Colector Ciclónico Final
CCP	Colectores Ciclónicos Primarios
G R	Cámara de Rociado
E A	Extractor de Aire
H C	Horno de Combustión
F P	Filtro Prensa
M B	Mezcladores de Banda
MEP	Máquina para Empacar Polvos
PV	Pulverizador
R.	Reactor con camisa de vapor y agitador general de hélice.
TAM	Tanques de Almacenamiento Moldeadores.

ASPECTO ECONOMICO

El mercado de estas resinas, cuyo principal uso está en la industria de tableros y aglomerados de madera, continúa si endo adecuadamente abastecido como lo muestran las cifras siguientes, puede observarse que las importaciones realizadas fueron mínimas, y fundamentalmente a las zonas libres; las exportaciones se incrementaron aún cuando no representan cifras significativas, esto puede atribuirse a la compatibilidad por precio. Los datos estadísticos son los siguientes. (3):

AÑO	PRODUCCION (tons.)	IMPORTACION (tons.)	EXPORTACION (tons.)	CONSUMO APARENTE (tons.)
1965	4700	-----	-----	4700
1966	5300	-----	-----	5300
1967	6095	-----	-----	6095
1968	7300	-----	-----	7300
1969	8100	10.5	5	8105.5
1970	10800	6.3	13.5	10792.8
1971	11600	4.1	21.1	11583
1972	14200	7.2	-----	14207.2
1973	15407	15.2	19.1	15403.1
1974	16229	7.1	44	16194.4
1975	17299	-----	4	17295
1976	18900	127.1	-----	19027
1977	17000	2.0	17.8	16984
1978	19315	2.2	12.8	19304.4
1979	21000p	-----	-----	21000p

Fuente de información: Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ).

La interpretación de estos datos se halla en la gráfica No.2.

Productores en México:

Admex, S. A.

Devoe de México, S. A.

Industrias Químicas Formex, S. A.

Industrias Químicas Synres, S. A.

Poliresinas, S. A.

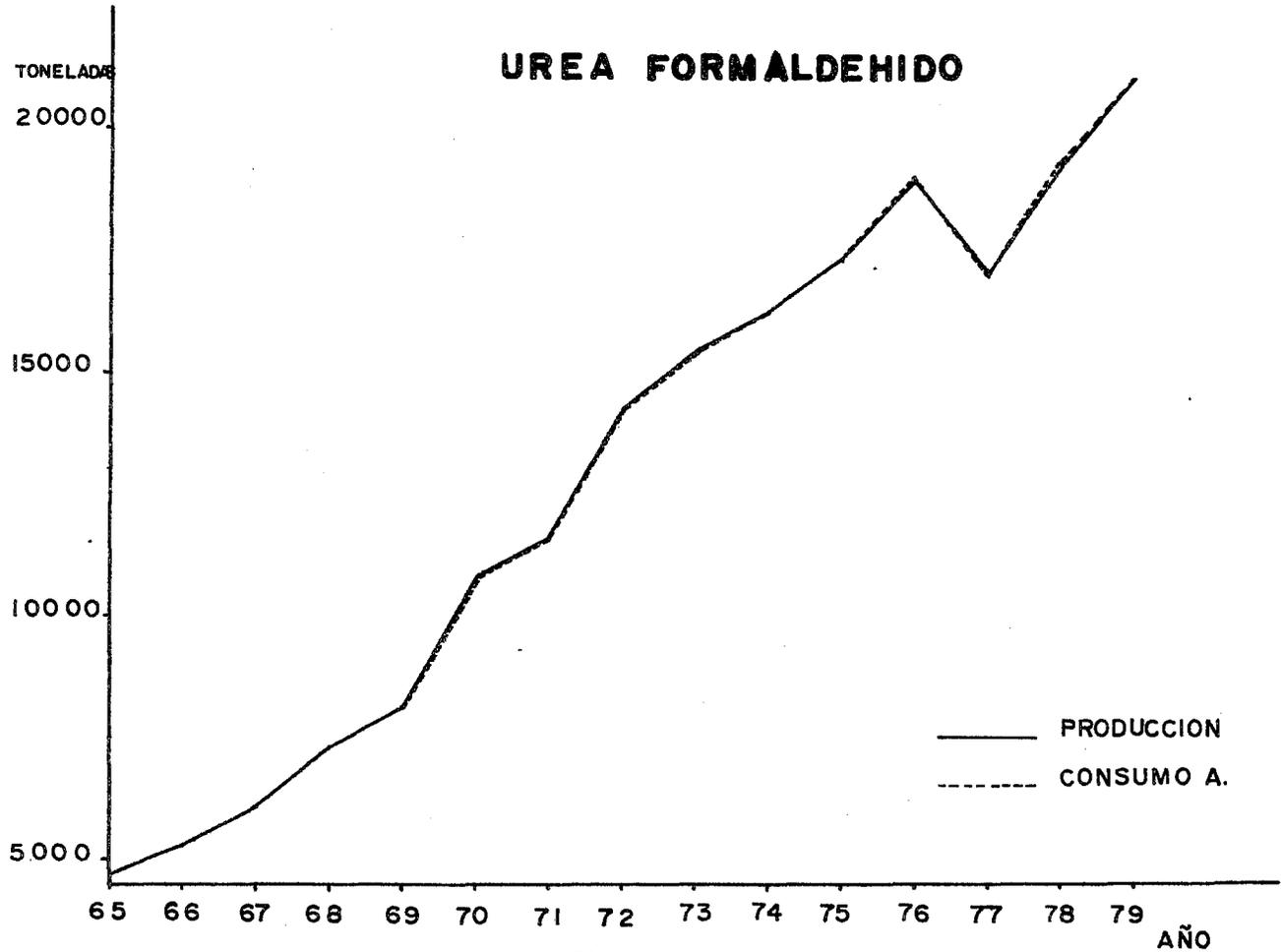
Reichhold Química de México, S. A.

Resinas Modificadas, S. A.

Industrias Resistol, S. A.

Unión Carbide Mexicana, S. A.

UREA FORMALDEHIDO



GRAFICA No2

RESINAS DE MELAMINA-FORMALDEHIDO

RESINAS DE MELAMINA-FORMALDEHIDO

Generalidades:

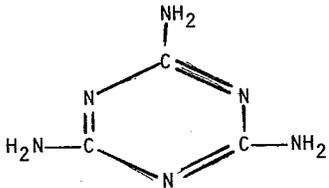
Por cerca de 100 años, la melamina tuvo únicamente un interés científico, hasta que en 1935 W. Hentrich y R. Kohler y un poco después G. Widmer y W. Zerweck descubrieron que la melamina con el formaldehido podían ser transformados a productos que al ser tratados daban resina importantes.

Los autores citados concluyeron que la importancia de las resinas de melamina-formaldehido eran debido a su superioridad sobre las resinas de urea-formaldehido, en dureza y estabilidad contra los ataques químicos; y sobre las resinas fenólicas principalmente por ser inodoras y de color muy claro.

Fué observado posteriormente que las resinas de melamina-formaldehido eran más fáciles de endurecer que otros plásticos tratados. Debido a esto, existió la seguridad de que los productos de la reacción melamina con formaldehido presentaban un nuevo material disponible para manufacturar principal - mente plásticos moldeables. Con este descubrimiento, la melamina cambio de un producto químico de laboratorio a un - producto técnico y empezó a producirse a escala industrial.

La melamina fué descubierta por J. Liebig en 1834. Durante el curso de sus trabajos sobre sustancias orgánicas nitrogenadas, J. Liebig descubrió que entre los productos desarrollados, al calentar el tiocianato de amonio había una - sustancia cristalizada de fórmula $C_3 H_6 N_6$ a la cual lla

mó melamina. Algunos años mas tarde fué reconocida como el trímero de la cianamida $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$



MELAMINA

Posteriormente se probó que la melamina se formaba a través de numerosas reacciones de materia orgánica nitrogenada en cantidades más o menos grandes, por lo que se concluyó que la melamina tenía una gran tendencia a formarse.

Las resinas de melamina-formaldehído han tenido un gran auge en los últimos 25 años, por si mismas han ganado una posición de considerable importancia en una gran variedad de aplicaciones industriales.

Estas resinas caracterizadas como resinas termofijas nitrogenadas, son importantes por su habilidad para formar productos duros, brillantes, incoloros y resistencia química, bajo la conversión por la influencia del calor o de catalizadores apropiados ó generalmente de una combinación de los dos factores. Son así mismo clasificados como materiales de rápido curado y son muy sensibles a pequeños cambios de temperatura y concentración de catalizador.

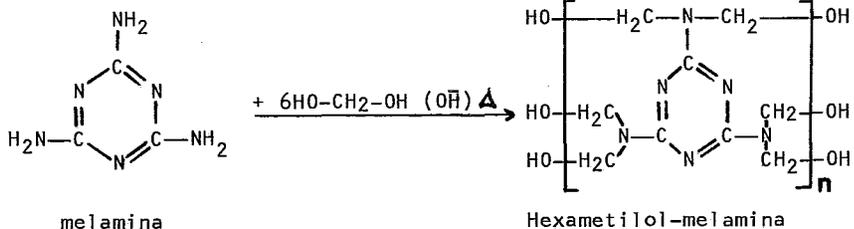
Este tipo de resina tiene una gran afinidad con otro tipo de resinas, por lo que se pueden modificar para obtener gran variedad de productos combinados. (14)

Los plásticos de melamina-formaldehído tienen la ventaja sobre los de urea-formaldehído, en que NO sufren repolimerización con el tiempo y por lo tanto no aparecen betas ni se agrietan permaneciendo termofijos tal como salieron de fábrica sin disminuir su calidad.

Además presentan gran brillo y lustre superficial que rivaliza con la porcelana china con la ventaja de que no se rompe.

Existen dos procesos para la obtención de las resinas de melamina-formaldehído, uno es por medio de catálisis alcalina y el otro por catálisis ácida.

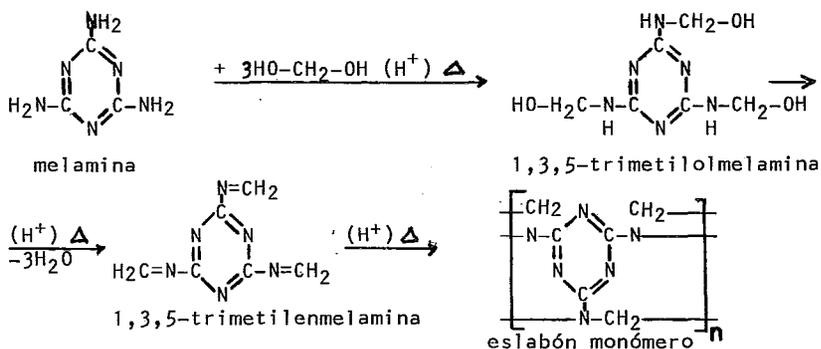
El proceso por catálisis alcalina se efectúa entre la melamina y el formaldehído en presencia de catalizadores fuertes o débiles tales que por hidrólisis den reacción alcalina o sea las formadas por un ácido débil más una base fuerte siendo la reacción:



Si las moles de melamina son mayores o iguales que las moles de formaldehído ($n_1 \geq n_2$) obtendrán por resultado resinas termoplásticas, en cambio si las moles de melamina son menores a las de formaldehído se obtendrán resinas termofijas.

La hexametilol melamina a través de sus 6 oxhidrilos va a reaccionar cada uno de ellos con un hidrógeno amigeno de otra molécula de melamina para eliminarse así 6 moléculas de agua y sucesivamente en forma alternada van creciendo en mosaicos por seis partes la unidad monómera de hexametilol-melamina.

El otro proceso que utiliza catálisis ácida sigue la siguiente reacción:



Estos radicales libres hexavalentes crecen en mosaicos y en estrella según sean las limitaciones espaciales que existan; llegándose así a cadenas en estrella tridimensionales.

En esta catálisis ácida no existe la cortina de oxhidrilos que caracteriza a la catálisis alcalina sino que las valencias que se encuentran en la superficie esférica de las cadenas en estrella se encuentran saturadas por impurezas de la materia prima original y por restos del catalizador que interviene en el proceso; lo cual permite una gran resistencia al intemperismo y a los agentes químicos,

por lo que se emplea para aislantes eléctricos de cables de alta tensión en postes urbanos y rurales. En cambio - los plásticos de melamina por catálisis alcalina debido a que sus oxhidrilos son atacables por los álcalis se - emplean para interiores como gabinetes de radio y TV.

La catálisis ácida se obtiene por medio de ácidos minerales y orgánicos fuertes y débiles o: bién sales que por - hidrólisis impartan reacción ácida o sea las formadas - por un ácido fuerte y una base débil.

Ventajas.- estabilidad a altas temperaturas (650°C); fa - cil - idad para mojar las fibras de vidrio debido a la baja tensión superficial de la solución de esta resina; resis - tencia a los agentes orgánicos; alta resistencia al arco eléctrico por ser termofijos.

Desventajas.- relativa absorción de humedad y elevados - gastos de producción.

Usos.- aislantes eléctricos a temperaturas muy altas; - material adhesivo en solución de resina termoplástica; estanterías decorativas; esmaltes resistentes para mue - bles de línea blanca; anuncios exteriores; laminados de papel y cartón; vajillas de lujo que parecen de porcelana y que son irrompibles. (25)

PRODUCCION INDUSTRIAL EN MEXICO

La fabricación de melamina-formaldehído en México es costosa, en primer lugar, no se tiene ninguna industria que fabrique una de las materias primas o sea la melamina. Guanos y Fertilizantes de México tiene el proyecto desde hace 4 años para una planta de melamina en México con una capacidad de 5,000 tons., la planta estaría situada en Minatitlán, Ver., sin embargo el proyecto no se ha llevado a cabo. (14)

En segundo lugar el proceso de fabricación involucra equipo específico para cada una de las operaciones unitarias, lo cual repercute en el costo de la instalación total que es bastante elevado, por lo que hasta ahora son pocas las empresas que poseen las instalaciones necesarias para su producción, debido a la inversión inicial que se requiere en el proceso, lo cual encarece el producto.

Describiremos a continuación el proceso mas general en la producción de resinas de melamina-formaldehído.

En un reactor con camisa de vapor y agitador central de hélice se introducen cantidades equimoleculares de melamina y formaldehído junto con los catalizadores ácidos o alcalinos. Se deja refluir el tiempo necesarios hasta que las muestras que se extraen del reactor por su purga inferior comienzan a salir turbias y es entonces que se drena la solución viscosa de polímero en agua para pasarla a través de las lonas enmarcadas de un filtro prensa de don

de sale la solución sin grumos para ir a dar a un tanque de disolución con alcohol, en donde es más soluble el po límero y con el cual se impide que pudiera seguir precipiti tando. La solución va a dar entonces a una mezcladora de banda alterna en donde se adiciona la carga mineral que - puede ser fibra de vidrio o lona de asbesto o también re- lleno orgánico de fibra de celulosa o bagazo de caña; de modo que cuando la mezcla sea uniforme se lleva mediante un transportador de banda sinfin a un secador a contracorriente con aire caliente y una vez seca la mixtura se lleva a un pulverizador. Finalmente los polvos obtenidos se almacenan en una bodega de donde se extraen lotes que van a dar a un molino de bolas al que se añaden los pigmentos minerales insolubles en agua que van a dar color o también colorantes orgánicos así mismo insolubles en agua y lubrica ntes como estearatos de calcio, magnesio, aluminio o - zinc, e inclusive talco, una vez que la mezcla esté unifor me, se pasa a otro almacén de polvos mas finos; de donde sale para tamizarse a través de una malla vibratoria, recibiendo en otra mezcladora de banda alterna para - homogeneizar el tamaño de partícula y de ahí se van va - ciando entre dos rodillos diferenciales (bambury), cuyos ejes centrales tienden a separarse horizontalmente y vapor sobrecalentado circula en el interior de los tambores; para que se reblandezca la mixtura por calentamiento, se debe citar que en el molino de bolas se añadió también exceso de trioxano como donador sólido de formaldehido gaseoso y seco que se libera por el calor de los rollo

dillos sobreviniendo así una repolimerización para que las cadenas cortas se unan entre sí y se produzcan polímeros de longitud intermedia todavía termoplástico; cuando se han formado capas concentradas alrededor de la superficie externa de los tambores y se han separado al máximo los ejes centrales que les imprimen rotación en sentido opuesto, se hacen cortes longitudinales para que vayan saliendo láminas de cada rodillo que se van cortando con cuchillas en equipo específico hasta pequeños fragmentos reblandecidos aún por el calor y así tibios se endurecen en un enfriador vibratorio y finalmente se almacenan en forma de pequeñas briquetas.

Cuando se requieren objetos sencillos desde regulares dimensiones en adelante, se usan las briquetas llenando con ellas el molde hembra contenido en la planta inferior de una prensa hidráulica y al bajar el molde macho quedan pulverizadas en el espacio intermedio entre las dos matrices del molde cerrado y como las dos planchas de la prensa hidráulica están sobrecalentadas con resistencia eléctrica se termofija el producto mediante compresión alta dentro del molde. Después del tiempo de fraguado se abre el molde y se extrae la pieza.

Cuando se necesitan piezas pequeñas y de diseño complicado entonces no se emplean briquetas sino los polvos que salen directamente de la última mezcladora al almacén, estos son los que se utilizan para llenar las tolvas de las

máquinas de transfusión y mediante calor se reblandecen - hasta la consistencia de pasta semifluida que arrastra un tornillo sinfin a un pistón hasta el interior de un molde cerrado y caliente para que después del tiempo de moldeado se termofije el artículo y basta con abrir las matrices del molde para sacar el objeto ya termofijado.

Las características que imparten este tipo de resinas melamínicas a los esmaltes horneados formulados con ellas, dejan observar un amplio futuro para su uso, ya que día con día la demanda de mejores materiales para estos esmaltes exigen de las particulares propiedades dadas por estas resinas. (25)

El diagrama No. 5, explica este proceso.

PRODUCCION INDUSTRIAL DE PLASTICOS DE MELAMINA FORMALDEHIDO

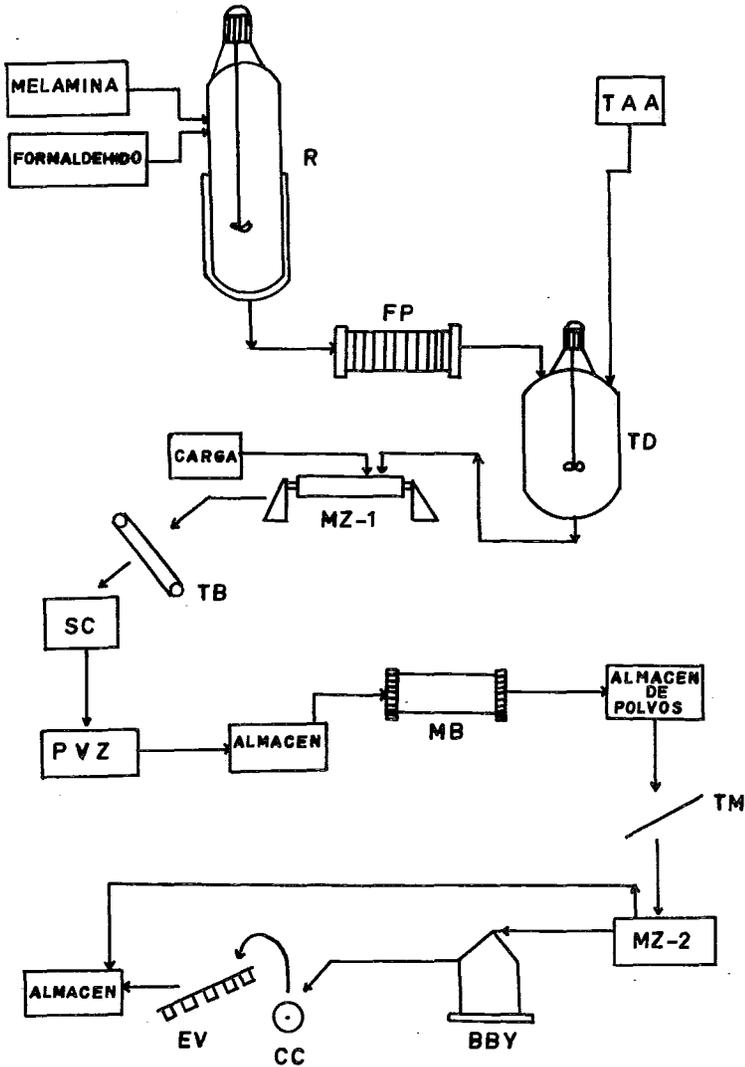


DIAGRAMA No. 5

DESCRIPCION DEL EQUIPO

- R - Reactor con camisa de vapor y agitador central de hélice
- FP- Filtro prensa
- TAA- Tanque de alimentación de alcohol
- TD- Tanque de dilución
- MZ-1 Mezcladora de banda alterna
- TB- Transportador de banda sin fin
- SC- Secador a contracorriente con aire caliente
- PVZ- Pulverizador
- MB- Molino de Bolas
- TM- Tamiz (malla vibratoria)
- MZ-2 Mezcladora de banda alterna
- BBY- Bambury
- CC- Cortadora de cuchillas
- EV- Enfriador vibratorio

ASPECTO ECONOMICO

Hoy en día, la melamina es un producto básico para la industria del plástico y otras industrias. Su participación relativa en el mercado de las resinas sintéticas fué de 0.5% en 1974, 0.6% en 1975 y 1976 y esta bajo a 0.4% en 1977, esta baja quizá se deba a la escases de materia prima, en 1978 - fue de 0.7%.

La producción nacional es suficiente para satisfacer el mercado nacional utilizando melamina de importación ya que como dijimos anteriormente en México todavía no se fabrica. Guanos y Fertilizantes de México que produce Urea, que es materia prima para la producción de melamina, solo tiene el proyecto de construir una planta en Minatitlán, Ver.. Las importaciones que se registraron fueron hechas a las zonas y perímetros libres. (3) Enseguida presentamos los datos estadísticos recopilados a lo largo de 15 años:

AÑO	PRODUCCION (tons.)	IMPORTACION (tons.)	EXPORTACION (tons.)	CONSUMO APARENTE (tons.)
1965	400	150	-----	550
1966	630	130	-----	760
1967	820	132	-----	952
1968	1240	100	-----	1340
1969	1115	58	5	1168
1970	1515	96	22.7	1588.3
1971	1265	16	.7	1280.3
1972	1190	5	-----	1195
1973	1734	17	-----	1751

AÑO	PRODUCCION (tons.)	IMPORTACION (tons.)	EXPORTACION (tons.)	CONSUMO APARENTE (tons.)
1974	1959	39	-----	1998
1975	2217	41	-----	2258
1976	2510	57.6	1.	2566.6
1977	3086	1.	1.	3086
1978	3790	15.	2.	3803
1979	4500p	-----	-----	4500p

Fuente de información: Asociación Nacional de la Industria Química.

Estos datos aquí recopilados, están representados en la gráfica No. 3

TONELADAS

4500

3500

2500

1500

500

MELAMINA FORMALDEHIDO

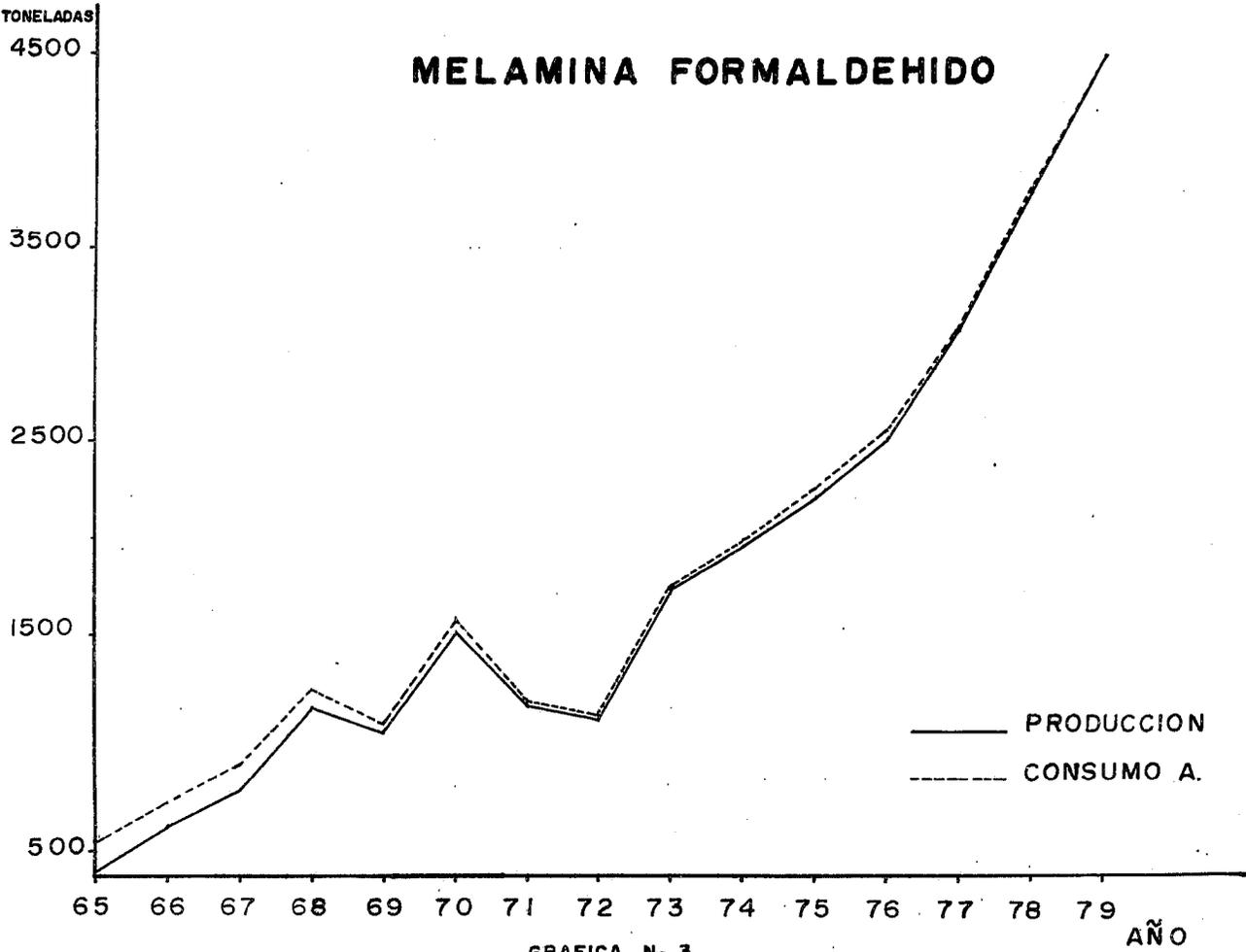
65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79

AÑO

— PRODUCCION

- - - CONSUMO A.

GRAFICA No. 3



Productores en México:

Cyanamid de México, S. A.

Henkel Onyx Méx., S. A.

Industrias Químicas Delgar, S. A.

Industrias Químicas Formex, S. A.

Industrias Químicas Synres, S. A.

Ingsam, S. A.

Materiales Moldeables, S. A.

Mobil Atlas, S. A.

Poliresinas, S. A.

Reichhold Química de México, S. A.

Resinas Sintéticas, S. A.

Ciba Geigy Mexicana, S. A.

Devoe de México, S. A.

Industrias Resistol, S. A.

COLORURO DE POLIVINILO



El PVC es el producto de la polimerización del monómero de CLORURO DE VINILO A CLORURO DE POLIVINILO.

La resina que resulta de esta polimerización es la mas versátil de la familia de los plásticos; pués además de ser termoplástica, a partir de ella se pueden obtener productos rígidos y flexibles. Debido a sus diferentes procesos de polimerización, se pueden obtener con el PVC compuestos en forma de: polvos, plastisoles, soluciones y emulsiones, para a su vez llegar a obtener mediante su procesado un sin número de productos terminados. (13)

Ventajas: gran flexibilidad, buena resitencia a la tensión, ligera tendencia al flujo en frío (deformación permanente que experimenta cualquier material plástico o no durante un tiempo determinado, a un esfuerzo definido y a una temperatura dada), buena resistencia a los ácidos y a los alcalis, baja absorción de agua, buena resistencia a los solventes (soluble en ciclohexano y tetrahidrofurano), buenas propiedades de aislante eléctrico.

Desventajas: relativo bajo punto de reblandecimiento (80°C), poco adherente a la superficies, ligero efecto adverso de la luz solar (no resisten mucho el intemperismo), inestabilidad al calor.

Usos: cubiertas de cables conductores de electricidad, en vasos diversos, discos fotográficos, juguetes, tapicería, películas, recubrimientos de pisos, suelas de zapatos, asientos, cojines, equipajes, como barnices, etc.

Las resinas de PVC se pueden producir mediante cuatro procesos diferentes: suspensión, emulsión, masa y solución. (26)

PRODUCCION EN MEXICO DEL CLORURO DE POLIVINILO

El proceso que más se utiliza en el país para la producción de PVC, es el llamado proceso de polimerización en masa. - Este proceso consta de 2 etapas: prepolimerización y polimerización final.

Primera etapa: usualmente solo la mitad del monómero líquido insaturado, sin inhibidor y seco, se añade a un recipiente vertical de acero inoxidable en el cual ya se encuentra el catalizador, este recipiente o prepolimerizador consta de un agitador central tipo turbina de hojas planas. Esta prepolimerización se lleva a cabo entre 50 ° y 60 °C y se efectúa hasta que se forman gránulos con suficiente cohesión para mantener su integridad y así se pueda pasar a la segunda etapa, el control de este paso es llevado por el calor generado por la reacción ya que es exotérmica, y además la reacción se hace nula cuando se llega a la conversión del cloruro de vinilo (VC) en gránulos, ya que el catalizador se ha consumido, esto permite el almacenamiento del "prepolímero" en caso de que su traslado a el autoclave tenga que retrasarse. Esta etapa dura aproximadamente 3 horas.

En la segunda etapa: el polímero se envía por gravedad, junto con el monómero adicional al autoclave y el catalizador necesario para la segunda etapa.

Los reactivos se llevan rápidamente a la temperatura de reacción, alimentando agua caliente a la chaqueta del reactor.

Con una concentración de polímero de aproximadamente 20% ya no existe más monómeros libres fuera de los gránulos ó sea en fase líquida. Cuando la polimerización continúa en un medio esencialmente polvoso el equipo que se usa para manejar esta fase será entonces por autoclaves horizontales fijas, - con una rotación muy lenta, estas autoclaves se cargan aproximadamente a la mitad de su capacidad para que haya una mezcla efectiva, la agitación es de aproximadamente de 20 a 30 R.P.M., al principio y al final se tiene entre 5 y 10 R.P.M..

Las hojas del agitador estan curvadas hacia adentro para prevenir sacudidas cuando penetre el polvo del polímero y roten a una distancia mínima de la pared del autoclave.

Al finalizar la etapa, en la cual se prefija la conversión deseada, la reacción se detiene simplemente desgasificando el monómero que no ha reaccionado, el cual se condensa y se recircula al tanque de almacenamiento.

Se aplica vacío al autoclave después de lo cual la resina se vacía con una agitación a transportadores neumáticos - hacia la sección de cribado para remover las partículas - de tamaño grande, esta etapa tarda aproximadamente de 8 a 12 horas, dependiendo del PVC que se fabrique.

El diagrama No. 6 nos muestra el proceso de polimerización en 2 pasos del PVC

Las resinas fabricadas por este proceso pueden emplearse en los métodos de moldeado por extrusión, inyección, laminado, -

así como aplicado sobre superficie.

Las resinas en masa son homogéneas en lo que respecta a forma y tamaño de gránulos y a su porosidad, las resinas de masa y estructura uniforme son gránulos de 0.5 a 1 micras. Por este proceso de polimerización se tiene una ventaja importante del PVC obtenido esta es su alta porosidad, por lo que absorbe rápidamente los plastificantes y tiene un nivel de saturación alto.

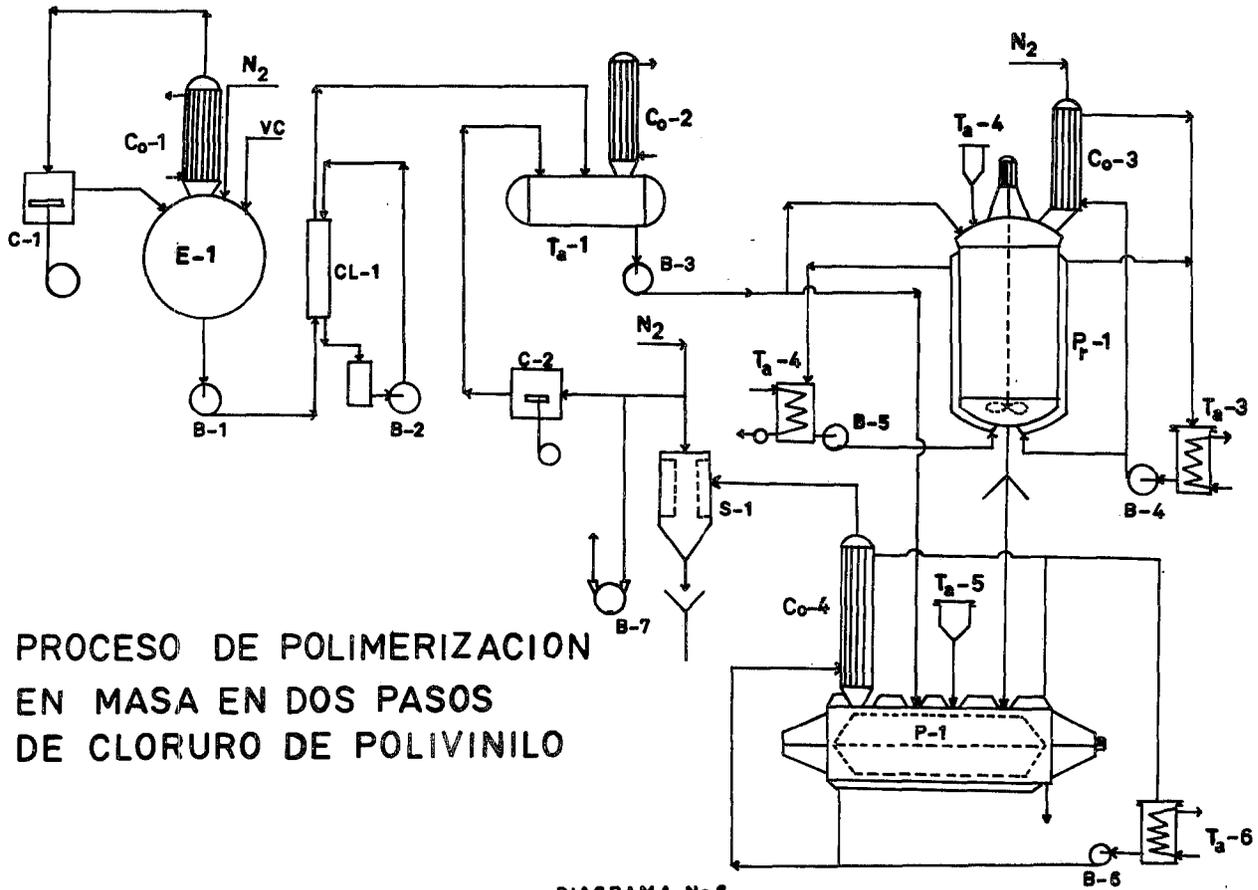
Cuando esta procesado sin plastificantes el PVC en masa, funde fácilmente.

La gran variedad de diseños de tubos fabricados en México con PVC en masa, rígidos, son extruidos, con la acción de tan solo 1.5% de estearato de calcio y 0.6% de cera sintética como estabilizante.

El PVC en masa tiene claridad sin rival cuando se usa en botellas, hojas y películas, esto solo se obtiene con una reacción de extrusión muy alta y sin degradación térmica. El proceso que acabamos de describir es altamente selectivo, no dando productos secundarios. Tiene varias ventajas entre las más importantes encontramos que usa cantidades despreciables de catalizadores para obtener un producto puro sin secar y lo que es más importante, la polimerización se realiza sin ningún solvente emulsificador, esto significa que el producto no contiene impurezas, como agentes emulsificantes o tensoactivos. El proceso es económico ya que no tiene materiales inertes como por ejemplo: agua y solventes, que deben

ser separados del producto final.

Esta transparencia impartida por ausencia de agentes emulsificantes o tensoactivos es muy importante. (13)



PROCESO DE POLIMERIZACION
 EN MASA EN DOS PASOS
 DE CLORURO DE POLIVINILO

DIAGRAMA No 6

DESCRIPCION DEL EQUIPO

B-1	Bomba de cloruro de vinilo
B-2	Bomba de cloruro de vinilo
B-3	Bomba de monómero
B-4	Bomba de recirculación del agua del prepolimerizador
B-5	Dos bombas de agua de refrigeración
B-6	Bomba de recirculación del agua del polimerizador
B-7	Bomba de vacío
C1	Compresor de cloruro de vinilo
C-2	Compresor de desgasificación
C ₀ -1	Condensador de la esfera de cloruro de vinilo
C ₀ -2	Condensador de cloruro de vinilo
C ₀ -3	Condensador de reflujo
C ₀ -4	Condensador de reflujo de autoclave
C ₁ -1	Columna de lavado, de NaOH
E-1	Esfera de monómero
PR-1	Prepolimerizador
P-1	Polimerizador
Ta-1	Tanque de almacenamiento diario de cloruro de vinilo
Ta-2	Tanque dosificador del catalizador del prepolimerizador
Ta-3	Tanque de agua caliente
Ta-4	Tanque de agua de refrigeración
Ta-5	Tanque dosificador del catalizador del polimerizador
Ta-6	Tanque de agua
S-1	Separador de aire de compresión.

ASPECTO ECONOMICO

Entre las primeras resinas que se empezaron a fabricar en nuestro país; el cloruro de polivinilo, ha ocupado y sigue ocupando uno de los más altos volúmenes de producción, a últimas fechas sólomente desplazado por el polietileno de baja densidad.

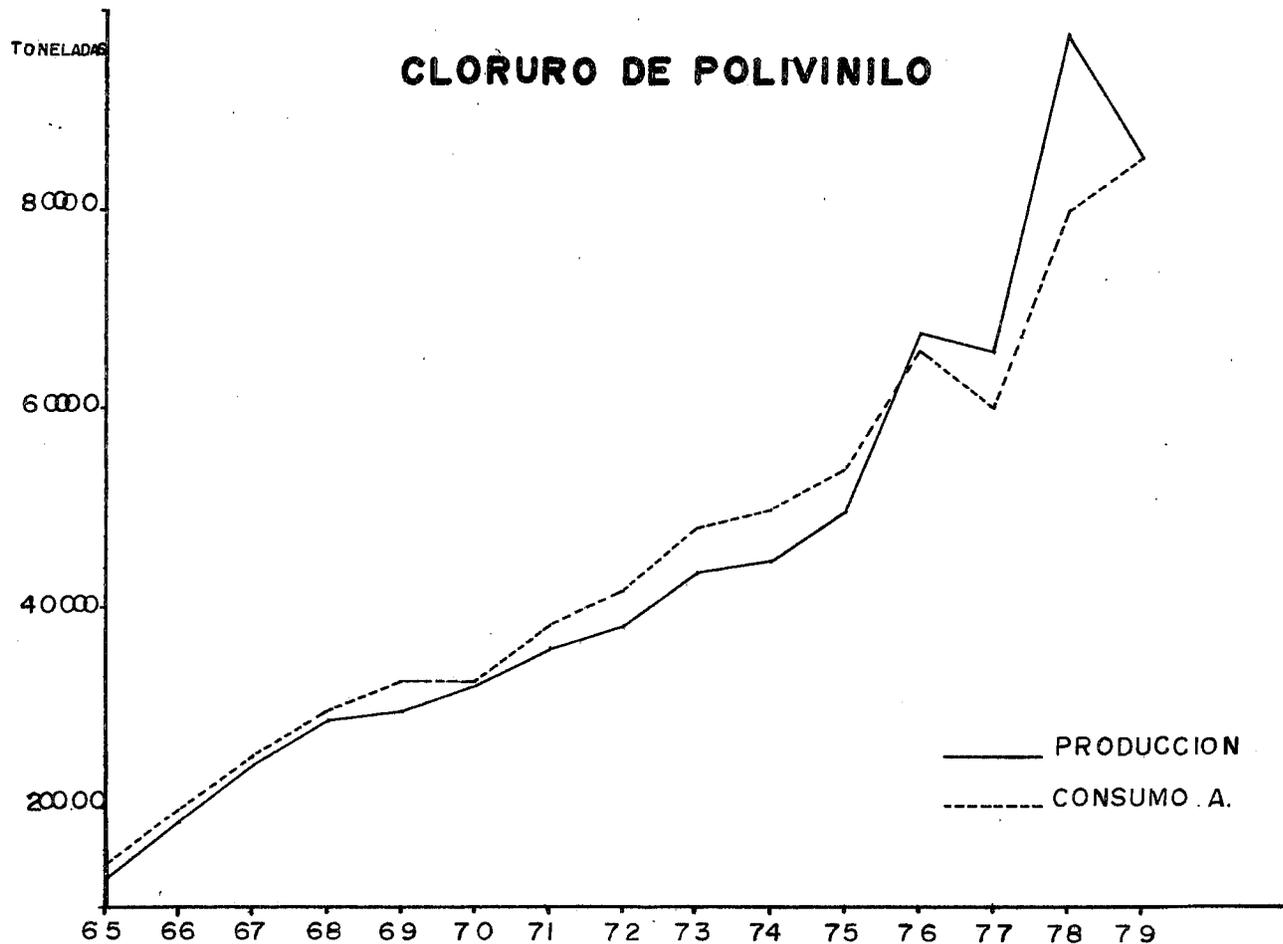
A continuación aparece una tabla en la cual se observa la variación de: la producción, importancia, exportación y el consumo aparente desde el año de 1965, en el cual aparecen los primeros datos estadísticos y la gráfica 4, nos muestra la relación entre el consumo aparente y la producción anual de este producto. (3)

AÑO	PRODUCCION (TONS./AÑO)	IMPORTACION (TONS/AÑO)	EXPORTACION (TONS./AÑO)	CONSUMO AP. (TONS./AÑO)
1965	13000	1300	-----	14300
1966	18600	1000	-----	19600
1967	24000	1140	-----	25140
1968	28513	1090	-----	29603
1969	29567	3189	210	32546
1970	32145	2130	1859	32416
1971	35893	3169	880	38182
1972	38020	5552	1840	41732
1973	43627	5467	1184	47910
1974	44524	5656	311	49869
1975	49620	5858	1723	53755
1976	67203	5562	7155	59892

AÑO	PRODUCCION (TONS./AÑO)	IMPORTACION (TONS./AÑO)	EXPORTACION (TONS./AÑO)	CONSUMO AP. (TONS./AÑO)
1977	65558	1591	7257	59892
1978	97634	1623	19503	79754
1979	85000p	-----	-----	85000p

Fuente de información: Asociación Nacional de la Industria
Química.

COLORURO DE POLIVINILO



GRAFICA No. 4

AÑO

Entre los principales productores de esta resina encontramos a:

Industrias Resistol, S. A.

Plásticos Omega, S. A.

Policid, S. A.

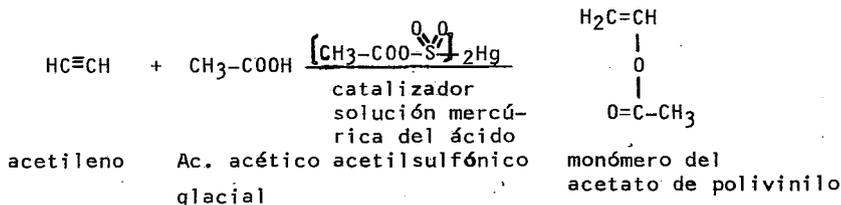
Polímeros de México, S. A.

Promociones Industriales, S. A.

ACETATO DE POLIVINILO

ACETATO DE POLIVINILO

Primer representante en orden cronológico de los plásticos - vinílicos genuinos, se obtiene el monómero de éste a partir de una patente petroquímica entre el acetileno y el ácido - acético glacial según la reacción siguiente:



El proceso es el siguiente: en una columna empacada con pedacita de vidrio se inunda con ácido acético glacial que lleva en solución el catalizador, haciéndose pasar una corriente de acetileno por la parte inferior de la torre formándose así dentro de la misma el monómero y basta después con destilar fraccionadamente para separar el monómero de el catalizador y de el ácido acético glacial. El monoacetato de vinilo se debe recibir en un lecho de catalizador inhibiente para evitar la polimerización espontanea del mismo durante su almacenamiento.

Ventajas: muy adherente a las paredes que se une o superficies que recubre, lenta velocidad de combustión, buenas propiedades de aislante eléctrico, buena resistencia a los sol

ventes, buena resistencia a los ácidos y a los álcalis.

Desventajas: fácilmente rayable, poca dureza, inestabilidad al calor, ligera tendencia al flujo en frío, relativo bajo-punto de reblandecimiento.

Usos: Adhesivos en general, vehiculos de tintas flexográficas para imprenta, compuestos plásticos moldeables hasta con 50% de plastificante para que resulten cuerpos elásticos moldeables en la industria chiclera.

NOTA ACLARATORIA PARA SU MOLDEO.

Los gránulos obtenidos de acetato de polivinilo por el proceso en suspensión o bien los grumos que resultan de la polimerización en emulsión, si se moldean directamente sin plastificante, tienden a descomponerse, liberando ácido acético glacial por el calentamiento necesario para reblandecer el polímero y poderlo moldear, siendo muy incómodo para los ojos y la mucosa nasal, los escapes del ácido acético glacial gaseoso y seco, además el producto moldeado en esta forma tan incómoda resulta con dobles ligaduras que abre el oxígeno del aire, resultando así de un color café mate desagradable, ya que se van a producir puentes de oxígeno entre las cadenas y esta oxidación es la responsable del color y de la baja calidad, así como de la baja resistencia física, por estos motivos no debe moldearse nunca el acetato de polivinilo sin plastificante. (26)

PRODUCCION EN MEXICO DEL ACETATO DE POLIVINILO

La fabricación de acetato de vinilo en nuestro país ha ido en aumento año con año, debido a la gran demanda que tienen los productos en que toma parte o como adhesivo.

Los principales procesos que se utilizan en la industria mexicana para el proceso de polimerización del acetato de vinilo, son: el proceso en suspensión y el proceso de emulsión, de los cuales explicaremos el último.

POLIMERIZACION EN EMULSION PARA LA OBTENCION DE PVA

En este proceso de polimerización se debe usar acetato de vinilo de muy alta pureza; el agua usada debe ser deionizada y deareada. Esta agua viene a ser la fase continua y el acetato de vinilo la discontinua. Se usan como emulsificantes una amplia gama de jabones y agentes tensoactivos como: ésteres sulfatados, estearatos de amonio, alcoholes altamente alquilados sulfonados, ácidos alquil naftaleno sulfónicos y otros tipos de detergentes sintéticos, así como simples jabones (sales de los ácidos laurico, mirístico, palmítico, esteárico), los emulsificantes que normalmente se usan, actúan como electrolitos a bajas concentraciones. A veces se usan emulsificantes no iónicos especialmente para fabricar polímeros para usos eléctricos. Los residuos de los emulsificantes pueden ser lavados del producto. El proceso comercial es el siguiente:

Se agrega: el emulsificante, el catalizador y una solución - buffer en agua deionizada, esta agua se encuentra a bajas - temperaturas ya que el catalizador se descompone en cuanto - aumenta ésta. Esta solución acuosa se introduce en el auto - clave teniendo cuidado de eliminar el aire u oxígeno del sis - tema. Se adiciona la cantidad deseada de acetato de vinilo y se inicia la agitación hasta formar una solución relativa - mente estable. Cuando la emulsión se calienta, la reacción - comienza. El control de temperatura es crítica durante la - fase más rápida de la polimerización, este control se ejecu - ta circulando mayor o menor cantidad de salmuera o agua en - la chaqueta.

Otro método factible es adicionar acetato de vinilo en frío. En raras ocasiones se usan condensadores de reflujo, usual - mente el 90-95% de acetato de vinilo se polimeriza en cada - operación. La velocidad de polimerización disminuye rápida - mente. A altas conversiones el tiempo de reacción es de 12 a 18 horas. La presión disminuye al acercarse el fin de la operación.

La separación de la emulsión del acetato de vinilo sin reac - cionar, su purificación y recirculación comprenden el mismo equipo que se usa en los procesos de suspensión. La emulsión restante o latex se almacena en tanques de mezcla hasta que se colecten varias operaciones. El método más popular para recuperar partículas de acetato de polivinilo es el de seca - do por aspersión, ya que es relativamente difícil separar la emulsión por centrifugación o filtrado, en tambores secadores.

El acetato de polivinilo seco se junta, clasifica y almacena hasta ser envasado en silos de capacidad hasta de 100 toneladas.

Existe una polimerización en emulsión modificada en la cual en vez de la cantidad necesaria de catalizador "se siembran" partículas de polímero; el polímero para ser sembrado se prepara en un pequeño reactor. En este proceso se usan reactores con una relación altura-diámetro muy alta, por ejemplo 7.5 m. de altura por 1.6 m de diámetro, con capacidad de 10 m^3 .

Estos reactores son enfriados por medio de chaquetas. El sistema de agitación consiste en un agitador de paleta en la parte alta del recipiente con un diámetro de 1.2 y 45 cm de altura. Se usa un motor reductor con velocidad hasta de 50 r.p.m. Se alimenta continuamente agua (en la cual se encuentra disuelto el emulsificante, el catalizador y la solución buffer), en la parte superior del reactor y el acetato de vinilo se alimenta por otra tubería.

Se necesita un alto grado de mezclado de la emulsión en la cercanía del punto de alimentación del acetato de vinilo. En el fondo del reactor se necesita una agitación muy ligera conforme se forman partículas de acetato de polivinilo, éstas se vuelven mas pesadas que las gotitas de acetato de vinilo de la emulsión, ya que la densidad del acetato de polivinilo es mayor que la del acetato de vinilo. El número de partículas que se formen y por tanto el tamaño de ellas son determinados en las primeras etapas de la polimerización. Es de -

dudarse que haya una separación de fases en el fondo del reactor, ya que las emulsiones formadas son muy estables. En este reactor se efectúa la conversión hasta 88% y de ahí pasa a reactores mas pequeños donde se efectúa el 4% de conversión restante, el tiempo de "permanencia" del acetato de vinilo en ambos reactores es de 28 horas.

La temperatura controla la reacción y según el tipo de polímero a obtener varía de 38 a 50 °C .

Las reacciones de terminación por acoplamiento o desproporcionamiento son raras en la polimerización en emulsión debido a que el número de cadenas de polímero por cada partícula es pequeña. En consecuencia los polímeros de acetato de polivinilo producidos por polimerización en emulsión tienden a tener alto peso molecular.

La masa polimerizada se saca y se lleva a la torre de desgasificación en la cual se retira el acetato de vinilo no transformado, por medio de una bomba de vacío y se le vuelve a introducir en el ciclo. El polímero llega a una torre de secado con forma de embudo en la que se inyecta pulverizado en varios lugares, mientras que por arriba se hace entrar una corriente de aire caliente.

Así se evapora el agua y la mezcla de vapor de agua, aire y polímero, sale de la torre por su parte inferior. La mezcla llega a un ciclo en el que las partículas más pesadas del polímero se sedimentan, mientras que la mezcla todavía cae

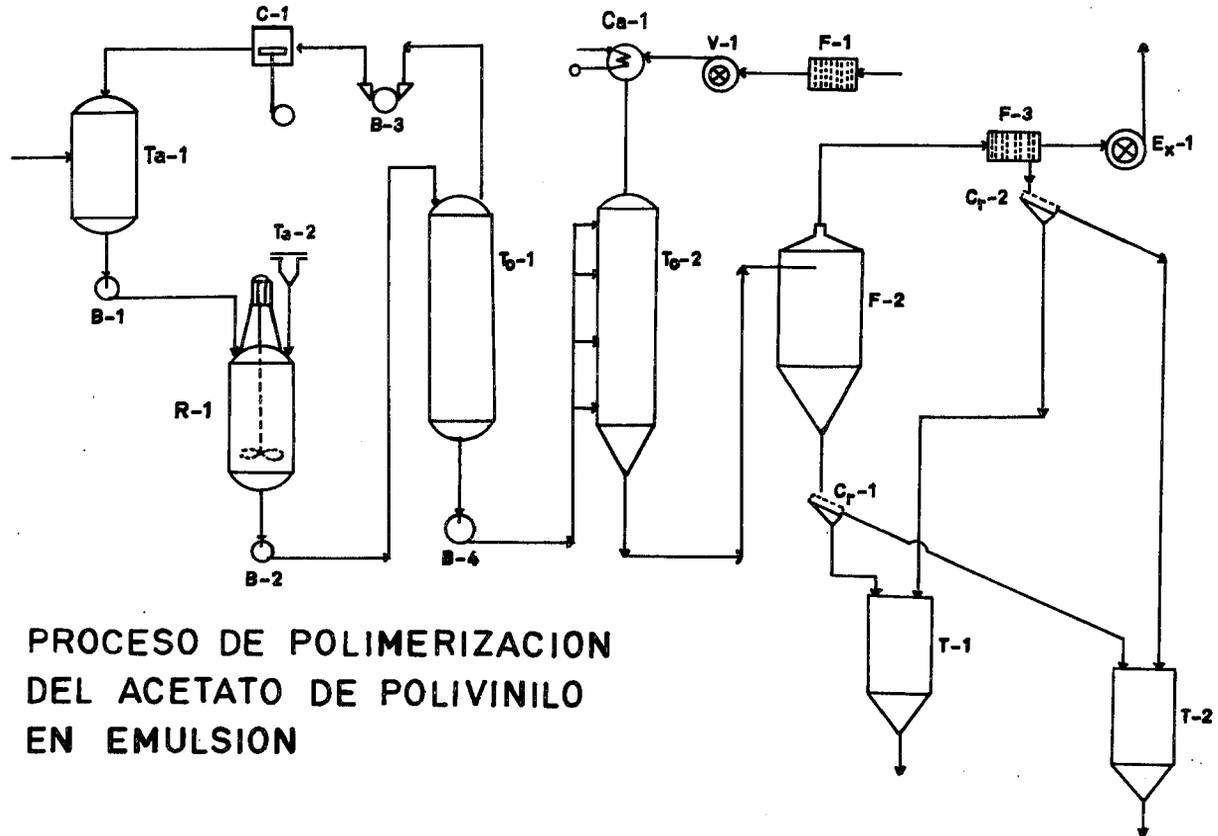
liente de aire y vapor que contiene las partículas más finas de acetato de vinilo escapa por arriba.

Esta mezcla se succiona por medio de un extractor a través - de cierto número de mangas filtrantes, en las que el polvo fi no se separa mientras la mezcla de aire y vapor escapa al exterior. El acetato de polivinilo depositado en el ciclón y en los filtros se reúne y se le clasifica en diversos tamaños de grano.

Existe una modificación llamada proceso discontinuo de poli - merización y cuenta con ventajas tales como: la facilidad de producir un gran número de resinas de acetato de polivinilo - sin producir cantidades importantes de producto fuera de espe - cificaciones; en los procesos continuos existe la posibilidad de producir material de mala calidad, especialmente durante - la iniciación o cuando se cambia de un producto a otro.

En la polimerización discontinua se logra un mejor control de las variables de operación durante la polimerización y por lo tanto un mejor control de la calidad del polímero final. En - el proceso continuo existen dificultades para obtener la ópti - ma calidad de acetato de polivinilo. (13)

El diagrama No. 7, muestra el proceso de obtención de este - proceso.



PROCESO DE POLIMERIZACION
DEL ACETATO DE POLIVINILO
EN EMULSION

DIAGRAMA No. 7

DESCRIPCION DEL EQUIPO

B-1	Bomba de acetato de vinilo
B-2	Bomba de PVA
B-3	Bomba de vacío
B-4	Bomba
C-1	Compresor
C _a -1	Cambiador de calor
Cr-2	Criba
Ex-1	Extractor
F-1	Filtro
F-2	Filtro ciclónico
F-3	Filtro
R-1	Reactor
T-1	Tolva de producto fino
T-2	Tolva de producto grueso
Ta-1	Tanque de acetato de vinilo
Ta-2	Tanque de catalizador
To-1	Torre de secado
V-1	Ventilador

ASPECTO ECONOMICO

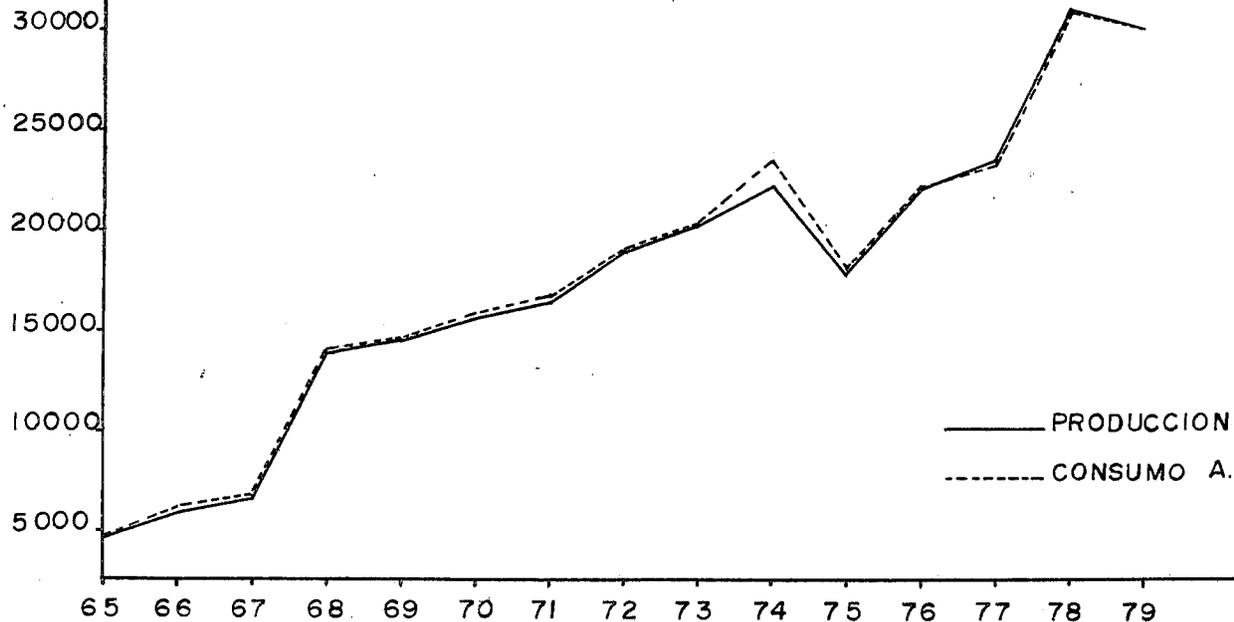
El acetato de polivinilo es también una de las resinas de mayor demanda en el país, ocupando un sexto lugar en participación en el total de producción de resinas sintéticas (3), a continuación se presentan datos estadísticos sobre esta resina, y en la gráfica No. 5, representamos el crecimiento anual de la producción y el consumo aparente.

AÑO	PRODUCCION (TONS./AÑO)	IMPORTACION (TONS./AÑO)	EXPORTACION (TONS./AÑO)	CONSUMO AP. (TONS./AÑO)
1965	4700	115	---	4815
1966	5900	79	---	5979
1967	6600	41	---	6641
1968	13944	87.6	0.7	14030.9
1969	14434	142.4	0.2	14576.2
1970	15566	258.1	1.8	15822.3
1971	16337	327.1	0.1	16664
1972	18900	89.5	0.7	18988.8
1973	20182	47.3	0.2	20229.1
1974	22155	1222.6	2.5	23375.1
1975	17700	220.6	9.0	17911.6
1976	22016	47.3	50.0	22013
1977	23360	69	178.	23251
1978	31220	121.3	566.6	30774.7
1979	30000p	-----	-----	30000p

Fuente de información: Asociación Nacional de la Industria Química.

TONELADAS

ACETATO DE POLIVINILO



GRAFICA No. 5

AÑO

En la Asociación Nacional de la Industria de los Plásticos, se encuentran registradas 40 Compañías, que producen esta - resina.

RESINAS, POLIESTER

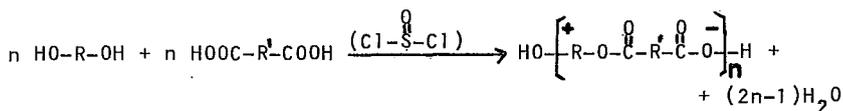
tas en un monómero reactivo, generalmente estireno, que por reticulación mediante un catalizador adecuado forman polímeros termofijos.

En química orgánica la reacción entre un ácido y un alcohol produce un éster. Esta reacción produce una molécula de agua y es llamada esterificación ó reacción de condensación, en forma general este tipo de reacción es:



Para obtener un buen rendimiento del éster en tal reacción, es necesario extraer el agua formada de modo que se evite el sentido inverso de la reacción o "Saponificación". En este ejemplo de esterificación las moléculas que intervienen son ácidos monobásicos y alcoholes monohídricos, tienen un solo grupo funcional o reactivo y la reacción termina con la formación de un éster simple. (12)

Para obtener una resina poliéster se necesita un ácido polibásico y un alcohol polihídrico para así formar moléculas complejas o polímeros, tenemos por ejemplo n moles de un glicol y n moles de un diácido orgánico en presencia de cloruro de tionilo y una corriente de gas inerte ó vacío, a 100 °C tendremos:



Generalidades:

En la industria de los plásticos, el término poliéster tiene una lejana connotación que es químicamente implícita. En el campo de los plásticos un poliéster es ordinariamente la resina que básicamente consiste de un poliéster líquido insaturado más un monómero del tipo vinílico (generalmente estireno); esta mezcla líquida capaz de reaccionar para formar sólidos infusibles con enlaces cruzados bajo la influencia de la catálisis y/o el calor. Pero poliésteres (en el estricto sentido químico) tales como el etilen glicol-ácido tereftálico policondensado para textiles, las resinas alquídicas o glicídicas para pinturas y las resinas maléicas, fumáricas para recubrimientos no son considerados poliésteres en la industria de los plásticos. (21). Es por esto que hemos querido reunir los más importantes tipos de resinas poliéster en un solo tema, ya que su química y proceso de fabricación son bastante parecidas. Las resinas que por su importancia en la industria son analizadas en este trabajo son:

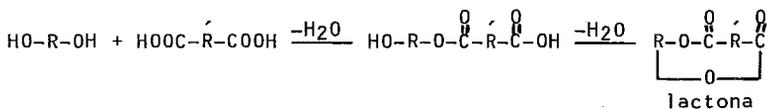
- I.- Resinas Poliéster (como se conoce en la industria de los plásticos).
- II.- Resinas Alquídicas o glicídicas
- III.- Resinas Maléicas
- IV.- Resinas Fumáricas
- V.- Resinas Esterificadas

Estas resinas se obtienen de la reacción de ácidos no saturados y saturados con diferentes glicoles. Algunas son disuel -

Dentro del paréntesis rectangular se encuentran los restos del glicol menos una molécula de agua y además los restos del diácido orgánico también sin una molécula de agua. Por la ley de coulomb se unen entre si los defectos de electrones de un eslabón con los excesos de los mismos de otro eslabón y así se van formando las cadenas largas del tipo termoplástico.

El proceso para la formación de poliésteres es una polimerización por condensación o sea aquella en que hay eliminación de subproductos de composición inorgánica tal como agua, NaCl, NH_3 , Na_2S , etc.

La condición fundamental para que se realice el encadenamiento de eslabones es que R y R' sean siempre superiores a cuatro metilenos; de lo contrario si son inferiores entonces al formar se el dímero sobreviene una ciclización interna debido a la poca distancia que separa al oxhidrilo inicial del hidrógeno del carboxilo final formándose así un ciclo de lactona.



Si R del glicol y R' del diácido son radicales saturados se obtendrán poliésteres también saturados, en cambio si R ó R' o a la vez ambos presentan dobles ligaduras resultaran poliésteres insaturados. (26)

Los tipos de poliésteres antes mencionados, son analizados

a continuación:

1.- Resinas Poliéster:

Las resinas poliéster fueron desarrolladas durante la segunda guerra mundial, primeramente fueron usadas con muy buen resultado en el sellado de tanques de gas. Cuando se perforaba el tanque por una bala las resinas poliéster tapaban el hoyo para que el tanque pudiera seguir en servicio. (21)

Dentro de este tipo de resinas las mas importantes son las resinas poliésteres insaturadas con excepción de las alcídicas, maléicas, fumáricas, que se analizaran mas adelante.

Generalmente en la práctica para la obtención de resinas poliéster insaturadas se emplean combinaciones de ácidos no saturados y saturados, así como mezclas de diferentes glicoles. Estas resinas se diluyen a un consistencia adecuada para sus diferentes aplicaciones y manejo con estireno u otro monómero vinílico. Estas mezclas son capaces de copolimerizar rápidamente produciendo sólidos, cuya rigidez dependerá de las materias primas empleadas. Se pueden obtener innumerables variaciones en la composición de la resina poliéster base y el tipo y cantidad del monómero reticulante, produciendose resinas con un amplio rango de propiedades antes y después de copolimerizarlas. Las principales variables que controlan estas propiedades son:

- 1) Clase y cantidad de ácido dibásico usado.
- 2) Clase de glicol empleado.

- 3) Tipo y cantidad de monómero reticulante
- 4) El peso molecular de la resina
- 5) El sistema inhibidor

Las soluciones de poliésteres insaturados en monómeros son en potencia altamente reactivos, el calor, la luz, la contaminación y otros factores pueden originar un mecanismo de radicales que inicie la reacción de reticulación, desarrollando rápidamente la gelación de la resina. Esta gelación prematura se puede evitar mediante la incorporación de estructuras químicas que prontamente reaccionan con los radicales libres y evitan que éstos reaccionen con otras dobles ligaduras. Estas estructuras se llaman inhibidores y se pueden dividir en tres grupos principales según su actividad:

- a) De actividad constante (ejemplo: la hidroquinona)
- b) Sensibles al calor (ejemplo: terbutil catecol)
- c) Inhibidores-aceleradores (ejemplo: sales cuaternarias de amonio)

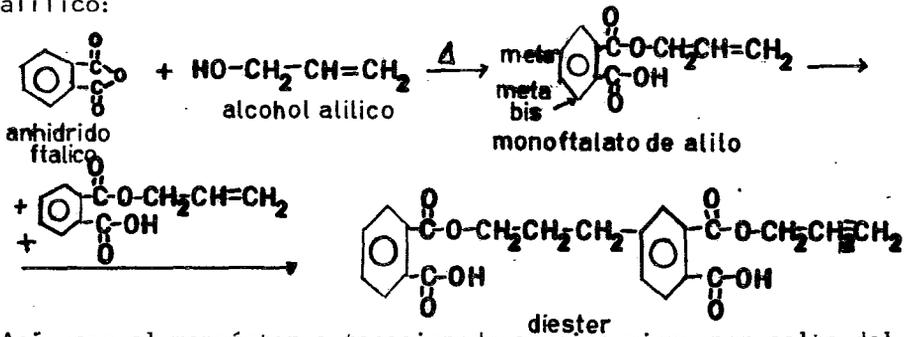
Las razones por las que se usan los inhibidores son las siguientes:

- 1) Para evitar gelación prematura durante la reacción de poliesterificación y subsecuente operación de mezclado con monómero.
- 2) Para impartir buena vida de almacenamiento a los monómeros y a las resinas.
- 3) Para regular la vida de almacenamiento ya catalizado el sistema de resina preparado.

- 4) Para formular cada sistema de resina de tal manera que tenga su propio tiempo de gelado. (12)

Las resinas poliéster más importantes en este grupo son las llamadas resinas poliéster por contacto catalítico.

Las materias primas son: el anhídrido ftálico y el alcohol alílico:



Así como el monoéster se reacciona consigo mismo por salto del hidrógeno en meta hacia la doble ligadura para formar el diéster reacciona con otra molécula mediante salto de hidrógeno en meta para dar el tetraéster y así sucesivamente el tetraéster reacciona consigo mismo y da un octaéster, etc., etc.

Las cadenas largas termoplásticas quedan así formadas por saltos de hidrógeno que son más reactivos que los hidrógenos en meta-bis.

Cuando se ha obtenido un líquido muy viscoso como la miel de abeja se suspende el proceso cesando el calentamiento, a dicho líquido se le ha rebajado su viscosidad por medio de un solvente, formándose así una solución, la cual se emplea para impregnar: papel, cartón, madera, viruta de la misma, aserrín bagazo

de caña, reforzados o no con fibra de vidrio o lona de asbesto; obteniéndose así: carrocerías automotrices, lanchas, cabinas de avionetas sin que sus precios sean altos.

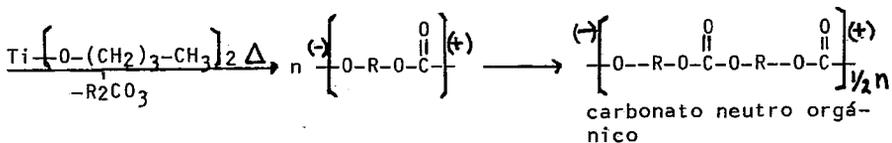
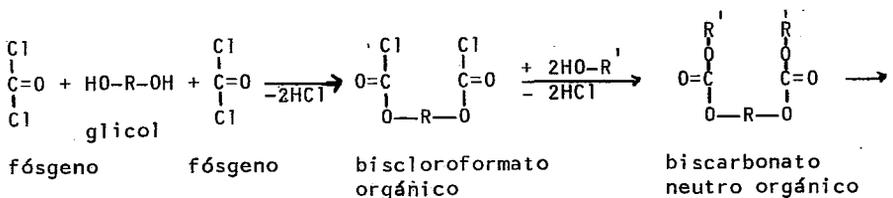
A la solución impregnante debe disolversele previamente un super catalizador de naftenato de cobalto o de cobre y un acelerador de pentóxido de vanadio en solución y peróxido de metil-etil cetona. Se llaman poliésteres por contacto catalítico ya que al añadir el supercatalizador y el acelerador van a termofijar las cadenas movilizándose en meta-bis que contienen y que van a saltar sobre las dobles ligaduras finales de cada cadena produciéndose puentes entre las mismas y dando lugar a redes en el espacio con carácter termofijo.

El proceso en suma consta de dos etapas: la primera en caliente para obtener cadenas largas termoplásticas en forma de líquido viscoso y la segunda fase a temperatura ambiente cuando se ha diluido con solvente líquido para rebajarle la viscosidad y se le han añadido el supercatalizador y el acelerador para impregnar con la solución en material por laminarse.

Existe también otro tipo de poliésteres llamados poliésteres por contacto al ambiente. Estos poliésteres son los más recientes y no necesitan de una prepolimerización primaria en caliente, sino que basta una sola etapa a la temperatura ambiente para que termofijen en presencia de supercatalizadores y aceleradores, con el fin de obtenerlos más rápidamente; aunque si se quiere un proceso más lento se puede omitir el supercatalizador y el acelerador.

Pero el método más generalizado para obtener resinas poliéster reforzadas con: fibra de vidrio, papel, madera, etc., es usando un monómero vinílico que generalmente es el estireno, este monómero actúa como agente reticulante dándole a la resina un carácter termofijo, ya que une perpendicularmente a las cadenas lineales termoplásticas formando redes en el espacio.

Dentro de este grupo de poliésteres ubicaremos a los makrolones o policarbonatos orgánicos, estos poliésteres transparentes se caracterizan por su resistencia: a los impactos, a las tensiones y a las flexiones, y poseen la propiedad de no presentar aristas cortantes cuando se fracturan; siendo entre los termoplásticos el material de seguridad por excelencia que sirve para aquellas aplicaciones donde subsiste el riesgo de ruptura. Las materias primas son: el fósgeno, un glicol y un monoalcohol:



Los principales mercados o áreas en los cuales se usan primordialmente los plásticos reforzados son en: aviación y cohetes

espaciales.- industria automotriz.- botes o lanchas.- construcción.- productos de consumo.- envases y charolas.- industria eléctrica.- tuberías.- tanques y ductos.- usos varios.

Aunque el área de mayor consumo de las resinas poliéster es la fabricación de plásticos reforzados, también representan una gran importancia en las siguientes áreas de aplicación: recubrimientos (para metal, madera y mampostería); resanados (en la reparación de carrocerías y piezas domésticas e industriales); en la fabricación de botones; como encapsulados.

Por último las resinas poliéster como policarbonatos orgánicos se emplean como ya se había mencionado en materiales de seguridad como: marcos para anteojos; botellas de biberones, juguetes, vajillas infantiles y tableros de vehículos.(26)

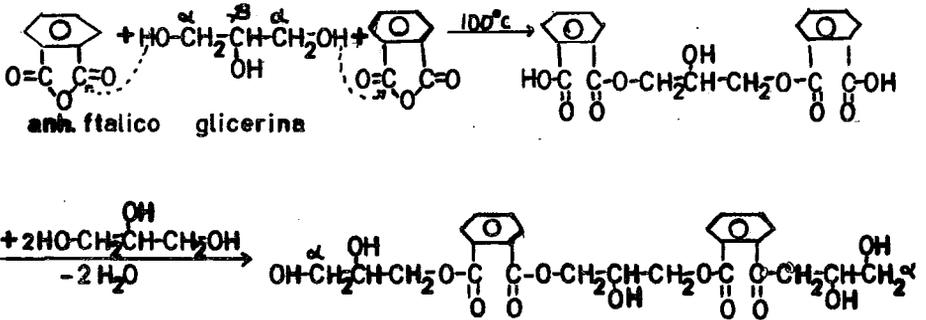
II.- Resinas Alquidálicas o Gliftales:

Son también poliésteres y reciben otros nombres como: alquídicas, alcílicas o gliftales. Debido a una corrupción épocope del idioma inglés de alcohol y acid-ácido y gliftal procede de las materias primas glil-glicerina y ftal-ftálico.

Materias primas: glicerina y anhídrido ftálico, en condiciones de operación siguientes: temperatura 100°C catalizador reactivo deshidratante y corriente de gas inerte para arrás-

trar vapor de agua liberada del proceso, debido a la temperatura de operación.

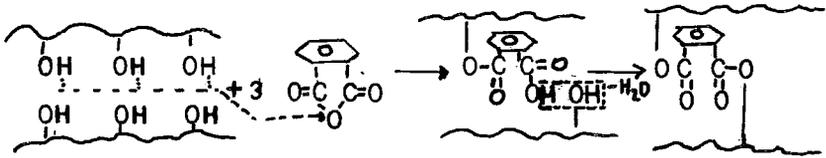
Mecanismo:



Como en este producto intermedio queda un oxhidrilo inicial en y otro oxhidrilo final también en puede seguir esterificandose por eliminación de agua con hidrógenos ácidos - de carboxilos regenerados creciendo así por alteraciones sucesivas la cadena por ambos lados hasta que llega un momento en que se agotan los oxhidrilos en o los carboxilos regenerados deteniendose el crecimiento de las cadenas largas que resultan termoplásticas al poner igual número de moles de glicerina e igual número de moles de anhídrido ftálico; o sea cuando esta un tri-reactivo como la glicerina en presencia de un potencialmente birreactivo o trirreactivo, - como el anhídrido ftálico, entonces:

Pero si $n_2 > n_3$  cadenas termoplásticas. Si: $n_2 = n_3$ $n_2 < n_3$

tendremos:



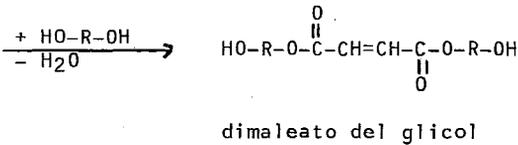
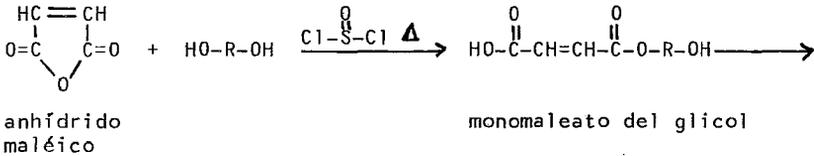
El mayor número de moles del birreactivo (anhídrido ftálico) va a servir como agente reticulante que va a producir puentes de unión entre las cadenas dando lugar a una red en el espacio con carácter termofijo o sea: infusible, insoluble e incombustible.

Se emplean como: barnices, adhesivos y vehículos de tintas flexográficas para imprenta (una impresión flexográfica es aquella cuyo estampado no se agrieta aunque se doble el papel). En el caso de los barnices también se utilizan alquídicas termoplásticas solubles en solventes orgánicos como: alcohol isopropílico, aguarras, thinner o acetato de etilo para el caso de recubrimientos que respeten el color de la superficie sobre la cual se aplican o bien a la solución alquídica en los solventes antes dichos se le disuelven colorantes inorgánicos insolubles en el agua que son los que dan el tono correspondiente al barniz.

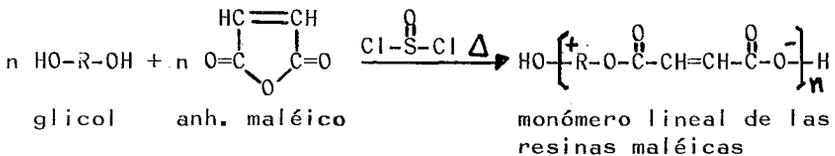
Tanto para adhesivos, barnices y vehículos flexográficos se utilizan las alquídicas termoplásticas, puesto que dichas tres aplicaciones requieren que vayan siempre disueltas en solventes orgánicos y en cambio las termofijas no se utilizan por ser insolubles. (26)

III.- Resinas Maléicas

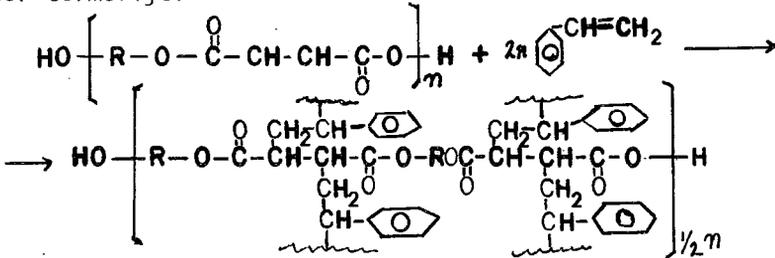
Las primeras resinas maléicas fueron hechas en pequeña escala cerca del año de 1906. Las materias primas para la obtención de estas resinas son el anhídrido maléico (compuesto insaturado), un alcohol polihídrico (que puede ser saturado, insaturado o mezcla de ambos) y un catalizador reactivo deshidratante (27), la reacción sería:



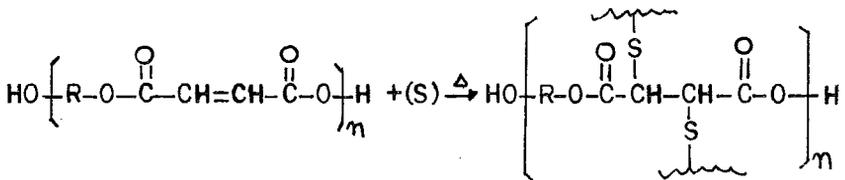
Los oxhidrilos inicial y final del dimaleato del glicol pueden seguir eliminando agua con el hidrógeno del carboxilo inicial de nuevas moléculas del monomaleato del glicol y así alternadamente los oxhidrilos y los carboxilos que queden en los extremos seguirán reaccionando entre si y eliminando agua, en última instancia la reacción se puede representar de la siguiente forma:



Obteniéndose así cadenas lineales termoplásticas. Por otra parte, si se quiere obtener una resina sólida termofija, basta con agregar a la formulación un monómero vinílico (estireno, metacrilato de metilo, etc.) que actúa como agente reticulante o de enlace, formándose redes en el espacio con carácter termofijo:



Las resinas maléicas son poliésteres insaturados y pueden ser vulcanizados para obtener los llamados "Parakones" que sirven como carga para abaratar los hules sintéticos en cuyas formulaciones interviene el hule natural; ya que dichos parakones son elásticos y fueron en realidad los primeros hules sintéticos que surgieron y que ahora se emplean como rellenos en formulaciones de elastómeros:



Las resinas maléicas están disponibles en un rango de propiedades determinadas por el tipo y cantidad de alcohol usado en la esterificación.

Estas resinas intervienen también en formulaciones en las que se tiene brea o para la obtención de resinas poliéster. (26)

Las resinas maléicas son muy usadas en: barnices, tintas de impresión, lacas de nitrocelulosa y su uso principal; en la fabricación de pinturas.

Durante la fabricación de la resina, el anhídrido maléico se transforma en ácido fumárico al reaccionar con el glicol, sin embargo la transformación no es completa, por lo que se tiene diferencias en las propiedades de las resinas preparadas con anhídrido maléico y las fabricadas con ácido fumárico. (21)

IV.- Resinas Fumáricas

No funden pero subliman a temperaturas cercanas a 205°C o temperaturas ligeramente más altas, si se calienta solo se descompone en: agua, anhídrido maléico y bióxido de carbono, dando también pequeñas porciones de ácido acético. Químicamente hablando el ácido fumárico es el isómero "trans" del ácido maléico y de aquí que posea una estructura a la cual debe el impedimento estérico llevando las reacciones que son más bajas en velocidad y diferente en carácter, cuando se comparan con las del maléico. Las resinas fumáricas tienen pesos moleculares más altos que las resinas maléicas. (27)

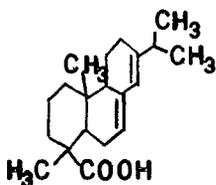
Para la preparación de estas resinas se necesita como materias primas: ácido fumárico (como compuesto insaturado) y un

ben una mayor temperatura de distorsión al calor, la única desventaja que tienen sobre las maléicas es que su precio es más alto.

El uso principal de las resinas fumáricas es en la elaboración de tintas para las artes gráficas. (26)

V.- Breas Esterificadas.

La brea es un producto natural que se obtiene mediante destilación continua de miera⁺ obteniéndose también de ésta - aguarrás. La estructura química de la brea es la siguiente:

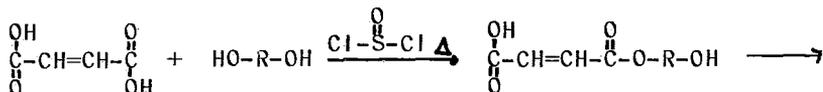


B R E A

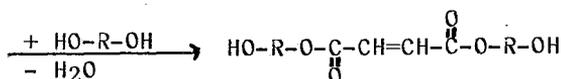
Como se puede apreciar la brea contiene un grupo carboxilo - que puede reaccionar con un grupo hidroxilo para formar un - éster.

Dado que la brea es un ácido monocarboxílico, tiene una funcionalidad de 1 con respecto a reacciones de condensación. Como se recondará las reacciones: 1:2 y 1:1 producen materia les no resinosos, así que la reacción de la brea con un alco hol o un glicol no es de gran interés en la industria de las resinas sintéticas:

alcohol polihídrico (generalmente se usa un glicol), así como un catalizador reactivo deshidratante (dicloruro de tionilo) el mecanismo sería:

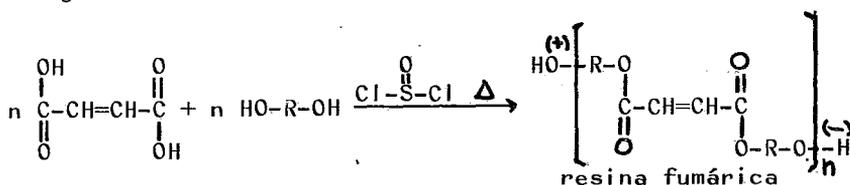


ac. fumárico



monómero de las res. fumáricas

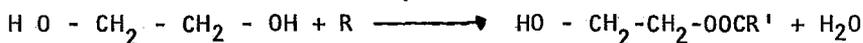
así alternadamente los oxhídricos y los carboxilos que quedan en los extremos seguirán reaccionando entre sí y eliminando agua, en última instancia la reacción se puede representar de la siguiente forma:



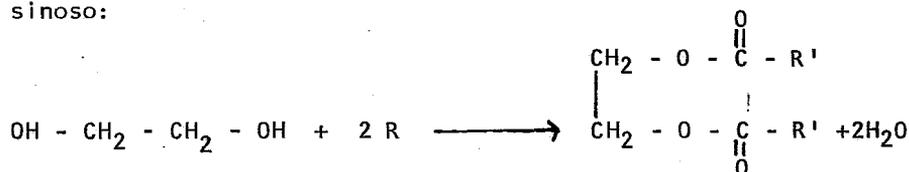
En esta forma se obtienen resinas líquidas con carácter termoplástico, e igualmente que todas las anteriores resinas descritas, estas se pueden termofijar por medio de un monómero vinílico que actúa como agente enlazante o reticulante.

Estas resinas también entran en formulaciones de resinas poliéster y breas.

Las resinas fumáricas son más cristalinas que las resinas málicas, se termofijan más rápidamente y una vez curadas exhi-



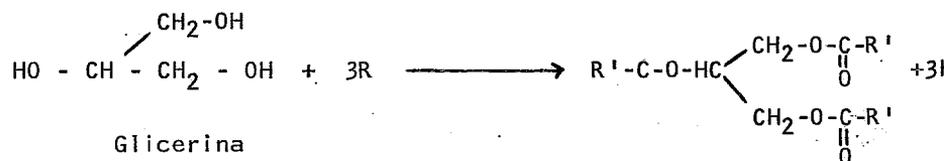
En cambio si la breá se hace reaccionar con compuestos tri-, tetra-, penta-, etc. hidricos se producen materiales resinosos que por sus propiedades son de gran valor en la industria. Cuando se tiene también una relación de dos moles de breá por una mol de un reactivo bifuncional se obtiene un material resinoso:



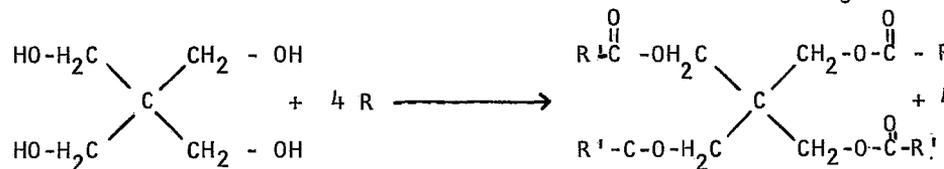
Etil Glicol



Dietil Glicol



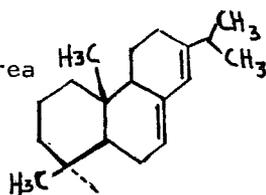
Glicerina



Penta eritritol

donde R = brea

y R' =



+Miera.- resina semilíquida (trementina) que fluye del terebinto y otros árboles (coníferos y terebintáceos).

Las breas esterificadas son usadas principalmente en la preparación de vehículos para prensas de perfección, prensas rotativas y el uso de tintas corrugadas. Es compatible con nitrocelulosa y en combinación con este material encuentra algún uso ó sólo en la formulación de tintas de rotograbado de color pálido y secado rápido. (10)

PRODUCCION INDUSTRIAL EN MEXICO

La demanda creciente de resinas poliéster ha hecho que las industrias fabricantes de estas resinas vayan en aumento en cuanto a su capacidad de producción. Los procesos para la fabricación de las resinas poliéster (incluyendose las fumaricas y maléicas) que se conocen en la actualidad y que se aplican industrialmente son:

- a).- por condensación de ácidos dicarboxílicos o anhídridos no saturados, ácidos dicarboxílicos saturados y dioles.
- b).- por copolimerización de epóxidos con anhídridos insaturados y saturados, catalizada por aminas terciarias o sales cuaternarias de amonio, sales de metales alcalinos o alcalino-térreos e hidróxidos.

Sin embargo después de diversas pruebas efectuadas en resinas curadas obtenidas por cada uno de los procesos antes dichos, se concluyó que las resinas que presentan las peores propiedades mecánicas son aquellas que tienen la insaturación predominantemente en el centro de la cadena, este tipo de resinas se obtienen principalmente por el proceso de copolimerización de epóxidos con anhídridos insaturados e insaturados. Por esta razón en la industria mexicana de estas resinas se opta por el proceso de condensación de una etapa, para la fabricación de las resinas poliéster de usos generales

y también para la elaboración de resinas fumáricas y maléicas. La descripción del proceso es el siguiente:

En un reactor vertical de acero inoxidable con camisa de vapor y agitador central con rompe-espuma construido de acero inoxidable, se agregan los glicoles y se purga durante diez minutos con gas inerte. Con el agitador trabajando se calienta hasta 85°C y se agregan los anhídridos (ya sea: maléico, ftálico ó ácido fumárico) y el solvente para reflujo (xileno). Este solvente ayuda a remover el agua de la reacción de condensación y sirve para controlar la temperatura de la reacción al nivel deseado.

El flujo de gas inerte se debe mantener durante todo el tiempo de reacción, ya que ésto ayuda a evitar la coloración de la resina y la polimerización reticulada a través del ácido insaturado.

Se incrementa rápidamente la temperatura a 150°C y de ésta hasta 220°C a una velocidad de 1°C por minuto. Se mantiene esta temperatura hasta alcanzar una viscosidad Gardner-Holdt de X-Z y un número ácido menor de 4 al diluir la resina al 70% de no volátiles con monómero de estireno saturado con hidroquinona.

La reacción de condensación es exotérmica y se requiere una estricta observación para mantenerla bajo control. El reflujo es mantenido por un condensador de reflujo, y el agua formada es recolectada en un tanque de condensados y medida

para seguir el curso de la reacción. Además de la cantidad de agua recuperada, el curso de la reacción es seguida por frecuentes tomas de muestras para determinación del número ácido y viscosidad. El reflujo se suspende al alcanzar un número ácido de 5 y todo el solvente, el agua y los constituyentes sin reaccionar son extraídos del reactor por el flujo de gas inerte.

Una vez terminada la resina, se enfría a 200°C y se agrega el inhibidor (hidroquinona); se continúa enfriando hasta 125°C y se bombea lentamente al tanque de dilución, el cual previamente ha sido cargado con la cantidad de monómero de estireno (30%). Esta operación de dilución es llevada a cabo con una agitación constante en el tanque. Una vez mezclada se procede a envasarla directamente a tambores o cualquier otro recipiente adecuado, haciéndola pasar a través de un filtro para darle más claridad y eliminar impurezas del producto. (12)

Este proceso se muestra en el diagrama No. 8

Producción de resinas alcídicás:

Los fabricantes de pinturas dependen bastante de la producción que se haga de resinas alcídicás o glictales ya que un 70% de la producción de estas es acaparada por los productos de pinturas, el otro 30% se utiliza en la industria de los barnices, adhesivos y vehículos de tintas flexográficas para imprenta.

PRODUCCION INDUSTRIAL DE RESINAS POLIESTER

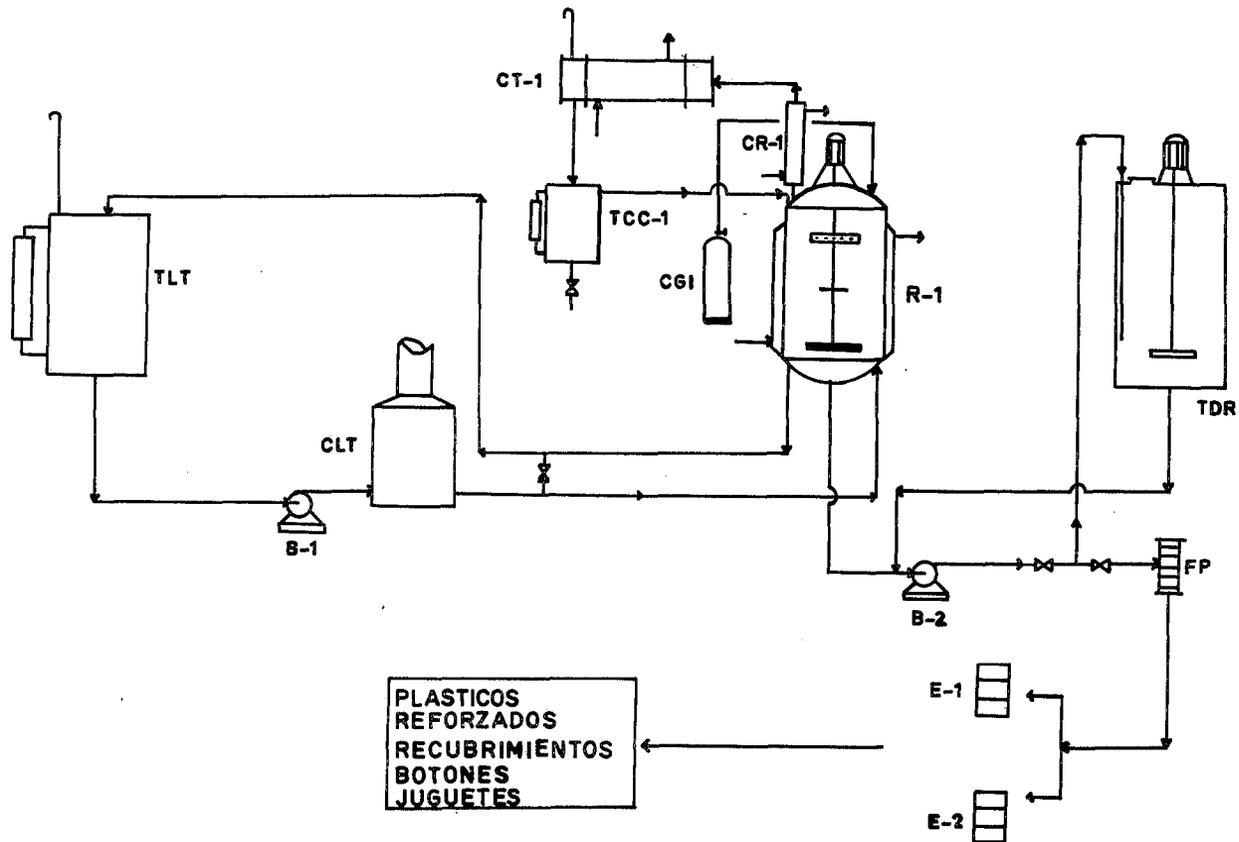


DIAGRAMA No. 8

DESCRIPCION DEL EQUIPO

R-1	Reactor de acero inoxidable con agitador central de hélice y rompe-espuma y camisa de vapor.
CR-1	Condensador de reflujo
CT-1	Condensador total
TCC-1	Tanque colector de condensados
CGI	Cilindro de gas inerte
B-1	} Bombas
B-2	
TLT	Tanque de líquido térmico
CLT	Calentador del líquido térmico
TDR	Tanque de dilución de la resina
FP	Filtro prensa
E-1	} Envases
E-2	

Las resinas alquidálicas pueden ser solubles en agua o en solventes orgánicos, de estas últimas analizaremos su proceso de producción por ser el más importante:

En un reactor provisto de camisa de vapor y agitador central de hélice se introducen glicerina y anhídrido ftálico. Se comienza a pasar vapor sobrecalentado y a presión a través de la camisa y se pone a funcionar el agitador, operándose a una temperatura de unos 100 °C, de modo que el agua que se libere en el proceso se arrastre por una corriente de gases de combustión que procede de un horno que quema diesel y un ventilador potente insufla dichos gases. Cuando el alquid fundido presenta la máxima viscosidad en las muestras que periódicamente se extraen del reactor a tiempos regulares hasta que la viscosidad no cambie y a lo cual indica que la condensación ha terminado y que es necesario agregar como plastificante un ácido graso y un acéite para que actúen como lubricantes internos, que permiten el libre deslizamiento de las cadenas longitudinales termoplásticas, ya que han reaccionado partes equimoleculares de glicerina y anhídrido ftálico y además para que el producto no resulte quebradizo, sino flexible y pueda además fluir al abrir la purga del reactor para llevarlo a un tanque de dilución con thinner y que está provisto de un condensador a reflujo debido a que como la resina esta caliente y fundida se evapora el solvente, que es necesario recircularlo condensado al interior del tanque. La solución en thinner se pasa a través de las lonas de un filtro prensa que retiene los grumos que pudiese contener. La solución límpida se lleva a un

tanque de mezclado provisto de agitador de hélices múltiples en donde se le incorporan los colorantes orgánicos, insolubles en el agua cuando la solución de resina se va a emplear como barniz; o bien las cargas de bentonita si se va a emplear como adhesivo, o sin colorantes cuando se va a utilizar como vehículo de tintas flexográficas para imprenta, ó también como barniz incoloro sobre superficies, ó como barniz de aislantes de alambres capilares enrollados en carretes para bobinas eléctricas de motores baratos.

En caso de querer obtener la resina en escamas sólidas y no en solución basta purgar el reactor sobre charolas de lámina de fierro galvanizado con zinc, en donde por enfriamiento en endurece la resina y después con cincel o martillo o bien con martilletes neumáticos romperla en trozos que se pasan a un molino de martillos para reducirlas a escamas. El diagrama del proceso es el No. 9.

Las escamas alquidálicas termoplásticas no pueden ser moldeadas por sobrecalentamiento debido a que tienden a perder por pirólisis ácido ftálico libre y en forma de vapor que corroe los ductos de las máquinas de moldeo ya que su temperatura de flujo esta muy cercana a su punto de descomposición.

Los vapores de ácido ftálico pueden también corroer aparte de los ductos por donde corre, las matrices de los moldes quedando el objeto moldeado con dobles ligaduras que desmerecen su brillo, su color y su resistencia física, mecánica, eléctrica y hasta química. (26)

PRODUCCION INDUSTRIAL DE RESINAS ALCIDICAS TERMOPLASTICAS EN SOLUCION DE THINNER

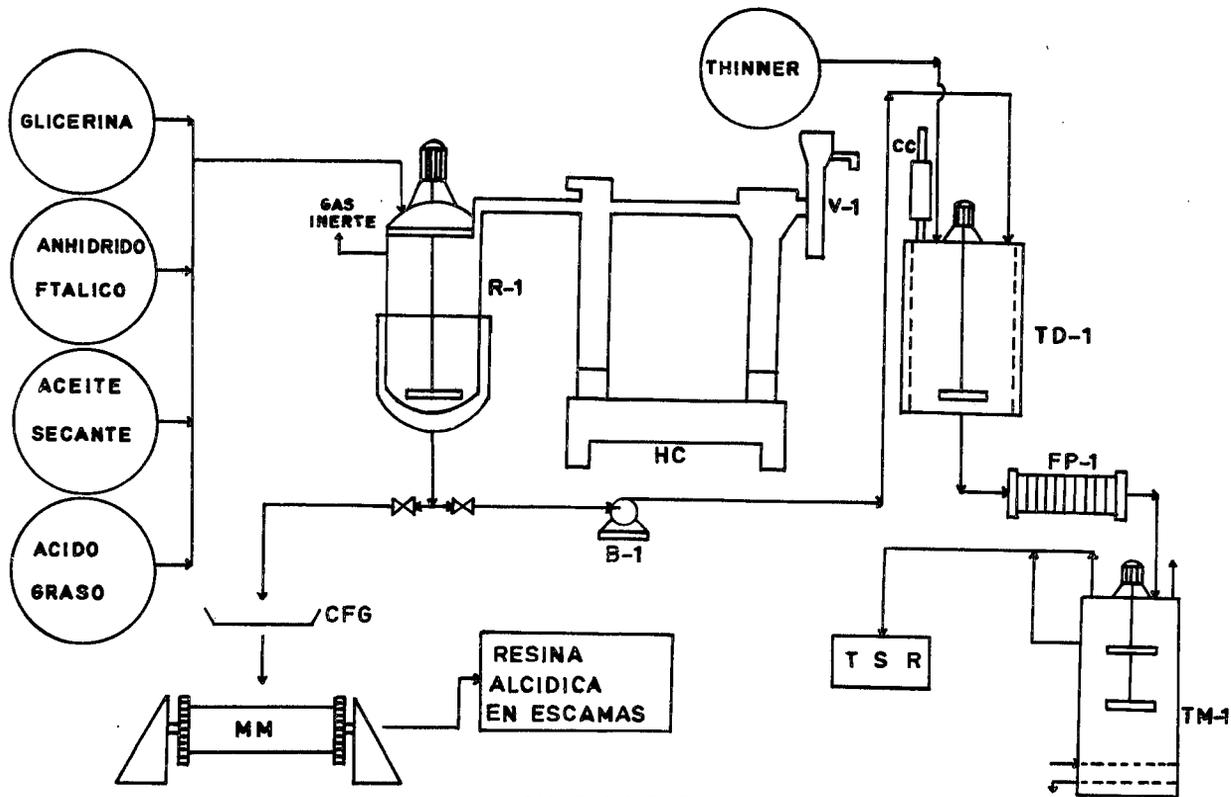


DIAGRAMA No. 9

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

- R-1 Reactor provisto de vapor y agitador central de hélice.
- HC Horno de combustión.
- V-1 Ventilador.
- CC Condensador de reflujo
- TD-1 Tanque de dilución con thinner, con agitador central.
- FP-1 Filtro prensa.
- Tm-1 Tanque de mezclado provisto de agitador central de hélices múltiples.
- B-1 Bomba
- TSR Tanque con la solución de resina
- CFG Charolas de fierro galvanizado.
- MM Molino de martillos

Producción Industrial de Breas Esterificadas:

La calidad de la breá que se producen en México es buena, sin llegar a ser de las mejores mundialmente, esto es debido al tratamiento de la miera antes de la destilación y a la destilación intermitente; con una destilación continua se obtienen breas de mejor calidad. La demanda de breas ya esterificadas va cada día mas en aumento y ésta es adecuadamente satisfecha ya que se tienen materias primas en grandes cantidades.

En México solo se emplean dos tipos de breas esterificadas cuyos nombres comerciales son el éster-gum y el éster-gum-hidrogenado, químicamente el éster-gum es el resultado de la reacción de la breá con la glicerina.

El éster-gum se hace de acuerdo a la siguiente fórmula y procedimiento:

	Partes por peso	
3 moles de breá	906	
1 mol de glicerina	92	
	998	
3 moles de agua	54	pérdida del 5.41%
	944	
1 mol de éster	944	

La fórmula teórica anterior muestra que cerca del 10% de glicerina es lo que se requiere, pero es habitual usar el 12% -

ASPECTO ECONOMICO

Resinas Poliéster:

Puede afirmarse que el mercado nacional de estas resinas fue adecuadamente satisfecho con la producción nacional en cuanto a las resinas de mayor demanda. Las importaciones que se registran corresponden a especialidades de bajo consumo individual. De acuerdo a investigaciones realizadas en el mercado se encontró que el consumo por usos es el siguiente:

plásticos reforzados	55%
lacas y barnices	18%
botones	15%
rellenadores	10%
decorativos	1%
vários	1%

Las áreas geográficas del consumo de resina poliéster se encuentran localizadas principalmente en el Distrito Federal y dos ciudades de provincia que son: Guadalajara y Monterrey, ya que en ellas se encuentra prácticamente todas las fábricas de: botones, plásticos reforzados, recubrimientos y resanadores. (9)

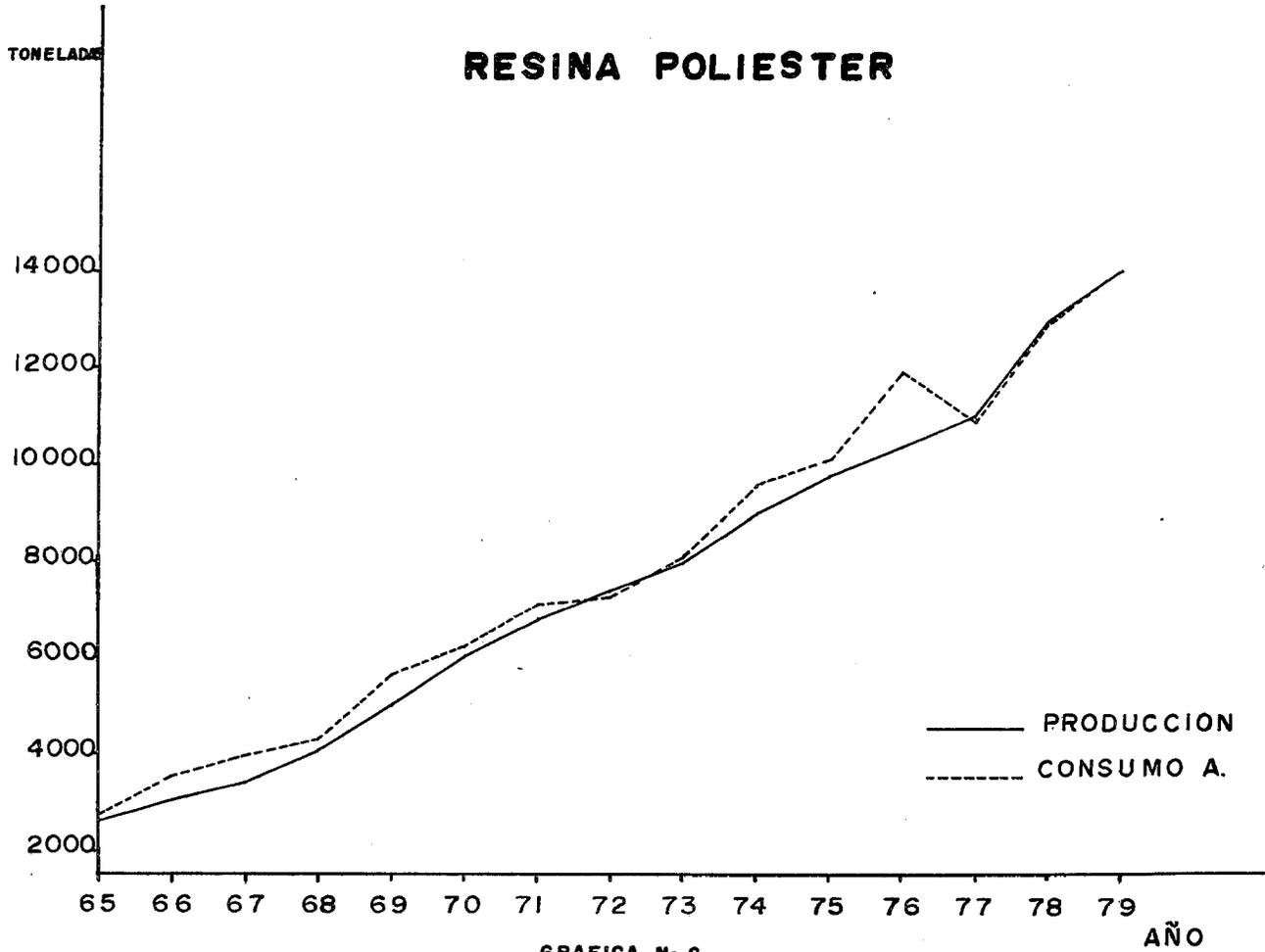
A continuación se muestran datos estadísticos sobre el desarrollo de las resinas poliéster desde el año de 1965:

en la práctica general. El proceso es como sigue:

En un reactor de acero inoxidable o de aluminio provisto de camisa de vapor y agitador central de hélice, se introducen 3 moles de brea, se calienta a una temperatura entre 246°C y 260°C con atmósfera de CO_2 ; entonces se agrega la glicerina con agitación constante y lentamente; cuando se ha agregado toda, se eleva la temperatura a 274°C - 288°C , el lote se retiene así hasta que se obtiene el número ácido requerido, una vez hecho esto se aplica un buen vacío, para quitar las trazas de agua y glicerina libre. Al final el lote se pasa a través de un filtro de alambre (coladera) dentro de un cunete o charola.

La principal consumidora de las breas esterificadas es la industria de la impresión. (23)

RESINA POLIESTER



GRAFICA No.6

185

AÑO	PRODUCCION (TONS.)	IMPORTACION (TONS.)	EXPORTACION (TONS.)	CONSUMO AP.
1965	2650	123	-----	2773
1966	3060	500	-----	3560
1967	3400	560	-----	3960
1968	4080	220	-----	4300
1969	5000	625	5.4	5619
1970	6000	198	4.0	6194
1971	6780	318	5.5	7092.5
1972	7380	133.5	10.3	7256.8
1973	7970	126	27.5	8068
1974	8975	628	47	9556
1975	9769	387	80	10066
1976	10350	1710.6	134.7	11925.9
1977	11000	31.0	132.	10899.
1978	12940	321.2	355	12906.2
1979	14000p	-----	-----	14000p

Fuente de información: Asociación Nacional de la Industria Química.

La interpretación de estos datos estadísticos se representa en la gráfica # 6.

El mercado de las resinas poliéster demuestra una consistencia bien definida en cuanto al incremento del consumo en los últimos 6 años (9% anual aproximadamente). Su participación relativa en el mercado de resinas sintéticas no es grande pero tampoco pequeña por ejemplo en el año de 1974 su participación fue de un 2.4%, en 1975 de 2.5%, en 1976 de 2.7% y en 1977 registró su participación mas baja con un 2.2%. (3) en 1978 fué de 2.3.

Debido a la crisis inflacionaria por la que atraviesa el país, así como por las recientes devaluaciones de la moneda nacional, es muy difícil predecir la tendencia de precios de las resinas poliéster, como la de cualquier otro producto químico, ya que en el último año se ha tenido un incremento de hasta un 15%. En la actualidad el precio de las resinas poliéster de usos generales fluctúa entre 25 y 30 pesos por kilogramo.

Principales productores en el país:

- Reichhold Química de México, S. A.
- Industrias Químicas Synres, S. A.
- Mexicana de Resinas, S. A.
- Industria Química Delgar, S. A.
- Poliresinas, S. A.
- Admex, S. A.
- Hooker, S. A.
- Compañía Industrial de Química, S. A.
- Pinturas Química Industrial Euzkadi, S. A.
- Resinas Sintéticas, S. A.

Resinas Alcídicas:

Las resinas alcídicas son las resinas sintéticas más importantes y de mayor uso en la industria de recubrimientos de superficie, es por esto que el 70% de la producción anual de éstas son utilizadas por los fabricantes de pinturas. Las resinas alcídicas son de entre todas las resinas poliéster la que mayor participación relativa en el mercado de las resinas sintéticas ha tenido, en 1974 participó en un 3.4%, en 1975 con un 3.8% que ha sido el más alto hasta el momento, en 1976 descendió a 3.7% y en 1977 estuvo en un 3.4%, y 1978 fue de 3.0%.

Las importaciones que se hicieron de estas resinas son ínfimas y corresponden a especialidades de bajo consumo individual, en cuanto a la exportación se puede considerar que es nula. Los datos estadísticos desde 1965 se pueden resumir en la siguiente tabla: (4)

AÑO	PRODUCCION (TONS.)	IMPORTACION (TONS.)	EXPORTACION (TONS.)	CONSUMO
1965	4300	20	-----	4320
1966	6080	26	-----	6106
1967	6870	47	-----	6917
1968	7557	408	1.8	7963.
1969	8500	163	-----	8663
1970	9100	299	3.8	9395.
1971	10000	323	2.2	10320.
1972	11500	478	2.4	11975.
1973	12200	451	3.	12648
1974	13328	315	0.2	13642.
1975	14160	125	-----	14285

AÑO	PRODUCCION (TONS.)	IMPORTACION (TONS.)	EXPORTACION (TONS.)	CONSUMO AP.
1976	16050	250	17.8	16282.2
1977	16370	358	7.5	16398.3
1978	17070	408.1	9.2	17469
1979	17500p	-----	-----	17500p

Fuente de información: Asociación Nacional de la Industria Química.

La representación de estos datos estadísticos se expone en la gráfica # 7.

Principales productores en el país:

Industria Química Delgar, S. A.

Industrias Químicas Synres, S. A.

Polímeros y Productos Químicos, S. A.

Poliresinas, S. A.

Resinas y Encolantes Bewold, S. A.

Industrias Resistol, S. A.

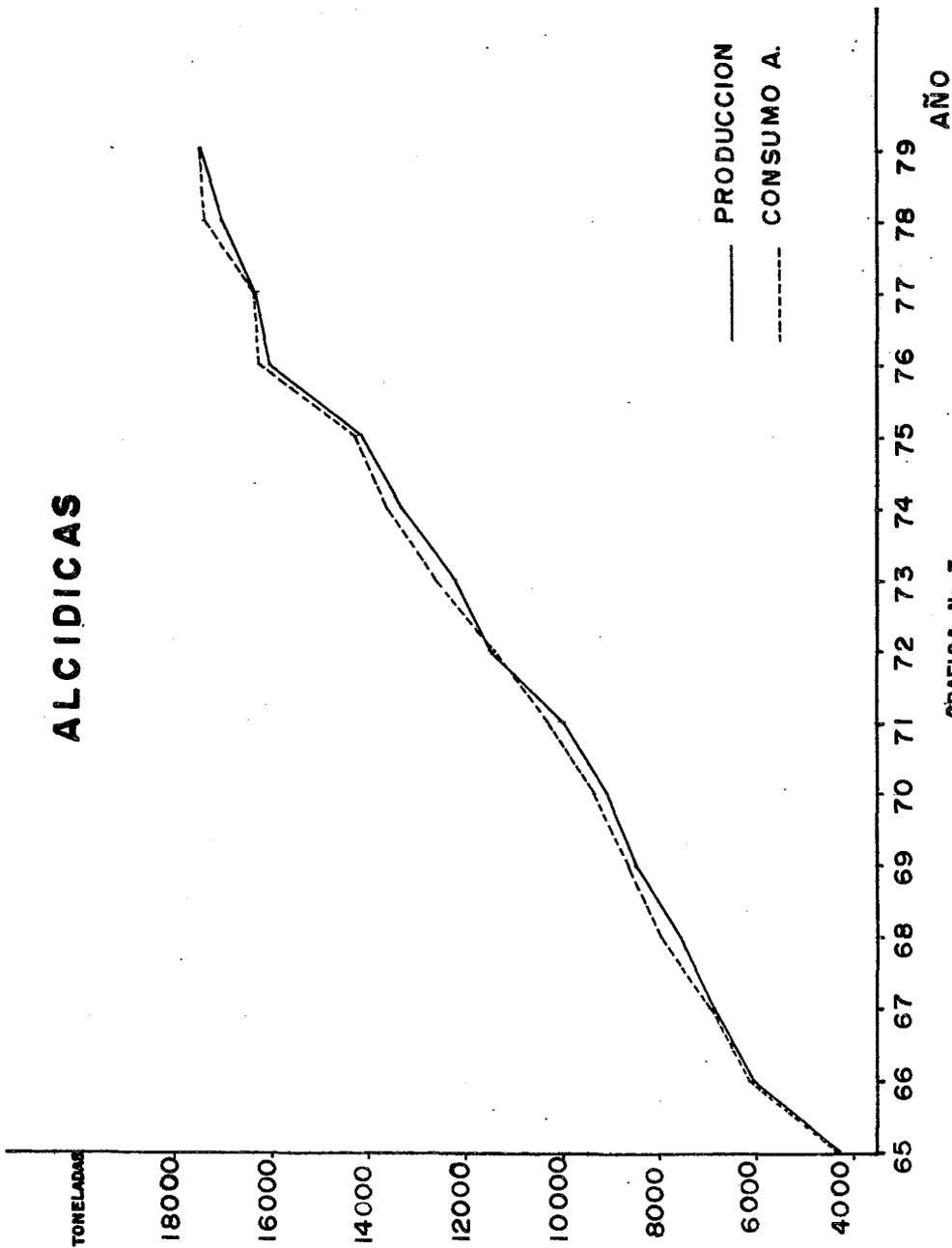
Resinas Sintéticas, S. A.

Industrias Químicas Formex, S. A.

Devoe de México, S. A.

ALCIDICAS

140



GRAFICA No. 7

Resinas maléicas:

Se estima que cerca del 70% de la producción reportada es cubierta por los fabricantes de pinturas y tintas, su principal consumidor. La producción satisface a la demanda aunque su crecimiento no es muy acelerado, no se importa pero lamentablemente tampoco se exporta. Entre los poliésteres es el tercero en participación relativa en el mercado de las resinas sintéticas, en el año de 1974 tuvo una participación de 0.7% en 1975 fué de 0.8% su más alta participación hasta el momento, en 1976 bajó a 0.6 y se mantuvo en 0.6 en 1977 y 1978 (3). Datos estadísticos desde 1965 se exponen en la siguiente tabla:

AÑO	PRODUCCION (TONS.)	IMPORTACION (TONS.)	EXPORTACION (TONS.)	CONSUMO AP.
1965	1800	-----	-----	1800
1966	2090	-----	-----	2090
1967	2340	-----	-----	2340
1968	2600	-----	-----	2600
1969	2812	-----	-----	2812
1970	2690	-----	-----	2690
1971	2890	-----	-----	2890
1972	3125	-----	-----	3125
1973	3379	-----	-----	3379
1974	3665	-----	-----	3665
1975	3985	-----	-----	3985
1976	3550	-----	-----	3550
1977	2800	-----	-----	2800

AÑO	PRODUCCION (TONS.)	IMPORTACION (TONS.)	EXPORTACION (TONS.)	CONSUMO AP.
1978	3100	-----	----	3100
1979	3500p	-----	----	3500p

Fuente de información: Asociación Nacional de la Industria Química.

Estos datos estadísticos se representan por la gráfica # 8.

Principales productores en el país:

Admex, S. A.

Industria Química Delgar, S. A.

Industrias Químicas Synres, S. A.

Resinas de México, S. A.

Resinas Sintéticas, S. A.

TONELADAS

MALEICAS

4000

3600

3200

2800

2400

2000

1600

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

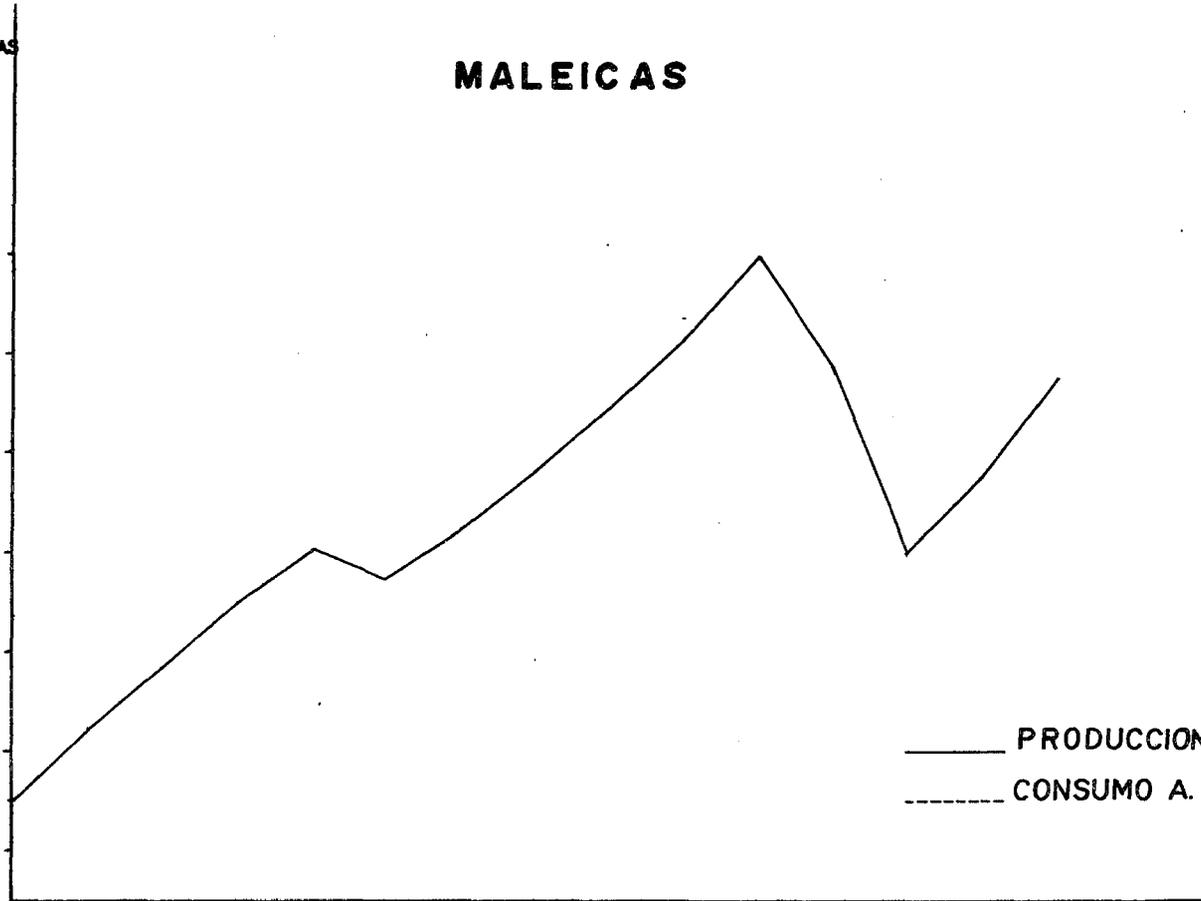
79

AÑO

—— PRODUCCION

- - - - CONSUMO A.

GRAFICA No. 8



AÑO	PRODUCCION (TONS.)	IMPORTACION (TONS.)	EXPORTACION (TONS.)	CONSUMO AP.
1975	250	-----	-----	250
1976	250	-----	-----	250
1977	350	-----	-----	350
1978	412	-----	-----	412
1979	400p	-----	-----	400p

Fuente de información: Asociación Nacional de la Industria Química.

La interpretación de estos datos estadísticos están expuestos en la gráfica # 9.

Principales productores en el país:

Admex, S. A.

Industrias Químicas Delgar, S. A.

Industrias Químicas Synres, S. A.

Reichold de México, S. A.

Resinas Sintéticas, S. A.

Resinas y Encolantes Bewold, S. A.

Resinas Fumáricas:

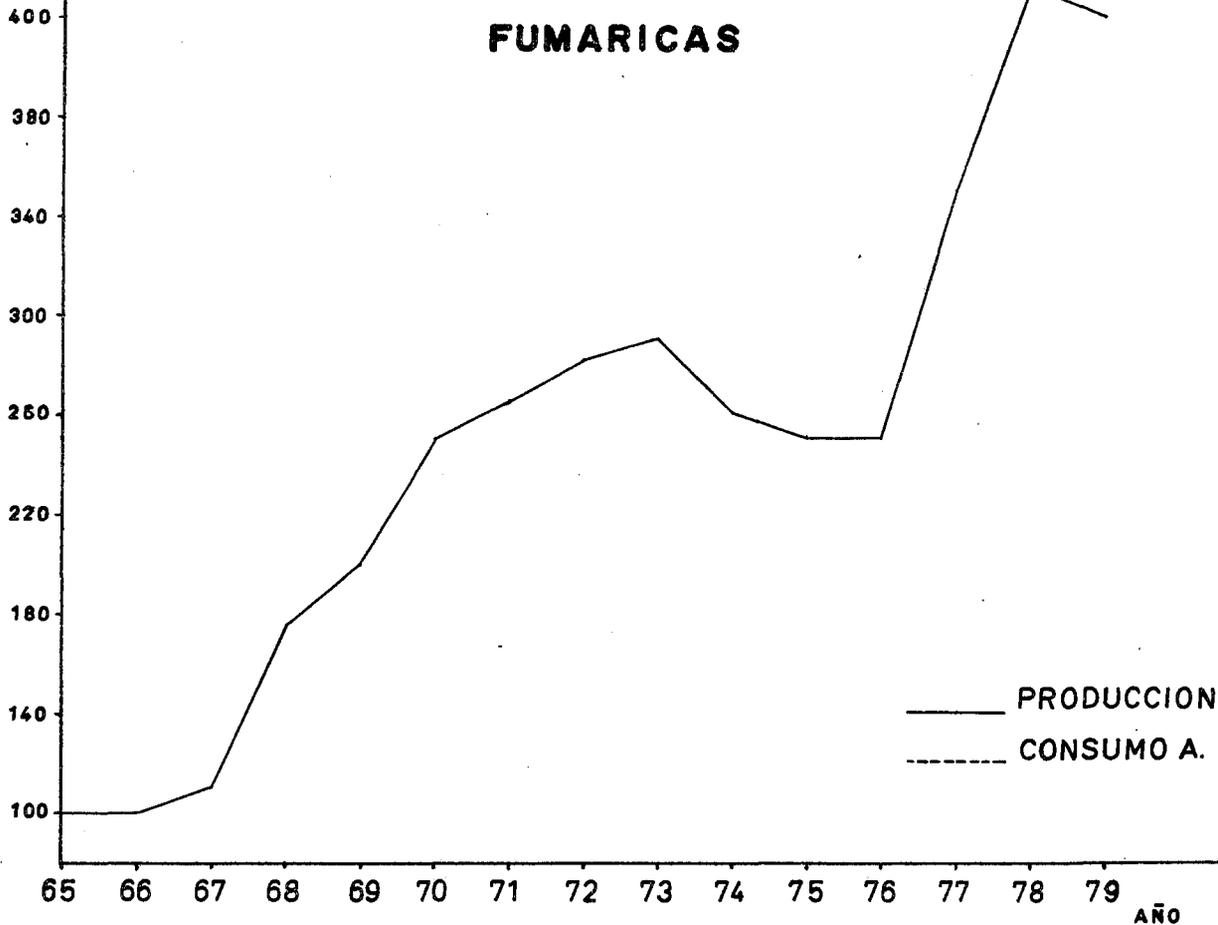
La escasa información al respecto hace pensar que la reducción manifestada en el consumo de estas resinas es debido a su sustitución por otras de nuevo desarrollo en el mercado de tintas, su principal consumidor, aparte de esto el precio de estas resinas es más elevado que otras (ejemplo: resinas maléicas) que las pueden sustituir. Sin embargo la demanda que es poca ha sido totalmente satisfecha, no se importa ni tampoco se exporta. Su participación relativa en el mercado de las resinas sintéticas es la más baja de todas. (3).

A continuación se exponen datos estadísticos desde 1965 resumidos en la siguiente tabla:

AÑO	PRODUCCION (TONS.)	IMPORTACION (TONS.)	EXPORTACION (TONS.)	CONSUMO AP.
1965	100	-----	-----	100
1966	100	-----	-----	100
1967	110	-----	-----	110
1968	175	-----	-----	175
1969	200	-----	-----	200
1970	250	-----	-----	250
1971	265	-----	-----	265
1972	282	-----	-----	282
1973	290	-----	-----	290
1974	260	-----	-----	260

TONELADAS

FUMARICAS



GRAFICA No. 9

Breas Esterificadas:

La producción de miera en México ya desde hace algunos años, satisface las necesidades del mercado interno, además de permitir exportar brea y aguarrás. Se estima que se producen 110,000 toneladas anuales, correspondiente al aprovechamiento que se realiza en los estados de: Michoacán, Jalisco, México, Guerrero, Oaxaca, San Luis Potosí, Puebla, Sinaloa, Nuevo León y Durango, de cuya producción el 65% corresponde al estado de Michoacán, que lo coloca como primer productor del país. De toda esta producción de brea una buena parte se destina para la fabricación de breas esterificadas. En cuanto a su participación relativa en el mercado de las resinas sintéticas es la cuarta entre los poliésteres superada ligeramente por las resinas maléicas, en 1974 tuvo una participación de un 0.7%, en 1975 se mantuvo en 0.7%, bajó ligeramente hasta un 4% en 1976, y en 1977 tuvo su participación más baja con un 0.3%. (3), y en 1978 fue nuevamente de 0.3%.

Las industrias que demandan este producto son: la chiclera, las lacas y tintas, la hulera y de adhesivos. (23) A continuación se presentan datos estadísticos acumulados desde 1965, que se resumen en la siguiente tabla: (3)

AÑO	PRODUCCION (TONS.)	IMPORTACION (TONS.)	EXPORTACION (TONS.)	CONSUMO AP.
1965	1500	-----	-----	1500
1966	1850	-----	-----	1850
1967	2127	-----	-----	2127

AÑO	PRODUCCION (TONS.)	IMPORTACION (TONS.)	EXPORTACION (TONS.)	CONSUMO AP.
1968	2200	-----	-----	2200
1969	2200	-----	-----	2200
1970	2300	-----	-----	2300
1971	2250	-----	-----	2250
1972	2560	-----	20	2540
1973	2713	-----	7.4	2705.6
1974	2856	-----	5.0	2851
1975	2606	-----	56	2550
1976	2160	24	205	1978
1977	1800	12	30.7	1781.3
1978	1500	2.5	107.3	1395.2
1979	1500p	-----	-----	1500p

Fuente de información: Asociación Nacional de la Industria Química.

Estos datos estadísticos se exponen en la gráfica # 10

Como se puede apreciar es en el año de 1972 cuando se empieza a exportar breas esterificadas, siendo la importación casi nula.

Principales productores en México:

Devoe de México, S. A.

Industria Química Delgar, S. A.

Industrias Químicas Synres, S. A.

TONELADAS

BREAS ESTERIFICADAS

3000

2500

2000

1500

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

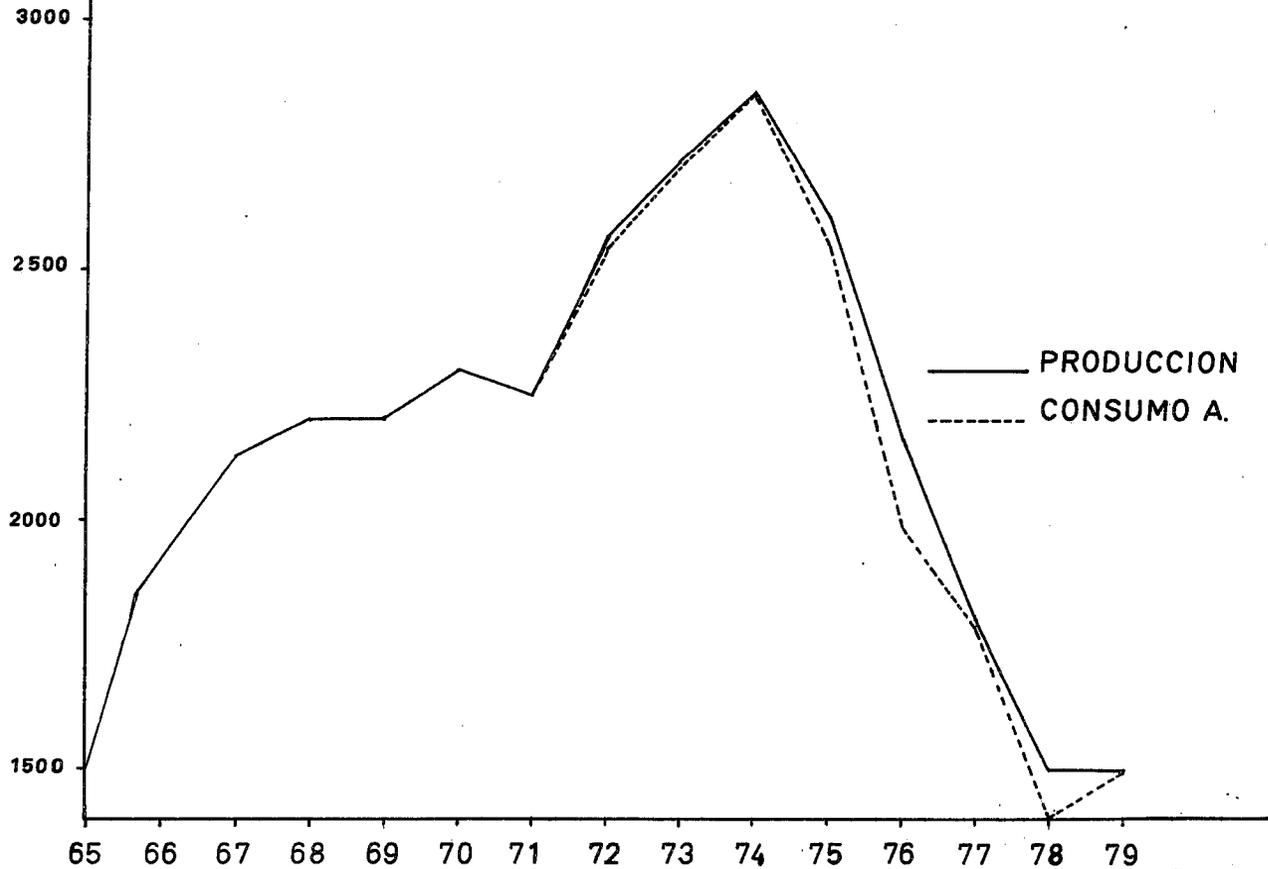
77

78

79

AÑO

— PRODUCCION
- - - CONSUMO A.



GRAFICA No.10

Reichhold Química de México, S. A.

Resinas Sintéticas, S. A.

Resinas y Encolantes Bewold, S. A.

Resinas de México, S. A.

Admex, S. A.

POLIESTIRENO

temperatura ambiente.

El polímero de estireno es la base de una variedad casi ilimitada de colores con efectos transparentes, translúcidos, u opacos que se puede adquirir en la actualidad. La mayor parte de esta resina actualmente se moldea por extrucción e inyección.

Ventajas: bajo peso molecular; baja densidad; resistencia a los ácidos y a los álcalis; excelentes propiedades de aislantes eléctricos; buena resistencia al impacto y a la tensión; **NO** lo atacan los alcoholes bajos, las grasas y acéites ya sea vegetales o animales; gran estabilidad dimensional; conserva la resistencia mecánica.

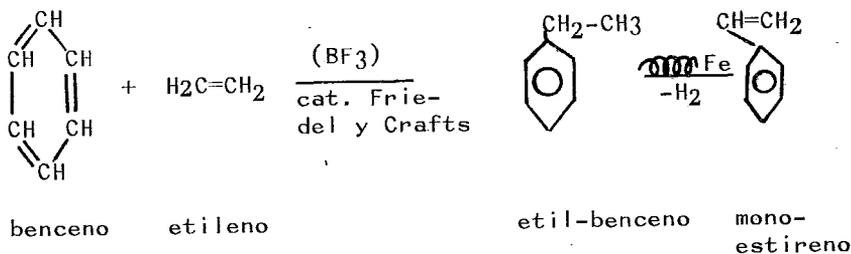
Desventajas: ligero cambio dimensional con el tiempo que lo hace sensible al agrietamiento, debido al proceso de repolimerización interna que hace más largas las cadenas, lo que ocasiona tensiones intramoleculares en el artículo moldeado, apareciendo fisuras en el mismo; no sirve para exteriores ya que el intemperismo lo agrieta; bajo punto de reblandecimiento; tendencia a rayarse con el polvo, debido a su mediana dureza; relativamente poca estabilidad a la luz solar que lo tiñe de amarillento para después agrietarse; muestra una ligera decoloración en presencia de ácidos oxidantes.

Usos: páneles instrumentales en aeronáutica; recipientes para ácidos y bases; gabinetes de radio y televisión portátiles; artículos de tocador; para producir instrumentos musi-

GENERALIDADES.

En la segunda mitad del siglo pasado se aisló el monómero de estireno por vía carboquímica a partir de una fracción de alquitrán de hulla, pero tanto éste como su polímero permanecieron como curiosidades de laboratorio hasta que en la primera mitad de este siglo el equipo de investigadores de la Dow Chemical Co. sintetizó el monómero por vía petroquímica, haciendo industrializable así la obtención de cantidades masivas del polímero.

La reacción de obtención del monómero de estireno es la siguiente:



El producto así formado se recibe en un lecho de catalizador inhibiente del tipo de los polifenoles o sea; hidroquinona, resorcinol, pirocatequina, terbutil-catecol, etc.; cuyos cristales son solubles en los monómeros líquidos y su función como inhibidores es evitar que el monómero polimerice espontáneamente mediante espesamiento progresivo que va incrementando su viscosidad hasta que solidifican tomando la forma del recipiente que lo contiene, debido a la acción del oxígeno del aire, de la luz difusa o directa y de la

cales (aprovechando su excelente propiedad sonora con gran capacidad de reverberación); en lacas para metal y en los-esmaltes de color claro. (26)

PRODUCCION EN MEXICO DE POLIESTIRENO

Existe en México una gran variedad de productos en los cuales interviene el poliestireno, se pueden citar: el ABS - (acrilo-nitrilo-butadieno-estireno), el SAN (acrilonitrilo-estireno), estos dos son hules sintéticos, además tenemos - los poliestirenos de alto impacto, poliestirenos expandibles y poliestirenos de uso general.

Explicaremos el proceso de polimerización del estireno para obtener poliestireno expandible, que es semejante a la polimerización común para la obtención del poliestireno - normal. La diferencia entre uno y otro proceso estriba, en que para el poliestireno expandible, hay que agregar el hidrocarburo que servirá de agente de expansión, momentos antes de que termine la polimerización aumentando la presión del reactor hasta unas 6 a 8 atmósferas, haciendo que el - hidrocarburo quede fijo en las partículas al completarse la polimerización. (24)

DESCRIPCION DEL PROCESO.

En un reactor se introducen: benceno que lleve en solución el catalizador BF_3 (trifloruro de boro) y etileno llevado a presión; estando provisto el reactor de un agitador central de hélices múltiples que garanticen la mezcla íntima entre el benceno y el etileno licuado. Cuando se ha producido la mezcla de: mono, di, tri, tetra, penta y hexaetil ben

Si el proceso es continuo el monoestireno pasa a la fase de polimerización, en este caso será en emulsión.

El monoestireno se introduce en un reactor en donde se emulsiona en el seno de agua que contiene un agente tensoactivo del tipo de los jabones o detergentes sintéticos y que lleva en solución el catalizador persulfato de potasio; de modo que al agitar y calentar hasta los 80 °C, se producen los radicales libres que se van eslabonando hasta que el polímero en emulsión produzca la máxima viscosidad en la misma, suspendiéndose la agitación y el calentamiento, cesando la entrada de vapor a través de la camisa del reactor y drenando hasta un separador al vacío, donde escapa el exceso de monómero que no ha polimerizado; para después coagular la emulsión con ácido muriático comercial y el cuajo que se obtiene se lleva a un filtro rotatorio, quedando retenido el polímero en la lona del mismo donde se enjuaga con agua y una cuchilla recoge los granos húmedos que se secan en las charolas cuando la producción es pequeña o bien con aire a contracorriente cuando la producción es grande de donde salen aglomeradas las partículas de poliestireno que se empaquetan para intervenir en formulaciones propias para moldear termoplásticos. (26)

El diagrama No. 10, nos muestra la producción industrial de poliestireno por el proceso de emulsión.

cenos, es entonces que se drena el reactor hacia una columna de destilación primaria con el fin de separar en los platos superiores el exceso de benceno que no ha reaccionado y que ha quedado en los platos superiores de la columna y en los intermedios e inferiores polietilbenceno. El exceso de benceno se recircula al reactor, en cambio la mezcla de polietilbencenos se lleva a otra torre pero de destilación fraccionada de múltiples platos de modo que el mono etil benceno que tiene la más alta tensión de vapor o sea el más bajo punto de ebullición se condensa en los platos superiores en los intermedios e inferiores quedan los restantes de etil benceno. En fase de vapor se pasa el mono etil benceno al través de espirales de fierro que se encuentran dentro de un horno para expulsarles el aire interior ya que como se van a calentar hasta el rojo sombra, por medio de combustión de diesel y al eliminarse el hidrógeno hay el peligro de formación de mezcla detonante, si se encuentra oxígeno del aire dentro de las espirales calentadas.

El vapor de monoestireno que sale del horno junto con el hidrógeno se pasa a otra columna de destilación primaria en donde los vapores del monómero al tener una mayor tensión de vapor y punto de ebullición menor, queda condensado en los platos superiores y en los inferiores restos del monoetil benceno que no se ha deshidrogenado y que se recircula al horno que contiene las espirales.

El monómero de estireno así obtenido se recibe en un lecho de catalizador inhibiente para su almacenamiento.

PRODUCCION INDUSTRIAL DE POLIESTIRENO POR EL PROCESO EN EMULSION

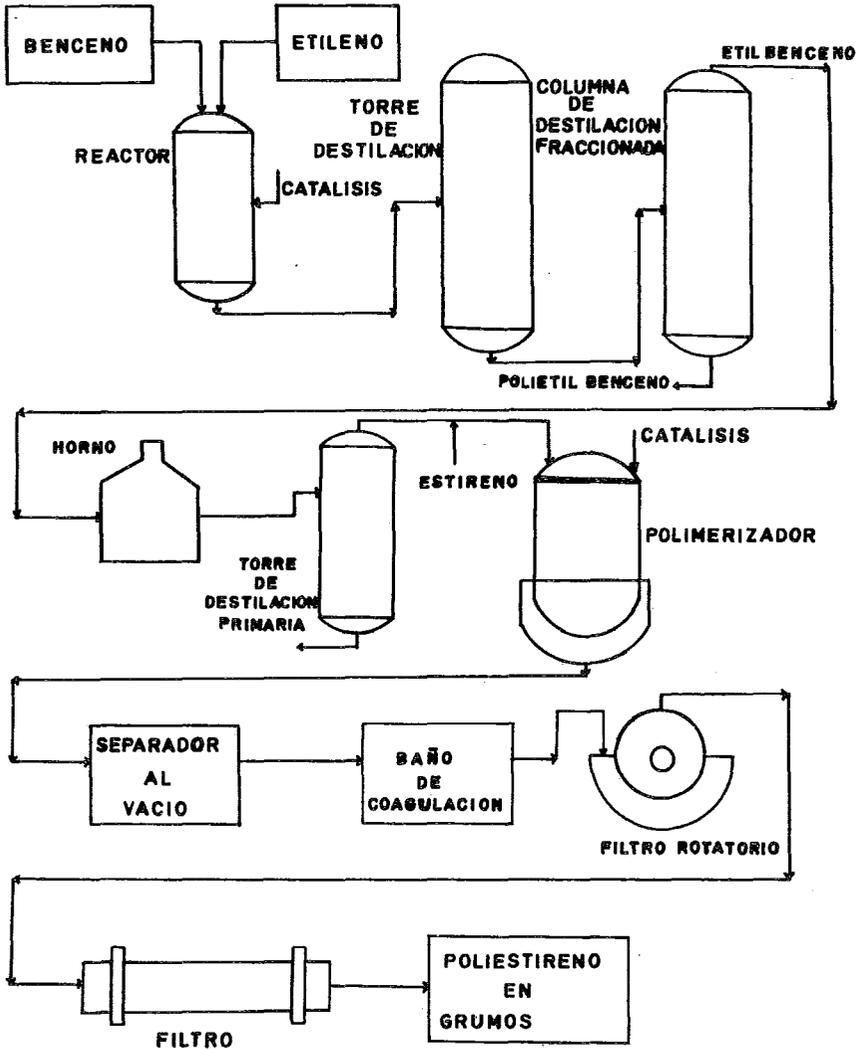


DIAGRAMA No.10

ASPECTO ECONOMICO

La resina de poliestireno se ha mantenido dentro de los 5 primeros plásticos de mayor demanda en el mercado nacional, su participación relativa en el mercado es de un 9.7% del total de resinas producidas en México. (3)

Actualmente existe en nuestro país una planta de monómero de estireno, situada en la refinería de Ciudad Madero, Tamaulipas. La cual es operada por PEMEX desde el año de 1967, con una capacidad instalada de 30 000 toneladas por año.

Actualmente compran el monómero de estireno para producir - el poliestireno, 28 copañías diferentes, entre las principales tenemos a: Adhesivos Resistol, S. A., Productos de Estireno, S. A., Hules Mexicanos, S. A., Nacional de Resinas, S. A., Negromex, S. A.. (17)

A continuación mostramos datos estadísticos relacionados con la producción de resinas de poliestireno en el país.

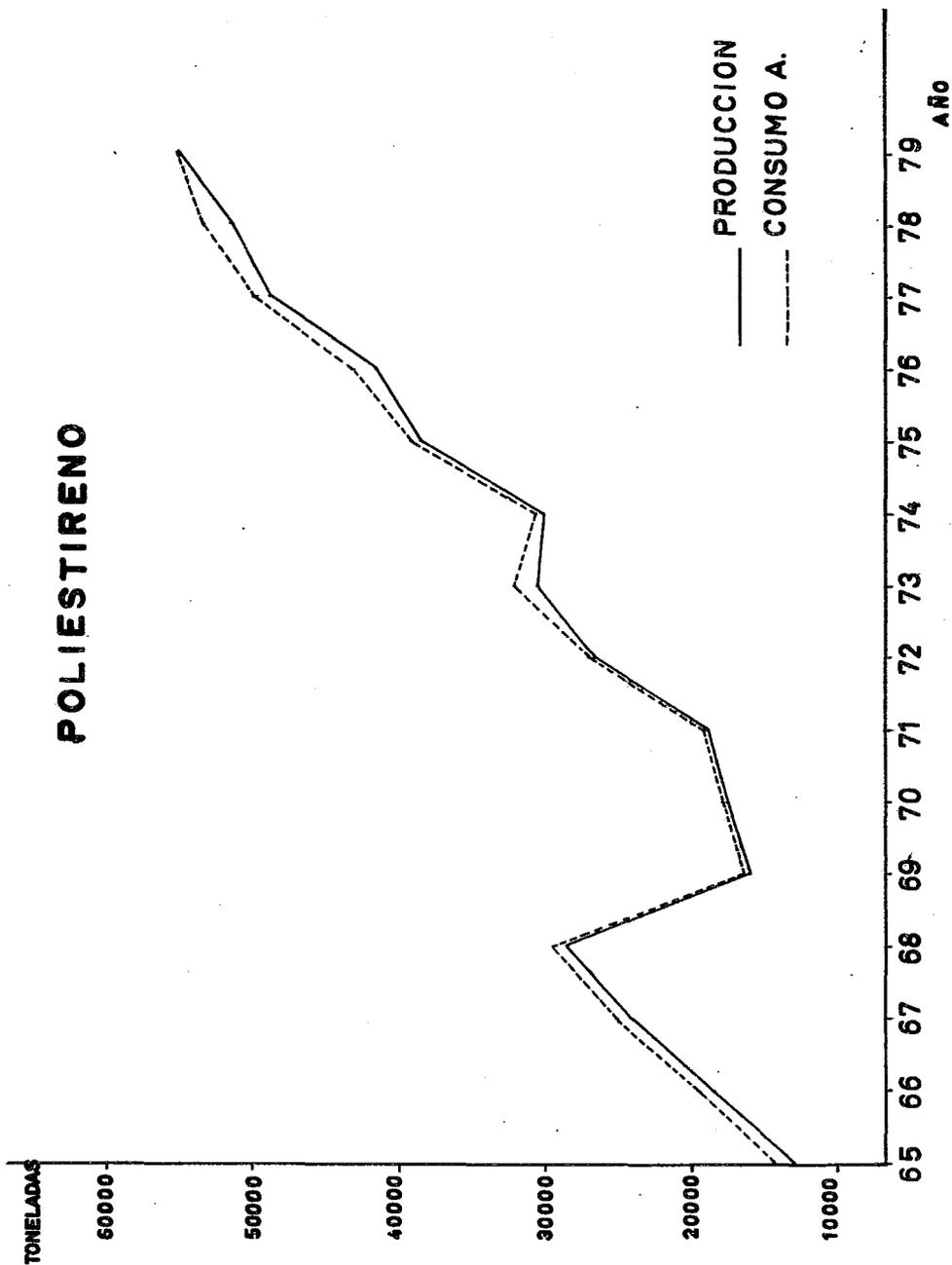
AÑO	PRODUCCION (TONS./AÑO)	IMPORTACION (TONS./AÑO)	EXPORTACION (TONS./AÑO)	CONSUMO AP. (TONS./AÑO)
1965	13000	1300	-----	14300
1966	18600	1000	-----	19600
1967	24000	1140	-----	25140
1968	28513	1090	-----	29603
1969	16000	363	16	16347
1970	17500	254	5	17749

AÑO	PRODUCCION (TONS./AÑO)	IMPORTACION (TONS./AÑO)	EXPORTACION (TONS./AÑO)	CONSUMO AP. (TONS./AÑO)
1971	18900	253	28	19125
1972	26500	501	67	26934
1973	30400	1778	48.5	32129.5
1974	30001	746	87	30660
1975	38420	880	117	39191
1976	41575	1528.2	36	43067.2
1977	48749	1082	-----	49831
1978	51402	2258	300	53360
1979	55000p	-----	-----	55000p

Fuente de información: Asociación Nacional de la Industria Química.

La gráfica # 11 nos muestra objetivamente el desarrollo de esta resina.

POLIESTIRENO



GRAFICA No. 11

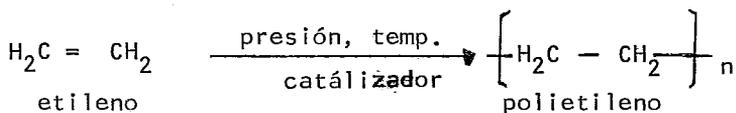
POLIETILENO

Generalidades:

El polietileno es el producto plástico de mayor producción y mayor consumo mundial, por su versatilidad, su bajo costo y alta constante dieléctrica, tiene amplias variaciones en sus propiedades físicas y en una extensión menor en las químicas. (19)

El polietileno ha tenido una espectacular manera de desarrollo. Desde el principio de las investigaciones exploratorias por los químicos ingleses en 1933-35 (8 gr. de polímero fueron finalmente producidos en diciembre de 1935) y la producción limitada durante la segunda guerra mundial solo para trabajos de especialidades electrónicas, la producción se ha venido incrementando tan rápidamente en el mundo que, entre todos los plásticos ocupa el primer lugar actualmente. (20)

La patente petroquímica parte del etileno, que escapa de los pozos petroleros y de algunas fases del fraccionamiento del crudo, bajo condiciones drásticas de presión, temperatura y empleo de un catalizador



Debido a que hay una contracción muy grande de volumen, desde el etileno que es un gas, hasta su polímero que es un sólido compacto, es que se necesitan tan drásticas condiciones.

de temperatura, catálisis y principalmente presión. (26) Se han invertido una gran cantidad de tiempo, dinero y esfuerzo en la elaboración del polietileno con las cualidades requeridas para un uso específico, y puede decirse que el método de polimerización del etileno es el factor más importante. Existen dos procesos industriales:

- a) Procesos de alta presión que operan entre 1000 y 3500 atm. (17000 y 60000 psi.) a temperaturas arriba de 350 °C el polietileno obtenido tiene densidades entre 0.91 a 0.935 gr./c.c. y su grado de cristalinidad es relativamente bajo. (9) -- El proceso de alta presión, el cual cronológicamente fué primero, ya que en 1933, un grupo de químicos de la compañía británica: Imperial Chemical Industries (ICI), usando un nuevo equipo de laboratorio de alta presión diseñado por el profesor A. Michels de la Universidad de Amsterdam, quería observar el efecto de las altas presiones sobre la materia ya que este equipo podía producir una presión de 3000 atm. (21). Como se ve esta investigación, cuando comenzó, no estaba ni remotamente conectada con la polimerización, ó aún con el comportamiento del etileno sino como se dijo anteriormente estaba encaminada en observar los efectos de la presión en las propiedades físicas de la materia y los posibles efectos químicos de la alta presión. El experimento particular que llevó a la formación del polímero fué di-

señado para combinar primeramente benzaldehido con etileno, aplicando una presión de 1400 atm. a 170°C. Sin embargo, cuando el autoclave se abrió, se encontró que el benzaldehido permanecía inalterado y que un sólido blanco de apariencia parafinosa, cubría el interior del recipiente como una película delgada, ésta se encontró que era un polímero de etileno mas que de benzaldehido.

Debido a que los experimentos posteriores con etileno puro, llevaban a explosiones, se abandonó el trabajo. (11) Fué hasta el año de 1936 cuando se logró el éxito, despues de muchas fallas, 8 gr. de polietileno se produjeron en un autoclave de 80 cc, a causa de una casi maravillosa combinación de eventos, una pequeña fuga en el autoclave, causó una caída de presión suficiente para permitir la polimerización del etileno a 180 °C y descubrir así uno de los plásticos más importantes en el mundo. Así la construcción de la primera planta productora de polietileno por el proceso de alta presión comenzó a principios de 1939 en Inglaterra. (21)

- b) Procesos a baja presión que operan entre 30 y 90 atm. (500 y 1500 psi.) y temperaturas entre 200 y 300°C. En los cuales se obtienen productos con densidades más altas que van desde los 0.93 hasta los 0.95 gr/cc. y se obtiene una cristalinidad mayor al 85%. (9)

ta su uso.

Los usos del polietileno incluyen: recipientes, juguetes, botellas, recubrimientos para cables, para metales, papeles, etc., ya sea en forma de películas, de láminas o tubos. Como materiales de empaque tanto en forma espumada, como compactos, esto por ser el plástico más barato, también en el recubrimiento de equipo químico para preservarlo de la corrosión y de la adherencia de los materiales, así como artículos moldeados muy variables y para usos muy específicos. Debido a que cuando se emplean como aislantes eléctricos de cables, que es su uso más generalizado (para esto se le agrega negro de humo u otra carga), solo para conductores de circuitos impresos por los que circulan corrientes eléctricas de muy bajo amperaje, ya que de lo contrario al sobrecalentarse el alambre debido a una intensidad alta de corriente, funde el polietileno y al gotear deja al descubierto los conductores sobreviniendo cortos circuitos que inflaman el producto fundido, aumentandose el pelibro de que se propagen grandes incendios.

El polietileno como se sabe pertenece a la familia de los plásticos poliolefínicos y es dentro de ésta el plástico más barato. (9, 26)

Casualmente fueron dos los procesos que separada e independientemente se desarrollaron alrededor del año de 1953 para la obtención del polietileno a bajas presiones. Karl Ziegler en Alemania descubrió un catalizador que eliminaba la necesidad de usar presiones elevadas. Concurrentemente Al Clark, J.P. Hogan y R.L. Banks de la Phillips Petroleum descubrieron que las sales de cromo depositadas sobre un catalizador convencional para el craking y oxidados con aire a altas temperaturas producían óxido de cromo hexavalente y este óxido polimerizaba etileno con alto peso molecular y bajas presiones obteniéndose así polietilenos de altas densidades.

(21)

Las densidades del polietileno obtenido ya sea por el proceso de alta o baja presión tienen un efecto significativo en todas sus propiedades físicas. En general con el incremento de la densidad se obtiene un incremento en la resistencia a la tensión, la rigidez, dureza y resistencia al calor. Por otra parte la elongación (anterior a la ruptura) disminuye y conforme aumenta la densidad, lo mismo ocurre con la permeabilidad a los gases y a la humedad; pero ambos polietilenos de alta y baja densidad poseen la misma temperatura de reblandecimiento y también presentan los dos alta combustibilidad lo cual limi

xima viscosidad, detectada mediante un indicador externo, significa que se ha logrado ya una solución saturada. La mezcla de reacción se descarga a un decantador donde es separada el agua de la mezcla del polímero, el etileno - en exceso y el solvente, esta mezcla pasa a un separador (tanque descompresor, que opera entre 1000 y 7500 psi.), en este se separan el polímero y el solvente del etileno que a esas presiones escapa en forma de gas hacia un enfriador (que opera entre 20 y 150 °C) donde se separan - las impurezas (ceras, aceites) y es recirculado hacia - la línea de etileno a alta presión, mientras que el polímero es llevado a otro separador (tanque de descompresión) que opera a menos de 100 psi. donde en forma gaseosa se - desprende etileno a baja presión y que lleva como impureza el solvente (así como también trazas de ceras y aceites), este etileno es conducido a un segundo enfriador - donde se le separan las impurezas y se recircula a la línea de polietileno a baja presión.

El polímero obtenido sin impurezas se haya fundido por lo que se lleva a charolas para que solidifique por enfriamiento y después se corte en trozos y se muele al tamaño de gránulos o polvo para moldeo.(21)

Estos polietilenos tienen densidades entre 0.91 y 0.935 - gr./c.c. y pueden ser procesados mediante todas las técnicas de procesamiento de materiales plásticos; por extrusión - para obtener películas, láminas, tubos, recubrimientos de

PRODUCCION INDUSTRIAL EN MEXICOPolietileno de baja densidad

El polietileno B.D. producido en su totalidad por Petr6leos Mexicanos es el pl6stico de mayor participaci6n en el mercado de las resinas sint6ticas. La producci6n de este producto comenz6 el a6o de 1966 en la planta de PEMEX, en Reynosa, Tamps. con una capacidad nominal de 29000 toneladas anuales, debido a la demanda que hay de este pl6stico, se inaugura en el a6o de 1971 la segunda planta de polietileno B.D. en Poza Rica, Ver., con una capacidad nominal de 70000 toneladas anuales, con estas dos plantas se satisfacen los requerimientos del mercado nacional actual (importandose solo una peque6a cantidad) (20).

El proceso de producci6n en forma generalizada es el siguiente:

El etileno en forma gaseosa y a baja presi6n es llevado hasta un sistema de compresi6n (15000-50000 psi.) para licuarlo y poder introducirlo a un reactor de paredes gruesas provisto de camisa de vapor y agitador central de aspas alternadas, donde tambi6n se adicionan el solvente (benceno) el catalizador iniciador de la reacci6n (per6xido de laurilo o cumeno) y agua; se hace pasar vapor al trav6s de la camisa manteniendo una temperatura constante de alrededor de 150-300 °C, se hace funcionar el agitador central y cuando se alcanza la m6-

PRODUCCION INDUSTRIAL DE POLIETILENO B. D.

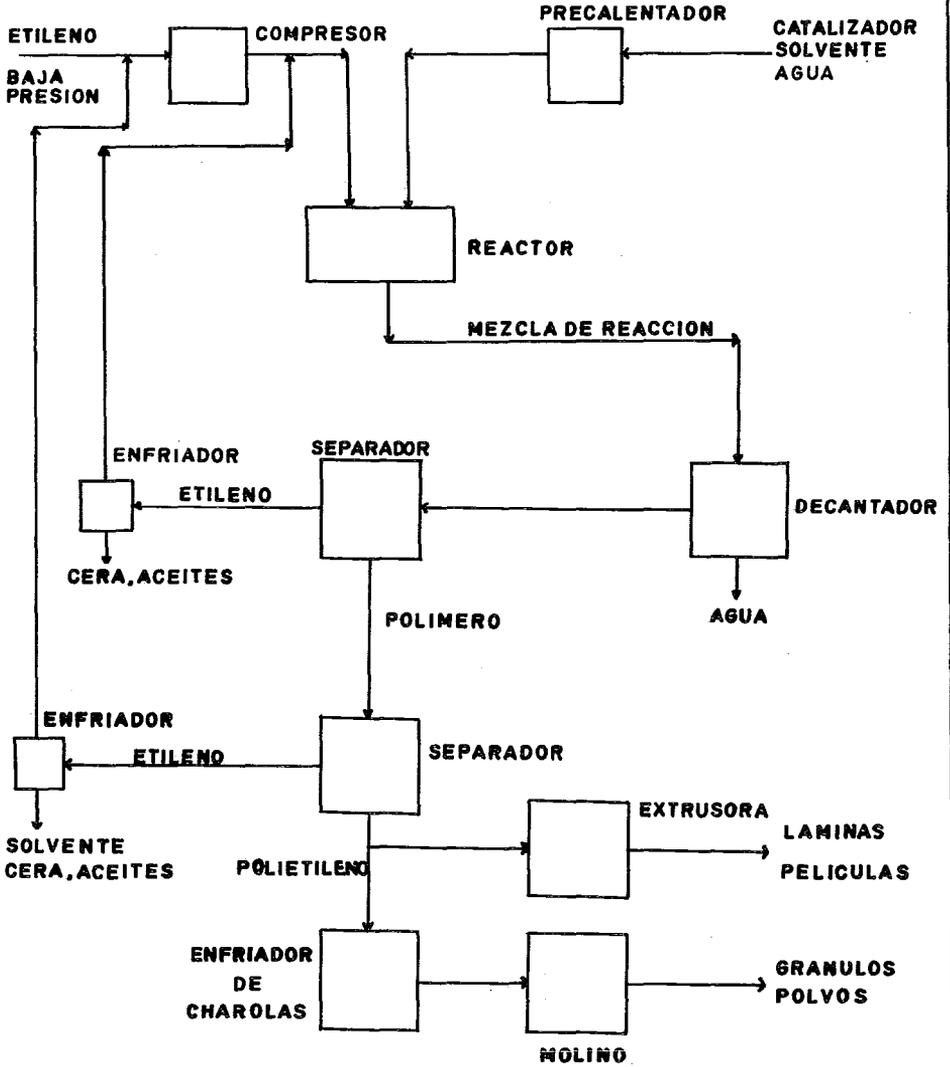


DIAGRAMA No.11

PROCESO INDUSTRIAL PARA LA OBTENCION DE POLIETILENO A. D.

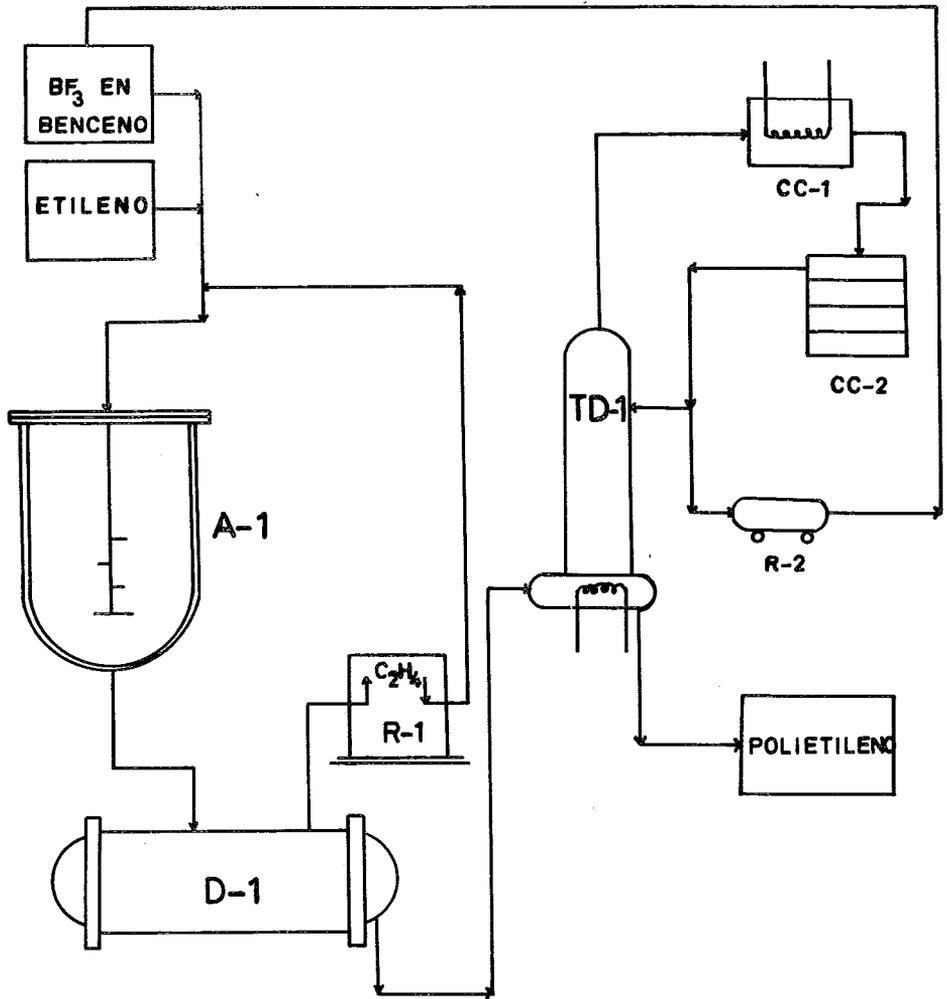


DIAGRAMA No. 12

al reactor una presión entre 500 y 1500 psi. mediante compresoras en serie, se hace pasar vapor al través de la camisa y se pone a funcionar el agitador central. Cuando se alcanza la máxima viscosidad, detectada exteriormente, quiere decir que se ha logrado ya una solución saturada del polímero en el benceno a esa presión, inmediatamente se descarga el reactor a un tanque flash o descompresor casi instantaneo en donde queda liberado el exceso de etileno que no ha polimerizado para recobrase en un recuperador de etileno y recircularlo al reactor; en tanto que la microsuspensión solución de polietileno en el benceno pasa del tanque flash a una torre de destilación primaria de pocos platos en cuyos inferiores queda el plietileno fundido, al mismo tiempo en los platos superiores el benceno se recupera totalmente mediante un sistema de reflujo parcial en la columna mediante un cambiador de calor donde se enfría recobrandose en un tanque recuperador para recircularlo al reactor. El polietileno fundido se enfría en charolas para que solidifique y después se corta en trozos y se muele al tamaño de gránulos o polvos moldeables que van del translúcido al opaco. (26)

El diagrama de flujo es el No. 12.

El polietileno obtenido tiene densidades entre 0.93 y 0.95 gr./cc. y puede ser procesado mediante la extrusión, el moldeado por inyección, el moldeado por soplado, formado al vacío, en forma de láminas y por las técnicas de procesado de pol-

papel, etc.; moldeo por inyección, moldeo por soplado; moldeo por compresión y calandreado. Para uso continuo en exteriores, el polietileno B.D. debe componerse con negro de humo para una máxima duración. (10, 26).

El diagrama No. 11, nos muestra el proceso de obtención del polietileno B.D.

Polietileno de alta densidad

La producción en México de polietileno A.D. es muy reciente, ya que la primera planta productora de este plástico empezó su construcción en el año de 1976 en Poza Rica, Ver. y fué - hasta diciembre de 1978 que se puso en operación con una capacidad nominal de 100000 toneladas anuales, con esta planta PEMEX elimina totalmente las importaciones de polietileno de alta densidad que requiere el mercado nacional, además está - ya en proceso de ingeniería la construcción de la segunda - planta en Morelos, Ver. con una capacidad nominal de 100000 - toneladas anuales. (20)

El proceso de producción en forma generalizada es el siguiente:

En un reactor de paredes gruesas provisto de camisa de vapor y agitador central de aspas alternadas, se introduce benceno que lleva en solución trifluoruro de boro (BF_3) y etileno li - cuado a presión para que se mezcle con el benceno, se aplica

DESCRIPCION DEL EQUIPO

A-1	Autoclave
CC-1	Condensador continuo para reflujo parcial a la columna
CC-2	Condensador continuo para benceno
D-1	Tanque de descompresión
TD-1	Torre de destilación primaria
R-1	Recuperador de etileno
R-2	Recuperador de Benceno

vos. Este polietileno de A.D. puede degradarse por una prolongada exposición de los rayos solares y decolorarse seriamente, perdiendo sus propiedades. Para un uso más que intermitente a las condiciones exteriores, se le agrega un estabilizador a la luz ultravioleta como lo es el negro de humo.(10)

ASPECTO ECONOMICO

Desde el año de 1966, el polietileno de baja densidad ha tenido un desarrollo acelerado, considerando que en México el surgimiento de la industria petroquímica es reciente (1958-59), la producción de polietileno B.D. solo ha tenido una baja sensible en su ritmo y fué en los años de 1973-74, esta baja fué debido a la escasez mundial de materias primas (recuerdese - que por esos años se importaba petroleo en cantidades importantes) ocasionada por la crisis sufrida por el petróleo en el medio oriente, pero pronto se superó la crisis y México comenzó a elevar la producción de polietileno B.D. En 1976 los porcentajes de las ventas de productos petroquímicos básicos fueron encabezados por el polietileno B.C. con 19.3%, desde entonces es el líder en participación. En los últimos años, este es el aspecto económico de el polietileno de baja densidad:

Polietileno B.D.	1976	1977	1978
Volumen de producción (tons.)	93705	95043	96411
Valor de la producción (millones de pesos)	949.8	1169.0	1189.0
Volumen de las ventas interiores (tons.)	115274	131266	144043
Valor de las ventas interiores (millones de pesos)	1156.1	1596.6	1808.9

Como se puede observar la producción y las ventas tienen un amplio futuro, tanto que se podría llegar a exportar polietileno B.D. a corto plazo. (20)

Por lo que respecta a el polietileno de alta densidad su producción en México es muy reciente, ya que PEMEX en diciembre de 1978 puso en operación la primera planta en Poza Rica, Ver. con una capacidad nominal de 100,00 toneladas anuales y un costo de 1521.5 millones de pesos. Con esta planta se eliminan totalmente las importaciones de polietileno A.D., por otra parte PEMEX tiene actualmente en proceso de ingeniería la construcción de una segunda planta en Morelos, Ver.

Las siguientes cifras nos indican desde el punto de vista económico su comportamiento desde que se producen en México.

POLIETILENO A. D.	1977	1978
Volumen de producción (tons.)	----	3266
Valor de la producción (millones de pesos)	----	37.9
Volumen de importación (tons.)	2435	2373
Valor de las importaciones (millones de pesos)	31.8	29.2

Si se manejan adecuadamente nuestros recursos petroleros, hoy en abundancia, se puede asegurar que la producción de polietilenos de alta y baja densidad irá en aumento cubriendo el mercado nacional y posiblemente exportando. (20)

A continuación se proporcionan datos estadísticos sobre los polietilenos:

POLIETILENO BAJA DENSIDAD

AÑO	PRODUCCION (TONS.)	IMPORTACION (TONS.)	EXPORTACION (TONS.)	CONSUMO AP.
1966	6107	22500	-----	28607
1967	16358	4300	-----	20658
1968	22663	13153	-----	35816
1969	27127	18828	-----	45955
1970	25712	25537	-----	21249
1971	35603	20747	-----	56350
1972	65245	10370	-----	76615
1973	86716	3500	9596	80620
1974	89258	19890	-----	109148
1975	99287	5936	110	105113
1976	93705	10093	-----	103798
1977	95043	41283	-----	136326
1978	96411	36425	-----	132836
1979	100000p	30000p	-----	130000p

Fuente de información: Asociación Nacional de la Industria Química.

POLIETILENO ALTA DENSIDAD

AÑO	PRODUCCION (TONS.)	EXPORTACION (TONS.)	IMPORTACION (TONS.)	CONSUMO AP.
1968	-----	-----	6581	6581
1969	-----	-----	9855	9855
1970	-----	-----	14898	14898

AÑO	PRODUCCION (TONS.)	EXPORTACION (TONS.)	IMPORTACION (TONS.)	CONSUMO AP.
1971	-----	-----	19691	19691
1972	-----	-----	25916	25916
1973	-----	-----	30600	30600
1974	-----	-----	27732	27732
1975	-----	-----	36086	36086
1976	-----	-----	39303.8	39303.8
1977	-----	-----	40687.0	40687
1978	3266	-----	45635	48901
1979	10000p	-----	40000p	50000p

Fuente de información: Asociación Nacional de la Industria Química.

Todos los datos anteriores se muestran objetivamente en las gráficas Nos. 12 y 13.

Así como este plástico es de gran utilidad en la vida moderna así también es un gran peligro para la ecología y subsecuente_{te}mente la economía de nuestro país. En efecto los polietilenos bien sean de baja o alta densidad son los mayores poluyentes - de tierras y aguas de entre todos los plásticos, ya que los ob_{je}tos o películas producidos con este material, taponan las su_{per}ficies de los suelos y terrenos cultivables, evitando el in_{ter}cambio de gases y vapores con la atmósfera, lo cual destruye la flora y la fauna natural de los suelos, además de -

impermeabilizar las tierras, lo cual produce encharcamientos o inundaciones de las mismas.

En las aguas flotan polietilenos (así como también todos los plásticos espumados con densidades menores a uno) produciendo también taponamientos en las mismas que interfieren en los cambios de los gases y vapores producto de la respiración propia de la flora y fauna acuáticas que terminan por extinguirse. Las obstrucciones que causan en las bahías los plásticos compactos, con densidades superiores a uno, al irse al fondo de las aguas las van elevando y solo mediante el dragado es posible restituir la profundidad original de esos mantos acuíferos.

No es conveniente quemar el polietileno (así como ningún plástico) ya que liberan por pirólisis: gases y vapores irritantes que contaminan la atmósfera; pero el problema ya se está resolviendo, prensando todos los desperdicios plásticos, para utilizarlos como basamentos de carreteras y caminos o bien como material de construcción, fundiendolos dentro de moldes cerrados en el interior de un horno para hacer ladrillos y otras unidades estructurales. (20)

TONELADAS

POLIETILENO B.D.

120000

80000

40000

10000

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

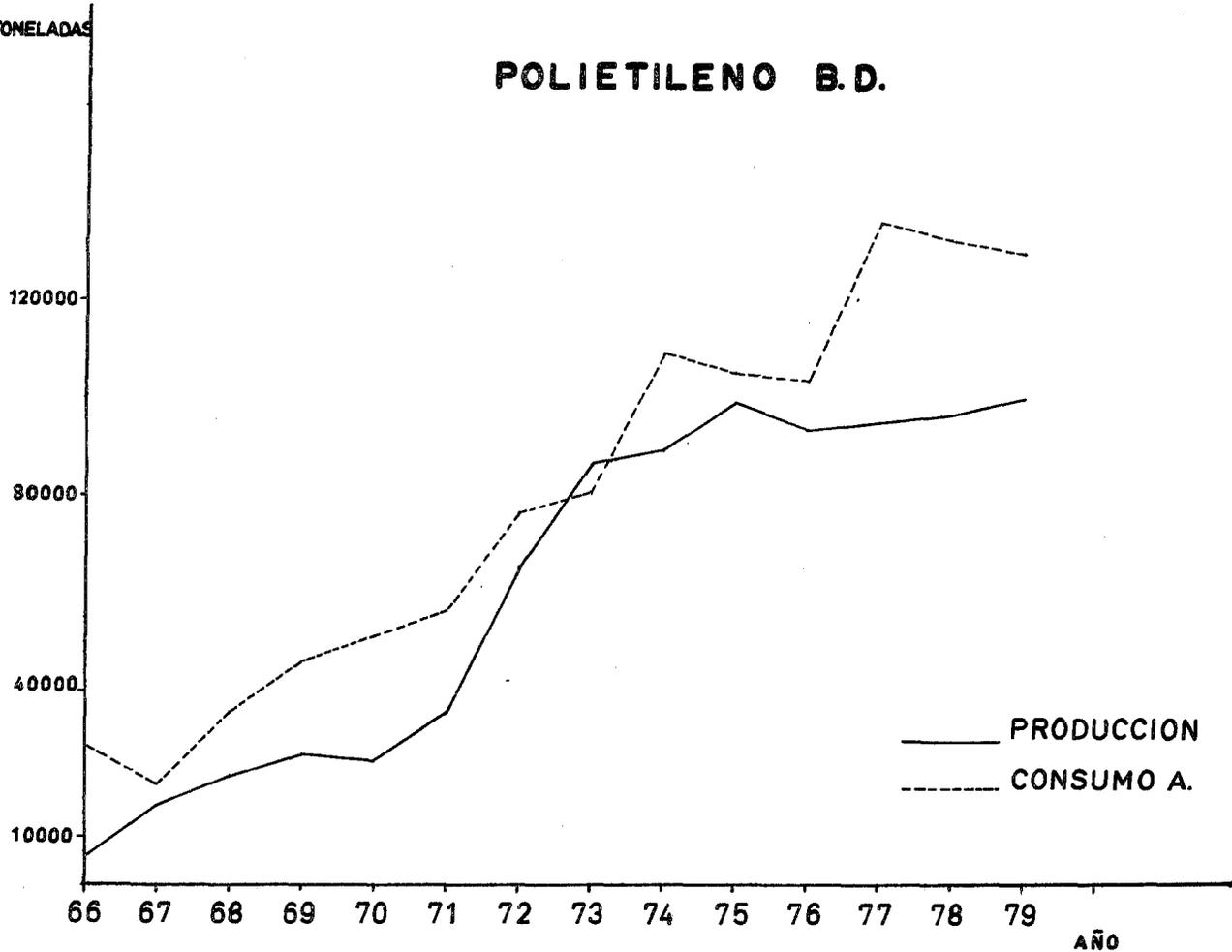
77

78

79

AÑO

— PRODUCCION
- - - CONSUMO A.



GRAFICA No.12

TONELADAS

POLIETILENO A.D.

50000

40000

30000

20000

10000

68

69

70

71

72

73

74

75

76

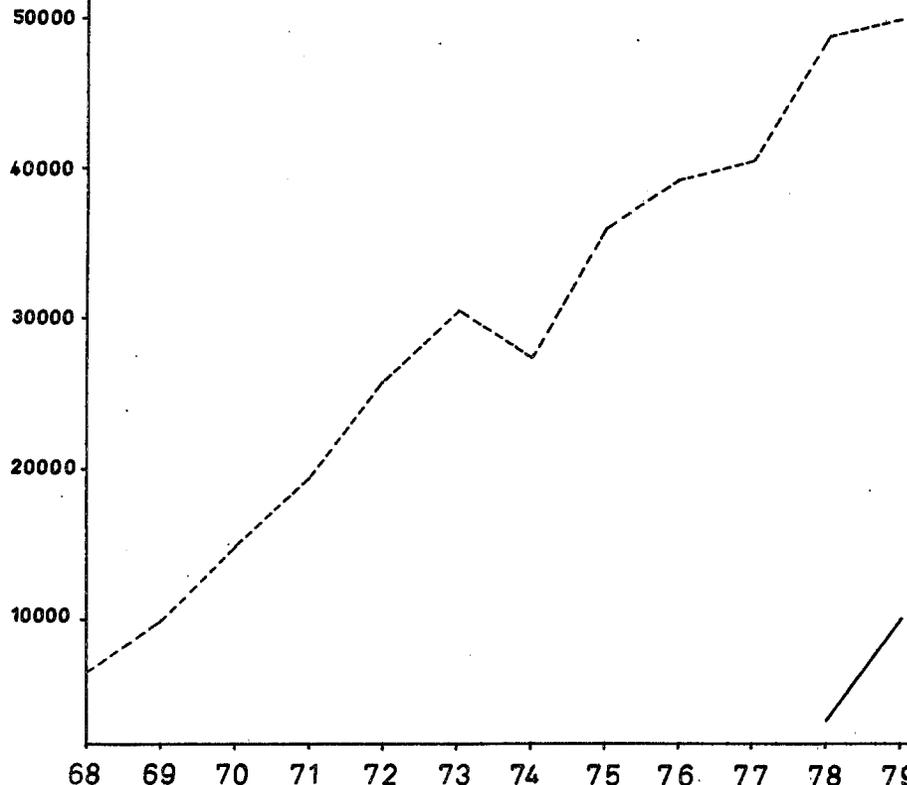
77

78

79

AÑO

— PRODUCCION
- - - CONSUMO A.



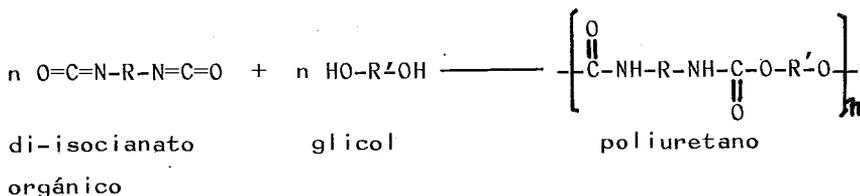
GRAFICA No.13

POLIURETANO

Generalidades:

De las ramas de la industria de los plásticos, una de las que mayor auge tecnológico ha tenido en los últimos años, es la de las espumas de poliuretano y poliuretanos compactos, estos han venido desplazando el cuero y el hule que tradicionalmente se venían usando para suelas de calzado, mientras que las espumas por razones de precio y confort han desplazado a materiales que tradicionalmente han sido usados como: acojinamientos, aislantes térmicos y acústicos (por ejemplo: borra, algodón, guata, cerdas, resortes) y materiales de construcción. El número de aplicaciones es enorme y variado ya que tanto los poliuretanos compactos como los espumados poseen una gran versatilidad, la tecnología se encuentra en una etapa de pleno desarrollo, lógicamente continuamente se ponen en práctica nuevos procesos y se instalan nuevos equipos que bajan los costos de producción.

Las espumas de poliuretano se pueden definir en forma general como un producto celular expandido, formado por la interacción de compuestos polihidroxilados, agua e isocianatos:



En la actualidad, las espumas de poliuretano dependiendo del proceso y la materia prima pueden hacerse, flexibles, semi-flexibles, rígidos y semirígidos, pueden tener densidades muy distintas y prácticamente se les puede dar la dureza que se desee. Propiedades como resistencia a la tensión o al desgarrarse se pueden controlar, y además se pueden elaborar espumas que son prácticamente indeformables, aún después de un tiempo prolongado de uso. (1)

El 25% de los plásticos dentro de las naves espaciales son materiales espumados de poliuretano, como también para entibar las microcomputadoras y todo el demás equipo; así mismo para los asientos de los cosmonautas, moldeados específicamente de acuerdo con la configuración anatómica dorsal de cada uno de ellos, los trajes espaciales de descenso lunar y para paseos orbitales están confeccionados de imitación de piel hecha de poliuretano microespumado, aluminizados al exterior y conteniendo resinas quelantes para preservar del viento solar radiactivo a los viajeros. Y en tanto que el aluminizado exterior para rechazar el calor procedente de la iluminación del sol. Como aislantes térmicos y acústicos que recubren las paredes internas de la nave inmediatamente abajo del aislante mineral (de fibra de vidrio y asbesto aglutinados con Na_2SiO_4 -silicato de sodio-) adherido a la pared metálica de la aleación que constituye el exterior de la cosmonave. (25)

Las espumas de poliuretano surgieron como un sustituto de la

espuma de Látex y de algunos otros materiales naturales que se empleaban como acojinamiento. El látex es un material excelente para estas aplicaciones, pero reúne ciertas características que la obligaron a perder terreno ante los poliuretanos. Una de estas características es el precio del látex, como la mayoría de las materias primas naturales fluctúa demasiado en lapsos muy cortos, mientras que los precios de las materias primas sintéticas son más estables en forma general. La segunda desventaja importante de la espuma de látex con respecto a los poliuretanos es la densidad, ya que generalmente ésta es mayor de 80 kg/m^3 en el caso de la espuma de látex, mientras que en los poliuretanos puede ser de 14 a 35 kg/m^3 en las espumas tradicionales y de 30 a 60 kg/m^3 en las de alta resistencia. Esto afecta desde luego considerablemente los precios, ya que las mismas características de indentación o capacidad de carga que se logran con una espuma de látex de 85 kg/m^3 se puede lograr con una espuma de poliuretano de 17 kg/m^3 que tiene 5 veces menor material por unidad de volumen. Es indudable que el resto de las características, resistencia a la tensión, al desgarre y a la deformación, son muy superiores en la espuma de látex, pero a final de cuentas el mercado se inclina más por el precio que por otros factores de calidad.

En los procesos de fabricación estriba la causa de la enorme diferencia en densidades. Mientras que la espuma de látex, se espuma mecánicamente el poliuretano se expande quí-

micamente por reacción entre el isocianato y el agua, pudiéndose controlar en el segundo caso el espesor de las paredes de las celdas por medio de concentración de agua en la reacción.

Natural es que si las espumas de poliuretano surgieron como sustituto de las espumas de látex, sus primeras aplicaciones hayan sido en la industria de los acojinamientos, especialmente en muebles. Durante la primera etapa comercial de las espumas de poliuretano, la densidad y la indentación eran las características más importantes y apreciadas por el mercado, mientras que otras características no eran consideradas muy importantes ni existían especificaciones, sin embargo, cuando la industria automotriz comenzó a hacer uso de las espumas de poliuretano como acojinamientos surgieron las primeras especificaciones para las características secundarias, lo que dió por resultado a su vez una gran proliferación de distintas variedades de materias primas, especialmente polioles que satisficieron las nuevas especificaciones. (1)

PRODUCCION INDUSTRIAL EN MEXICO

El equipo para la fabricación de espuma de poliuretano en si es costoso debido a los grandes volúmenes de producción que se manejan en virtud de que se trata de materiales esponjosos que representan una gran dilatación en los volúmenes originales de los reactivos dependiendo del factor de esponjamiento propio de cada formulación.

El equipo utilizado en la fabricación de espuma de poliuretano consta de dos tanques superiores, en uno de ellos se encuentra solo el di-isocianato orgánico, y en el otro la solución en agua del poliéter glicólico más el catalizador más el silicon y más el consolidante; habiendo dosificadores a la salida de cada tanque que vierten por gravedad porciones calculadas de ambos líquidos para un lote de producción específico, en cuanto al volumen total en m^3 de la espuma que se requiere producir.

El reactor es una gran tolva en forma de embudo que tiene un agitador central de hélices múltiples y decrecientes que giran a grandes revoluciones por minuto para rápidamente mezclar en forma homogénea la formulación durante el primer tiempo el cual es el de cremado, que en estos casos, es de más o menos 5 minutos; al cabo de los cuales se abre automáticamente la válvula inferior del reactor y se expulsa la crema a una banda transportadora en donde de inmediato tiene lugar el es

ponjamiento de la espuma y la consolidación de la misma, de modo que exista una sincronización, si se quiere un proceso continuo entre la alimentación de los reactores a los tanques, la dosificación con que se vierten al reactor, el número de revoluciones por minuto al agitador central múltiple y la velocidad lineal de la banda transportadora para que al salir de la misma se tenga un colchón de espuma sólida entre 30 y 50 cm. de espesor totalmente consolidado; para enseguida cortarse con grandes seguetas, manuales o automáticas, en tramos según las dimensiones requeridas.

Material pre-espumado procedente de dichos colchones puede introducirse a presión mecánica dentro de moldes metálicos cerrados que una banda sinfín transporta al interior de un horno donde la temperatura amolda la espuma termoplástica para que tome la forma de las paredes interiores del molde y una vez logrado esto salen del horno y se abre el molde para extraer la pieza.

Una tercera modalidad de moldeo de espumas que últimamente se usa bastante en la fabricación de suelas imitación madera para calzado, así como también marcos para cuadros y muy diversos objetos de decoración y automotrices, es hacer el cremado afuera o mejor adentro de un molde abierto y cerrarlo rápidamente para que en su interior se esponje la espuma y se consolide tomando la forma de las paredes internas, estando ligeramente calentadas las paredes metálicas del molde.

Cuando la forma del molde metálico no permite el cremado dentro de sí mismo es conveniente entonces efectuarlo fuera del molde mientras se precalientan sus paredes metálicas, para proceder a vaciar la crema dentro del mismo, y como ya se encuentra caliente y la reacción de esponjamiento es exotérmica se procede a cerrarlo inmediatamente ya que por el calentamiento el tiempo de espumado y consolidación resultan muy rápidos y más si se están usando donadores de electrones como consolidantes tales como las diaminas terciarias y los anhídridos de ácido. Dentro de moldes metálicos cerrados se pueden obtener tanto materiales macroespumados como microespumados, es decir según se quiera el tamaño de la burbuja; así para llegar a macroburbujas visibles a simple vista como es el caso del espumado fuera de moldes para obtener colchones de gran espesor, depende del volumen de la formulación que se vierta cremada dentro del molde, si es pequeña dicha cantidad y según sea el factor de esponjamiento de las proporciones en que se han puesto los reactivos, resultaran espumas de poro visible. En cambio si se vierte mayor volumen de formulación con un alto factor de esponjamiento se comprimirá mucho la espuma al crecer dentro del molde cerrado y resultarán poros semivisibles o totalmente invisibles para el caso de imitaciones de madera en espumas rígidas o para imitaciones de suelas de zapatos semiflexibles o para imitaciones de pieles completamente flexibles.

El proceso de producción de espuma de poliuretano anterior -

mente descrito, es por el método llamado de un solo paso. - Otro de los métodos menos común es el del prepolímero, este método consiste en que una porción del poliál es preactivada con un gran exceso de isocianato y esta reacción de la mezcla es posteriormente reactivada aún más con más poliál. Esta técnica requiere reactores para la preparación del prepolímero y limita la libertad de la formulación durante la producción.

El diagrama No. 13, nos ilustra el proceso de producción de espuma de poliuretano por el método de un solo paso.

Una cuarta modalidad de moldeo en el uso industrial es el de rociado, donde pistolas especiales mezclan y atomizan los elementos químicos, las cuales rocían el poliuretano sobre los objetos que se quieran recubrir o aislar, así tanques de almacenamiento normales se convierten en tanques aislados o tuberías normales se transforman en tuberías aisladas. El rociado permite la acumulación de capas delgadas de espuma rígida de poliuretano sobre un área de superficie grande sin la necesidad de espumas estructurales pesadas.

Sistemas de reacción rápida se usan para prevenir un aflojamiento o pandeamiento de la espuma y capas adicionales pueden ser rociadas casi inmediatamente. (25)

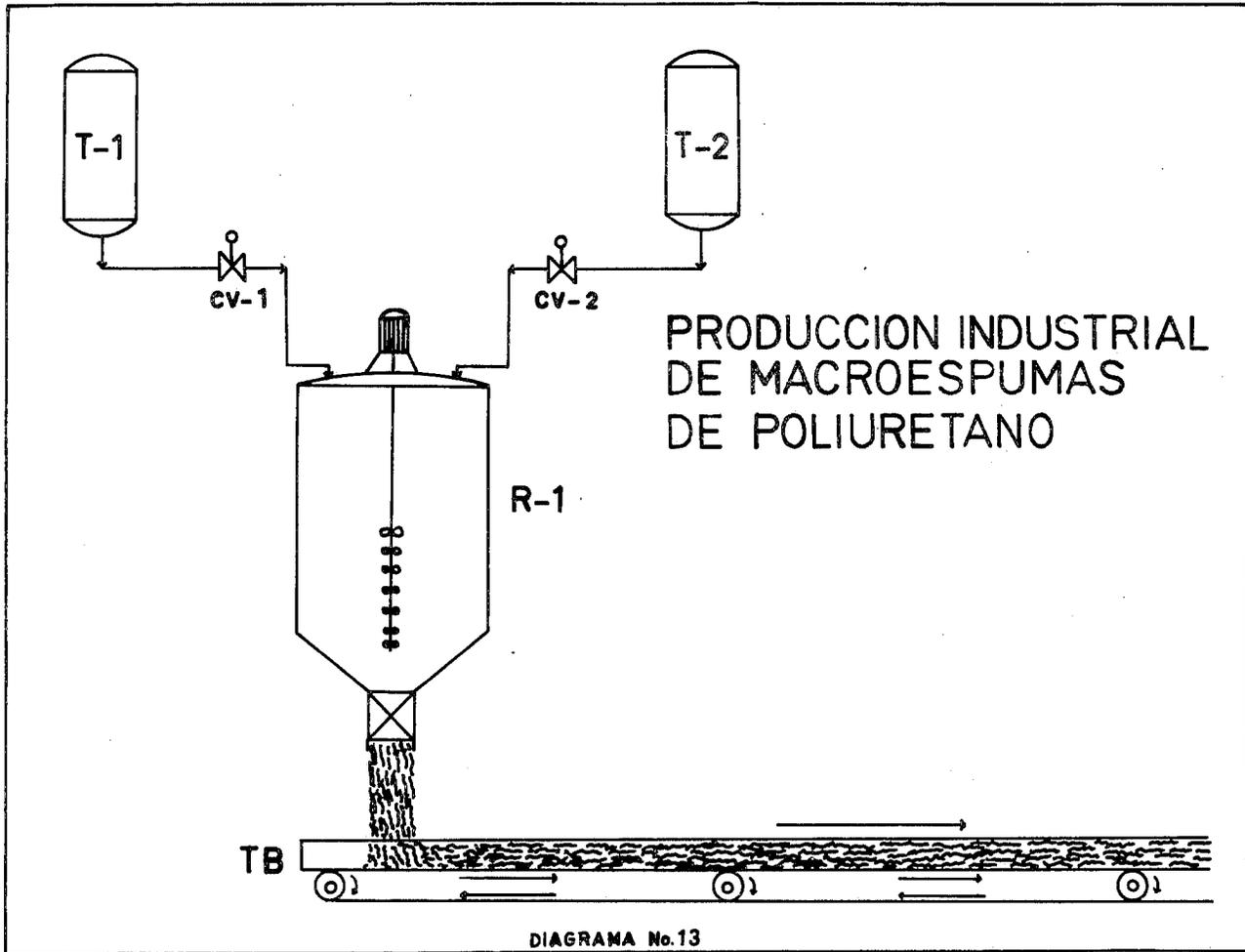
Las espumas rígidas con buena estabilidad dimensional se empezaron a usar en la industria de la construcción recientemente como: pán­eles, plafones, divisiones de oficinas, etc., ya sea solas o combinadas con otros materiales como: láminas, papel,

yeso, madera, etc. En la industria del vestido se usan espumas de poliuretano flexibles "laminadas a la flama" que se pegan por fusión a las telas para darles cuerpo, tienen facilidad de pigmentación y libres de defectos.

La espuma laminada a la flama puede ser usada como un adhesivo para pegar tela con espuma o bien tela/espuma/tela.

La espuma proveniente de los rodillos es expuesta a la flama la cual derrite su superficie para que después sea prensada contra la tela.

La expansión de la industria de los poliuretanos en México es un hecho y es seguro que seguirá siendo una de las más rápidas y seguras dentro de los plásticos. (1)



DESCRIPCION DEL EQUIPO

- CV-1 Válvula de control para el tanque 1
- CV-2 Válvula de control para el tanque 2
- R-1 Reactor en forma de embudo, con agitador central de hélices múltiples y decrecientes.
- T-1 Tanque vertical, el cual contiene el isocianato
- T-2 Tanque vertical, el cual contiene: agua, glicol consolidante, catalizador y silicón.
- TB Banda transportadora de espuma de poliuretano

ASPECTO ECONOMICO

En los últimos cuatro años se ha notado un fuerte incremento en el consumo de poliuretanos, debido a la gran cantidad de aplicaciones que tienen y las características especiales de estos productos. (3)

A continuación mostramos datos estadísticos y en la gráfica No. 14, se representan estos datos.

	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971
1.-						3657	4254
2.-						----	----
3.-						445	667
4.-						780	884
5.-						33	41
6.-						----	----
7.-						----	----
8.-						----	----
9.-						----	----
10.-	2000	1850	3000	3900	4550	4915	5846
11.-	----	----	----	100	150	297	218
12.-	----	----	----	----	----	----	----
13.-	2000	1850	3000	4000	4700	5212	6064

=====

	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979
1.-	5448	6567	10448	11194	13500	14000	17800	18000p
2.-	----	----	----	----	200	200	200	200p
3.-	889	1118	2000	2667	4600	4600	4000	40000p
4.-	1200	1521	1690	1300	1000	1000	650	700p
5.-	107	222	2136	6571	6900	7000	9000	10000p
6.-	----	----	----	----	100	140	150	150p
7.-	----	----	----	----	400	600	600	600p
8.-	----	----	----	----	90	100	120	120p
9.-	----	----	----	----	500	450	230	250p
10.-	7644	9428	16274	21732	27290	28090	32750	30450p
11.-	387	418	563	879	576	746	362	----
12.-	----	----	----	----	----	----	----	----
13.-	8031	9846	16837	22611	27866	28164.6	33112	30450p

Claves:

- 1.- Espumas flexibles
- 2.- Espumas semiflexibles
- 3.- Espumas rígidas
- 4.- Recubrimientos
- 5.- Elastómeros microcelulares
- 6.- Elastómeros sólidos
- 7.- Adhesivos
- 8.- Fibras elastoméricas
- 9.- Termoplásticos textiles
- 10.- Producción total

- 11.- Importación
- 12.- Exportación
- 13.- Consumo aparente

Productores en México:

Admex, S. A.

Cualitas de México, S. A.

Acabados Newark, S. A.

Reichold Química de México, S. A.

Samuel Smith Chemical Co.

Solventes, Resinas y Plastificantes Egon Meyer, S. A.

K. J. Quinn de México, S. A. de C. V.

Quince fabricantes de espuma de poliuretano

TONELADAS

POLIURETANO

30000

26000

22000

18000

14000

10000

6000

2000

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

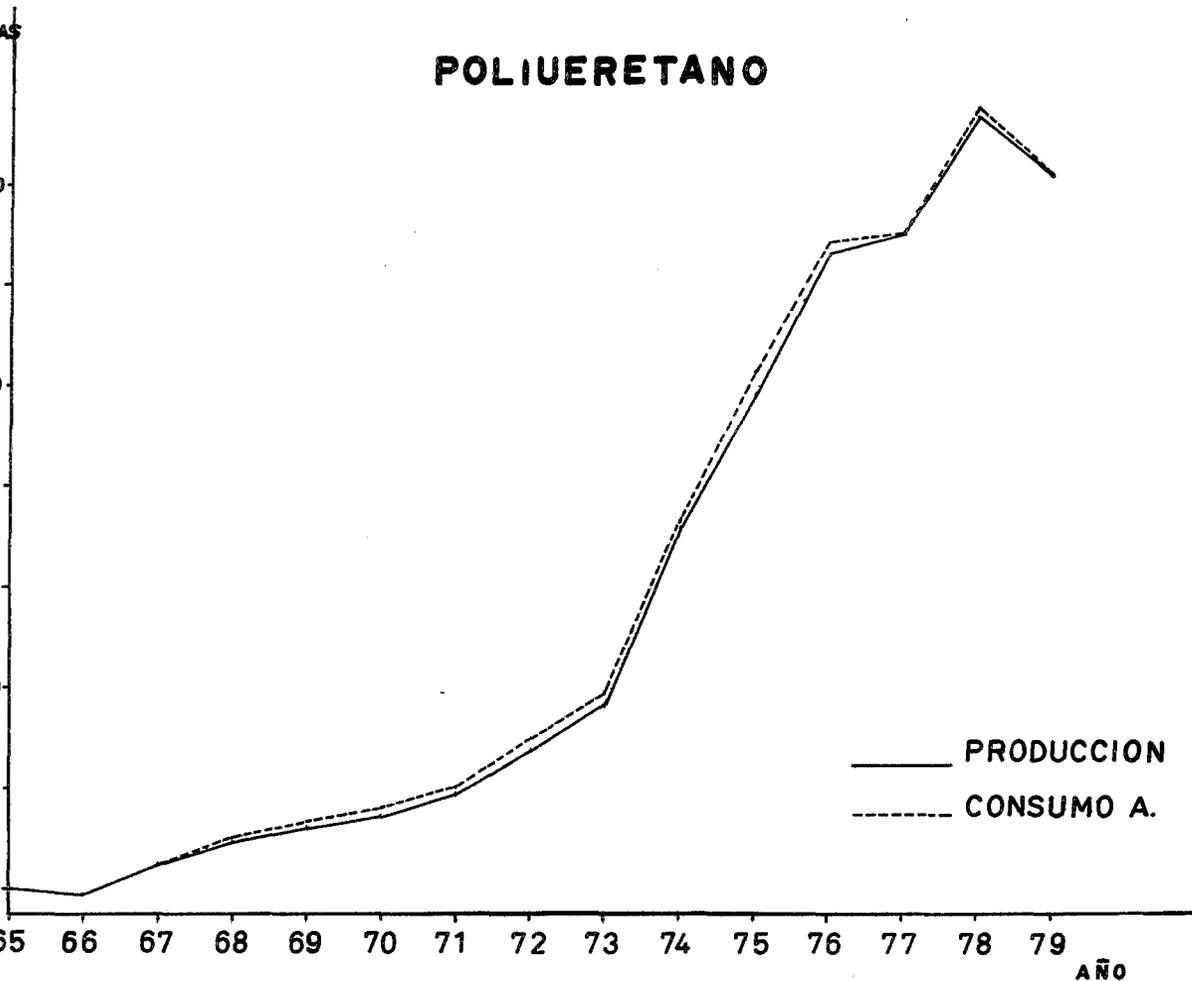
79

AÑO

—— PRODUCCION

- - - - CONSUMO A.

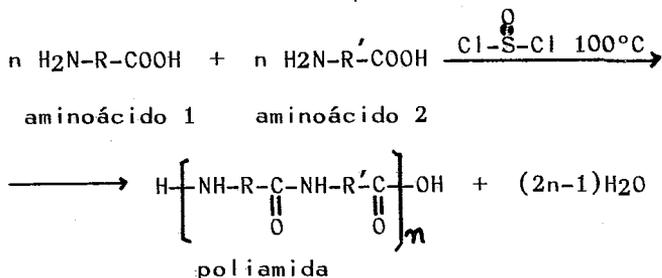
GRAFICA No.14



RESINAS POLIAMIDAS DEL ACIDO DIMERICO

Generalidades:

Los primeros estudios sobre estas resinas fueron del químico alemán Emilio Fisher quien trató de sintetizar proteínas por condensación de aminoácidos con eliminación subsecuente de agua según la reacción siguiente:



Así Fisher llegó a obtener poliamidas en donde n es menor a 100 eslabones.

Desafortunadamente la muerte sorprende al Dr. Fisher. El Dr. Wallace Carothers continúa con una investigación sistemática en las poliamidas sintéticas de alto peso molecular con longitudes unitarias mayores de ocho. El análisis de los resultados del programa de policondensación fundamental indicaron fuertemente que las poliamidas poseían una combinación de propiedades adecuadas para su comercialización. El trabajo inicial fué empezado con el ácido 9-aminononanoico. (26).

Su poliamida después del hilado y estiramiento en frío, dió una fibra similar a la seda en fuerza y elasticidad. Número

Las poliamidas fueron sintetizadas a continuación de las distintas combinaciones de: aminoácidos, ácidos dibásicos y diaminas. (Las primeras patentes de Carothers en 1923 cubren ampliamente los poliésteres y las poliamidas), posteriormente, las poliamidas llegaron a ser importantes como: películas, plásticos y resinas.

Esta clase de resinas poliamidas, en general, está basada en la condensación de diaminas o triaminas (etilendiaminas ó dietilentriamina), con ácidos dibásicos de alto peso molecular como el ácido dimérico obtenido de la polimerización térmica de ácidos grasos.

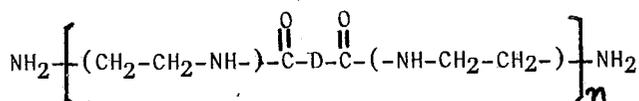
Estos productos en principio representan otra forma de las poliaminas alifáticas y son usadas especialmente como agentes curantes de los sistemas de resina epoxi.

Las resinas poliamidas del ácido dimérico son resinas en las cuales el grupo amida (-CONH-) forman una parte de la cadena del polímero. Esta definición incluye a varios tipos diferentes de resinas que esencialmente tienen solo en común a los grupos amida.

Las resinas poliamidas se pueden separar en dos clasificaciones: plásticos Nylon y resinas Poliamidas, se considera que los plásticos Nylon son polímeros, generalmente cristalinos y hechos de uno o dos monómeros, teniendo una longitud de cadena de 13 átomos de carbono o menos. Los artículos fa-

bricados con estos plásticos son formados por flujo termoplástico. En cambio las resinas poliamidas se refieren a todos los polímeros en los cuales los grupos amida forman una parte integral de la cadena del polímero que es generalmente amorfo. Los artículos acabados con ellas no son formados por flujo termoplástico.

Las resinas poliamidas son clasificadas como: reactivas y no reactivas, cada una tiene propiedades diferentes y usos finales diferentes. La fórmula general para las resinas poliamidas reactivas es la siguiente:



La D del ácido dimérico representa un radical hidrocarburo divalente C_{34} .

Las resinas poliamidas reactivas son productos de condensación ramificada de un dímero, de un ácido graso y generalmente aminas polifuncionales, aunque también son producidas utilizando un exceso de una amina difuncional. Esto resulta en un polímero lineal terminado en grupos amino primarios.

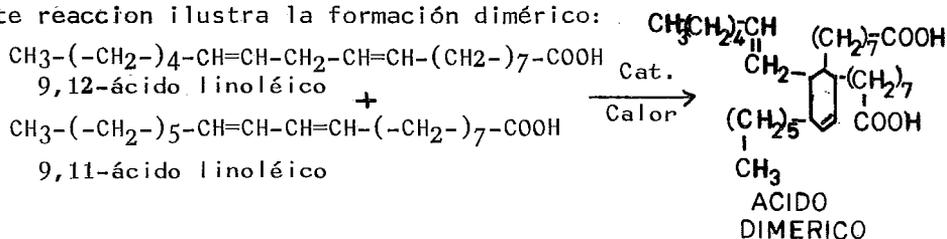
Estas resinas son consideradas poliamidas reactivas porque únicamente el ácido dimérico requerido se utiliza para obtener el peso molecular deseado, dejando la cadena del polímero terminada con sitios amino reactivos. A temperatura ambiente

te estas resinas son generalmente líquidas y son de menor peso molecular que las resinas no reactivas. Las aminas polifuncionales más comunes usadas para producir estas poliamidas son: la dietilentriamina, trietilentetramina y la tetraetilenpentamina.

Las resinas poliamidas basadas en el ácido dimérico se obtienen por la condensación de un ácido carboxílico difuncional generalmente derivado de un acéite de gran tamaño (Tall-Oil) y una amina di ó polifuncional. También se usan los ácidos dicarboxílicos obtenidos de sebos y acéites vegetales (tales como el de soya y cártamo) para su producción.

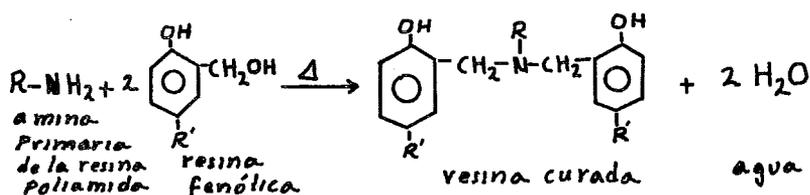
El ácido dimérico utilizado como monómero es principalmente el dímero de los ácidos oléico y linoléico.

Los ácidos grasos en los que están basadas las resinas poliamidas son una mezcla de ácidos monobásicos insaturados, la mayoría teniendo una longitud de cadena de ocho carbonos. Para producir una molécula difuncional que pueda ser polimerizada, dos ácidos reaccionan en tal forma que se ciclo-adicionan, tal como sucede en la reacción de Diels y Alder, y forman el dímero. Este producto es la mezcla de muchos compuestos químicos que son colectivamente llamados "ácido dimérico". La siguiente reacción ilustra la formación dimérico:



Cambiando la composición química de las resinas y las proporciones usadas de las resinas, se pueden obtener una serie de productos con un amplio rango de propiedades físicas.

La siguiente reacción muestra la condensación de las resinas poliamida y fenólicas. A diferencia de la reacción con las resinas epoxi, se produce agua como un subproducto y se requiere de calor:



Como las resinas poliamidas contienen grupos amino reactivos, ellas pueden sufrir las mismas reacciones de moléculas amina más simples y de menor peso molecular.

Ventajas de las resinas poliamidas: tienen un amplio rango de compatibilidad con las resinas epoxi, larga vida de trabajo - antes de la gelación, buenas características de manejo sin disolventes, poca contracción en el curado y excepcional estabilidad dimensional, como agente curante es no volátil y poco tóxico, excelente resistencia al impacto mecánico, gran flexión y resistencia a la tensión y compresión, excepcional resistencia al impacto térmico, buena resistencia eléctrica, excelente adhesión y unión a una amplia variedad de materiales, - flexibilidad en determinar las propiedades del curado por el

cambio en la proporción del agente curante en la resina.

Desventajas: las poliamidas carecen de la resistencia del disolvente, bajo calor de deformación, no son resistentes a grandes temperaturas.

Usos: entre los usos principales de las poliamidas están:

- A).- Revestimientos
- B).- Adhesivos
- C).- Formulaciones de moldeo

PRODUCCION INDUSTRIAL EN MEXICO

En México solamente hay una empresa que produce las resinas - poliamidas esta es la General Mills de México, S. A., que es filial de la General Mills Co. de Estados Unidos, esta compañía produce los dos tipos de resinas poliamidas o sea reactivas y no reactivas.

En los países en donde por sus recursos forestales tienen una fuerte industria del papel, el ácido que se obtiene del "Tall Oil" y que se utiliza como materia prima para la elaboración de las resinas poliamidas, es un subproducto de esta industria. En México se carece de él, por lo que se parte de aceites vegetales como el de soya y el de cártamo, solo que actualmente sus altos precios han causado alguna disminución en su uso. Por esto la General Mills prefiere importar el ácido dimérico que se obtiene del "Tall Oil".

El proceso utilizado por esta compañía es el siguiente:

Se carga el reactor que esta provisto con camisa de líquido - térmico y agitador central, en un tiempo aproximado de una hora y media con el ácido dimérico y la amina polifuncional, estos materiales vienen directamente de los tambores al reactor por medio del sistema de vacío.

Se calienta la mezcla durante una hora y media hasta alcanzar 150 °C y se dan 10 horas de reacción aproximadamente.

Terminado este tiempo de reacción, se agrega la materia prima denominada como "otros", se calienta en una hora hasta 200°C y se dá a la mezcla otra hora de reacción.

Al finalizar la hora se aplica el vacío al reactor y se mantiene durante dos horas.

Al término de las dos horas se agrega el celosolve. Durante la adición, la temperatura debe ser mantenida aproximadamente a 220°C . Por esto mismo se añade el celosolve lentamente y en un período de 2.5 a 3.5 horas.

Ya que la adición ha finalizado se dan alrededor de 7 horas de reacción.

Enseguida se aplica el vacío y se mantiene durante dos horas.

A continuación se enfría la mezcla de reacción a 160°C en dos horas aproximadamente. Una vez alcanzada esta temperatura se añade una cantidad adicional de poliamina cuidando que esta temperatura se mantenga en este valor. La adición se lleva a cabo en un período de tres a cuatro horas y se le da a la mezcla 11 horas de reacción.

Inmediatamente después se aplica el vacío y se mantiene durante dos horas. Finalizando este período se toma una muestra y se lleva al laboratorio para determinar el contenido de sólidos. Con la aprobación del laboratorio, comienza el enfriamiento del producto hasta alcanzar 85°C aproximadamente, tempe-

ratura a la cual comienza la descarga del producto.

El hecho por el cual se le adiciona más poliamina a la mezcla es que las propiedades de las resinas poliamidas producidas - pueden ser modificadas de esta manera que es la más común o - también añadir ácidos dibásicos o monobásicos a la mezcla de reacción. La viscosidad es variada básicamente controlando el peso molecular en tanto que el punto de fusión es una función de la composición química.

Como se puede apreciar el tiempo de proceso es bastante alto, esto se debe a que las poliamidas son hechas íntegramente mediante la tecnología de condensación lote. El diagrama del - proceso es el No. 14.

El mayor mercado para las resinas poliamidas está en los recubrimientos de superficie, en este mercado, cerca del 98% de - las resinas poliamidas consumidas es usada con las resinas - epoxi y el 2% restante es usado con las resinas fenol-formaldehído.

Como con los recubrimientos de superficie, las resinas poliamidas son comunmente usadas con resinas epoxi aunque una pequeña cantidad es usada con resinas fenol-formaldehído en adhesivos, en los recubrimientos de superficie, las resinas poliamidas compite con las aminas que son agentes curantes que reaccionan - más rápido.

En el mercado de formulaciones de moldeo las resinas poliamidas son usadas con resinas epoxi de bajo peso molecular.

Los agentes que compiten con las poliamidas en este submercado son los: polisulfuros, poliuretanos y ácidos policarboxílicos.

Los sistemas de resina poliamida-epoxi son, probablemente, el mejor material como adhesivos de cemento y para formar mezclas con arena o grava fina, las cuales son utilizadas para reparar carreteras de concreto o pisos y obtener superficies resistentes, pero el alto costo de los materiales ha restringido su uso general. (7)

PRODUCCION INDUSTRIAL DE RESINAS POLIAMIDAS

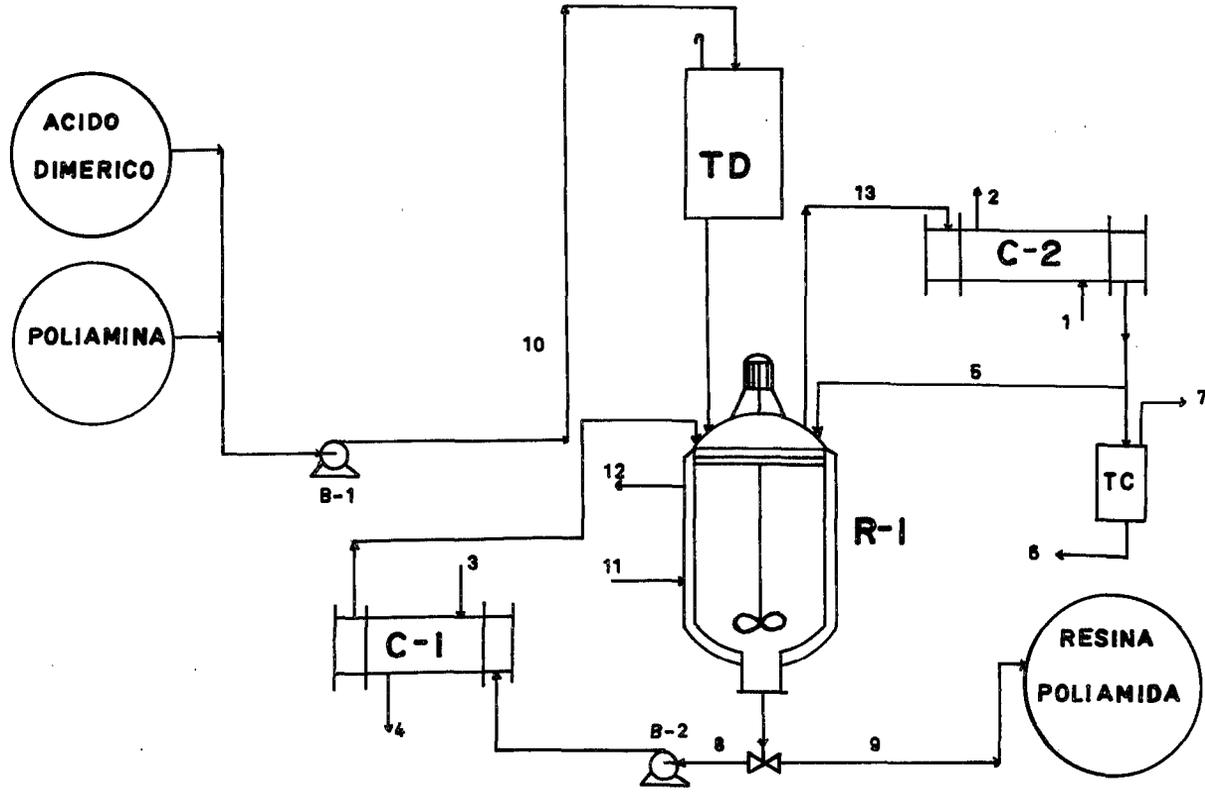


DIAGRAMA No.14

DESCRIPCION DEL EQUIPO

- R-1 Reactor provisto de agitador central y camisa de líquido térmico.
- C-1 Enfriador
- C-2 Condensador
- B-1 Bomba de carga
- Td Tanque dosificador
- TC Tanque de condensados
- 1,2,3,4 Agua de enfriamiento
- 5 Recirculación de condensados
- 6 Glicerina y agua (líquidas)
- 7 Línea de vacío
- 8 Recirculación del producto y subproductos
- 9 Producto terminado
- 10 Línea de carga de materias primas
- 11,12 Líquido térmico
- 13 Vapores de agua y glicerina

ASPECTO ECONOMICO

Las resinas poliamidas, de cuya producción se destina en buena parte para exportación, constituyen por ello un caso especial en este sector. El consumo interno ha crecido notablemente al introducirse en nuevos mercados como substitutos de otro tipo de resinas.

El consumo de las resinas poliamidas por su uso final es:

Recubrimientos de superficie	64%
Adhesivos	15%
Formulaciones para moldeo	6%
Otros usos (a)	15%

(a) Incluye usos tales como: terrazos de plástico, adhesivos de concreto, recubrimientos de papel, etc.

Debido a que las resinas poliamidas basadas en el ácido dimérico son usadas comunmente en formulaciones químicas con otras resinas o materiales su futuro depende del futuro de sus distintos mercados primarios.

Las resinas poliamidas se enfrentan a los problemas de la escasez de materia prima con ambos monómeros, ácidos grasos de acéites de gran tamaño y aminas polifuncionales. Sin embargo, la escasez de monómeros para producir estas resinas no es tan aguda como si las resinas estuvieran basadas entera -

mente en productos petroquímicos. El ácido graso de aceites de gran tamaño es un subproducto refinado de la industria del papel y su suministro es reducido, sin embargo, su consumo en este mercado es muy pequeña, alrededor del 1% del total producido en E.U.

Las aminas "di" y polifuncionales están basadas en petroquímicos y su suministro también es pequeño. Sin embargo la escasez de amina no se espera llegue a ser tan crítica como para prohibir el crecimiento del mercado total de la resina.(7)

A continuación mostramos datos estadísticos sobre esta resina desde 1965:

AÑO	PRODUCCION (TONS.)	IMPORTACION (TONS.)	EXPORTACION (TONS.)	CONSUMO AP.
1965	230	----	95	135
1966	300	----	136	164
1967	347	----	141	206
1968	420	----	176	250
1969	454	2.6	168	288.6
1970	490	0.7	235	255.7
1971	492	2.2	171	323.2
1972	620	4.4	295	329.4
1973	1054	28	350	732
1974	1250	21	279	992
1975	1050	19	260	809

AÑO	PRODUCCION (TONS.)	IMPORTACION (TONS.)	EXPORTACION (TONS.)	CONSUMO AP.
1976	1050	31	131	950
1977	945	107	100	952
1978	1134	132	243	1023
1979	1050p	---	---	1050p

Fuente de información: Asociación Nacional de la Industria Química.

La interpretación de estos datos está expuesta en la gráfica No. 15.

Como se puede observar la producción de estas resinas es -
baja en comparación con las otras, pero se espera que esta
se incremente en los próximos años. (3)

TONELADAS

POLIAMIDAS

1200

1000

800

600

400

200

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

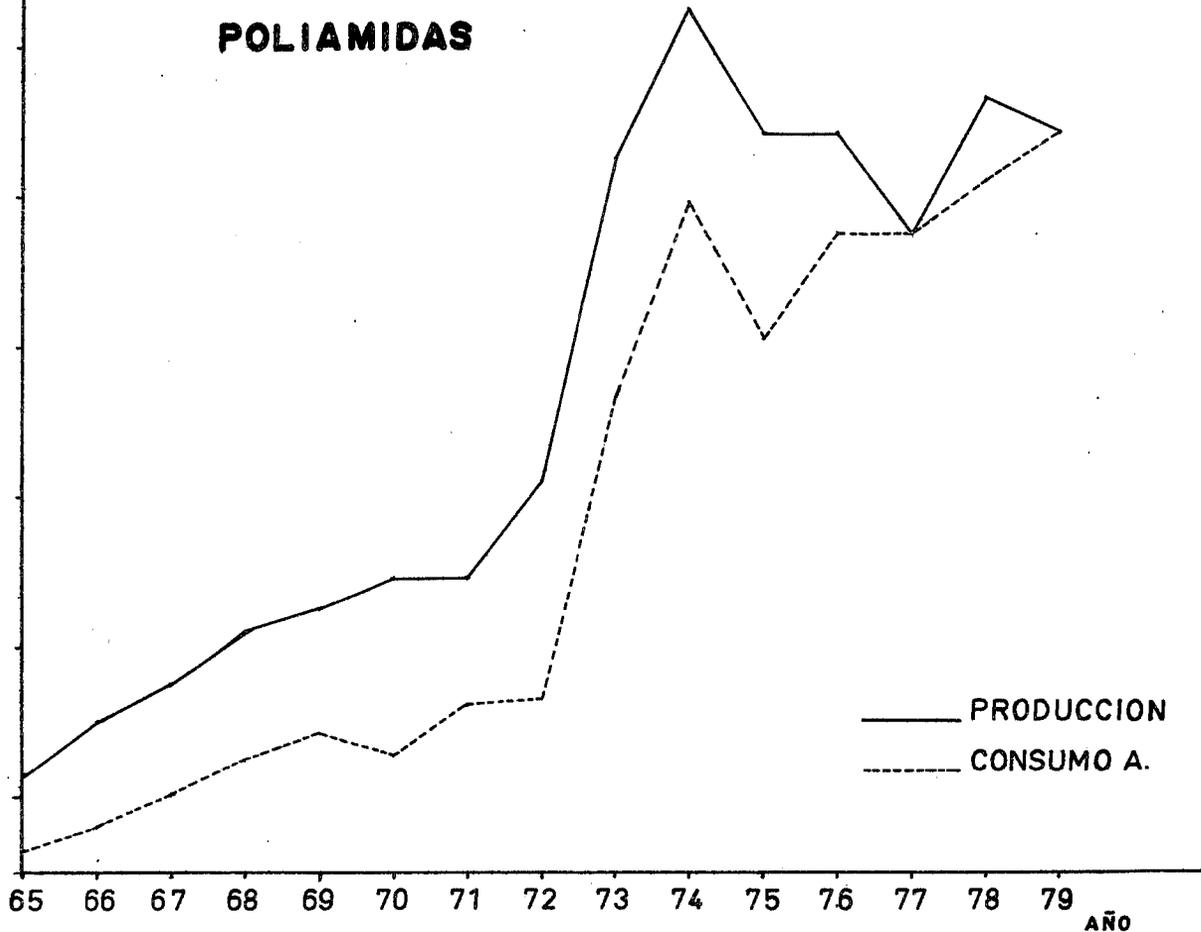
78

79

AÑO

— PRODUCCION
- - - CONSUMO A.

GRAFICA No.15



POLIMETACRILATO DE METILO

Generalidades:

Este tipo de resinas han llegado a ser de las más populares dentro de los plásticos, debido a su transparencia e inherente brillantez.

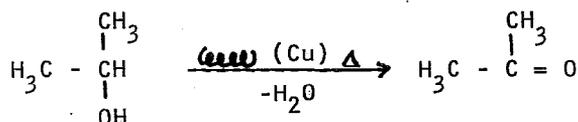
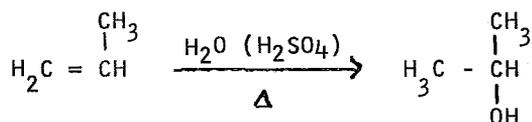
El iniciador en la investigación fundamental sobre la síntesis y polimerización de este material fué el Dr. Otto Rohm. En 1901 la investigación y desarrollo para su uso general fué hecho por la "Imperial Chemical Industries, LTD" (ICI)- en Inglaterra.

Mientras que en Estados Unidos los proveedores fueron "Rohm and Hass" y la compañía "Dupont".

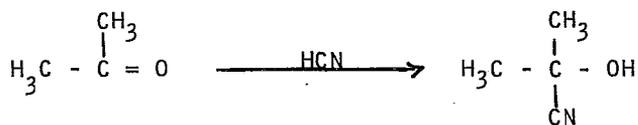
Estos plásticos se ofrecían en venta, desde 1931, como materiales para recubrimiento y laminación de vidrio, bajo los nombres comerciales de "Acryloide" y Plexigum". En 1936 la resina de metacrilato de metilo fué introducida en forma de hoja transparente por la compañía "Rohm and Hass" como "Plexiglas" y la "Dupont", en 1937 ofreció hojas y polvos moldeables bajo el nombre comercial de "Lucita". El polvo moldeable de "Rohm and Hass" originalmente llamado cristalina, no llegó a ser aprovechable sino hasta 1938.

El nombre de "Lucita" es debido a que transmite la luz cualquiera que sea su forma, es lo más cercano al vidrio mineral aunque tiene menor dureza y reblandece a 140°C comenzando a emitir burbujas del monómero cuando se sobre-calienta.

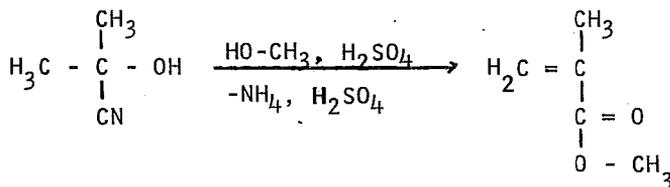
El monometacrilato de metilo, se prepara a base de acetona, la cual se obtiene por fermentación o por vía petroquímica a partir del propileno: se pasa una corriente bien distribuida de propileno en agua acidulada, a la temperatura de ebullición del propileno, dando el alcohol isopropílico. Este se pasa en fase de vapor al través de espirales de cobre al rojo sombra, se deshidrogena dando la acetona:



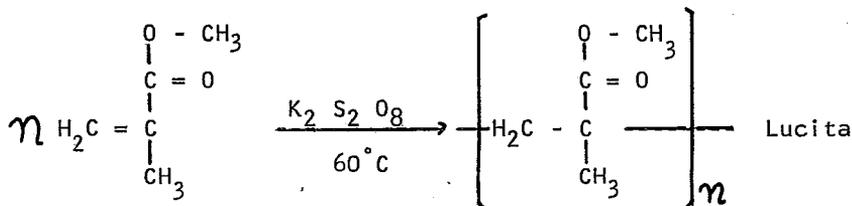
La acetona se convierte primero en cianhidrina por la adición de ácido cianhídrico:



La cianhidrina al reaccionar con un alcohol y ácido sulfúrico (para obtener el metacrilato de metilo se emplea metanol) da el ácido alfa-hidroxisobutírico, la deshidratación elimina el grupo OH.



Ya obtenido así, el monometacrilato de metilo, se le adiciona el catalizador inhibiente para evitar una polimerización espontanea y se almacena para su posterior venta. En caso de que no se almacene se procede a polimerizar el monómero con catalizador polimerizante de persulfato de potasio según la reacción siguiente:



El producto que se obtendrá es termoplástico, puesto que al abrirse la doble ligadura en el monómero se forman radicales divalentes según la notación 2:2 con la que solo se obtienen polímeros termoplásticos. (8)

Ventajas: alta transparencia y claridad muy semejante a la del vidrio in-orgánico aunque de menor dureza, excelente transmisión de la luz, buena flexibilidad, estabilidad al ambiente, obtenible en todos los colores transparentes, mediante la adición de colorantes insolubles en agua, bastante durables.

Desventajas: tendencia al flujo en frío (deformación permanen-

te que experimenta cualquier material plástico o no, al aplicarle un esfuerzo determinado a una temperatura específica y a un tiempo definido), relativo alto punto de reblandecimiento (alrededor de 140°C), moderada resistencia química, relativa resistencia al rayado, cambio dimensional de 0.5% después de todo tratamiento, difícil moldeo, baja estabilidad óptica. (26)

Usos: las cualidades ópticas de estos plásticos tienen aplicación principalmente en la manufactura de instrumentos quirúrgicos, capas intermedias de instrumentos de seguridad, anteojos, lentes de contacto, cámaras ópticas, para anuncios y reflectores de iluminación en carreteras, reflectores diversos, así como también para carátulas de radio y automóviles, para rellenos y cojinetes de empaque, para objetos decorativos, carátulas de relojes, para la inclusión de especímenes minerales, vegetales y animales en el seno de bloques polimetacrílicos y para otros más. El material es prácticamente impermeable e impenetrable a la humedad; este factor combinado con brillantez, dureza, estabilidad y colorabilidad, hacen de él un material ideal para placas dentales y dientes artificiales blanqueados con óxido de titanio (TiO_2); su resistencia al intemperismo y su claridad hacen que los polimetacrilatos sean usados ampliamente. (8, 26).

PRODUCCION EN MEXICO

En el país no se produce el compuesto monómero. Las necesidades se cubren totalmente mediante la importación del mismo. En lo que respecta al polímero del metil metacrilato hay varias compañías que lo fabrican en México. (8)

La fabricación de este plástico es así:

Del tanque de almacenamiento del monómero, por medio de una bomba se translada este hasta la torre de destilación en donde se le va a separar el catalizador inhibiente, el monómero sin catalizador inhibiente queda en los platos superiores de la torre, enseguida se transfiere a un reactor de polimerización en donde se distribuye en agua que contiene en solución un catalizador polimerizante (persulfato de potasio); bajo agitación enérgica se mantiene la dispersión haciendo pasar vapor por la camisa del reactor hasta que la suspensión de leⁿtejuelas formadas no sea posible sostenerla estable a pesar de la agitación vigorosa lo cual indica la terminación del proceso. Se drena el polimerizador a una centrífuga donde los gránulos se lavan con abundante agua para quitarles las impurezas de ahí se transfiere a un secador de charolas, esto es cuando la producción es pequeña, cuando es grande se secan con una corriente de aire caliente en banda transportadora, quedando secos los gránulos y seguidamente empacandolos para ser utilizados en formulaciones para moldear termoplásticos, como: vari -

PRODUCCION INDUSTRIAL DE POLIMETACRILATO DE METILO POR EL PROCESO EN SUSPENSION

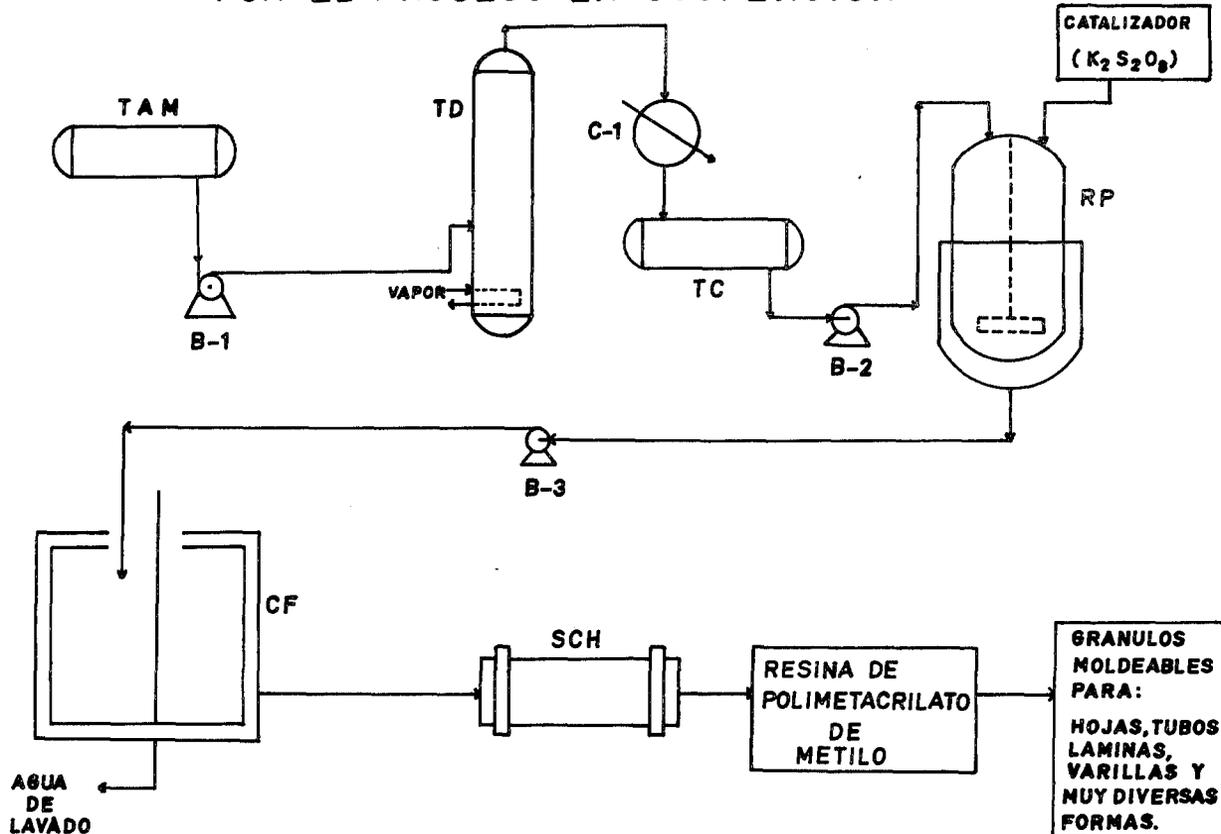


DIAGRAMA No. 15

llas, tubos, láminas, hojas y muy diversas formas. (26)

La ilustración de este proceso se presenta en el diagrama # 15 El polímero, se utiliza esencialmente en los siguientes sectores de actividades: promordialmente en la fabricación de láminas acrílicas (aproximadamente un 60% del volumen de importación se aplica al uso de este producto). La lámina acrílica - en términos generales se le utiliza en la construcción por ejemplo en ventanería y puertas y en muchos casos en forma decorativa sustituyendo al vidrio. El 40% restante del polímero se usa en la fabricación de hules sintéticos y pinturas acrílicas. (8)

DESCRIPCION DEL EQUIPO

TAM Tanque de almacenamiento de monómero

B-1 }
B-2 } Bombas
B-3 }

TD Torre de destilación

C-1 Condensador

TC Tanque receptor de condensados

RP Reactor polimerizador

CF Centrífuga

SCH Secador de charolas

ASPECTO ECONOMICO

Esta resina es fabricada con monómero importado en su totalidad.

De acuerdo con la información proporcionada por la Secretaría de Industria y Comercio, en el año de 1974 se estimaba que - dos años más tarde se fabricaría el monómero nacionalmente, - pero debido a que la demanda no justifica la instalación de - esta planta, no se ha llevado a cabo, siguiendose importando hasta el momento el metacrilato de metilo, lo cual se hace - preferentemente de los Estados Unidos, República Federal Alemana e Inglaterra, y en este orden es la magnitud de la importación. (8)

Según datos estadísticos la primera importación de este material se realizó en el año de 1964. Anterior a este año, se - efectuaban importaciones de resinas poliacrílicas y estas han seguido hasta la fecha. Hemos reunido información sobre la producción e importación de polimetacrilato de metilo desde el - año de 1965, hasta el de 1979, siendo los siguientes: (3)

AÑO	PRODUCCION (TONS.)	IMPORTACION (TONS.)	EXPORTACION (TONS.)	CONSUMO	AP.
1965	915	----	----	915	
1966	1379	----	----	1379	
1967	1798	-----	----	1798	
1968	2038	----	----	2038	
1969	2713	----	----	2713	

AÑO	PRODUCCION (TONS.)	IMPORTACION (TONS.)	EXPORTACION (TONS.)	CONSUMO AP.
1970	3140	----	----	3140
1971	3795	----	----	3795
1972	4160	----	----	4160
1973	5131	----	----	5131
1974	5588	----	----	5588
1975	4850	----	----	4850
1976	6350	----	----	6350
1977	7990	----	----	7990
1978	7300	----	----	7300
1979	7500p	----	----	7500p

Fuente de información: Asociación Nacional de la Industria Química.

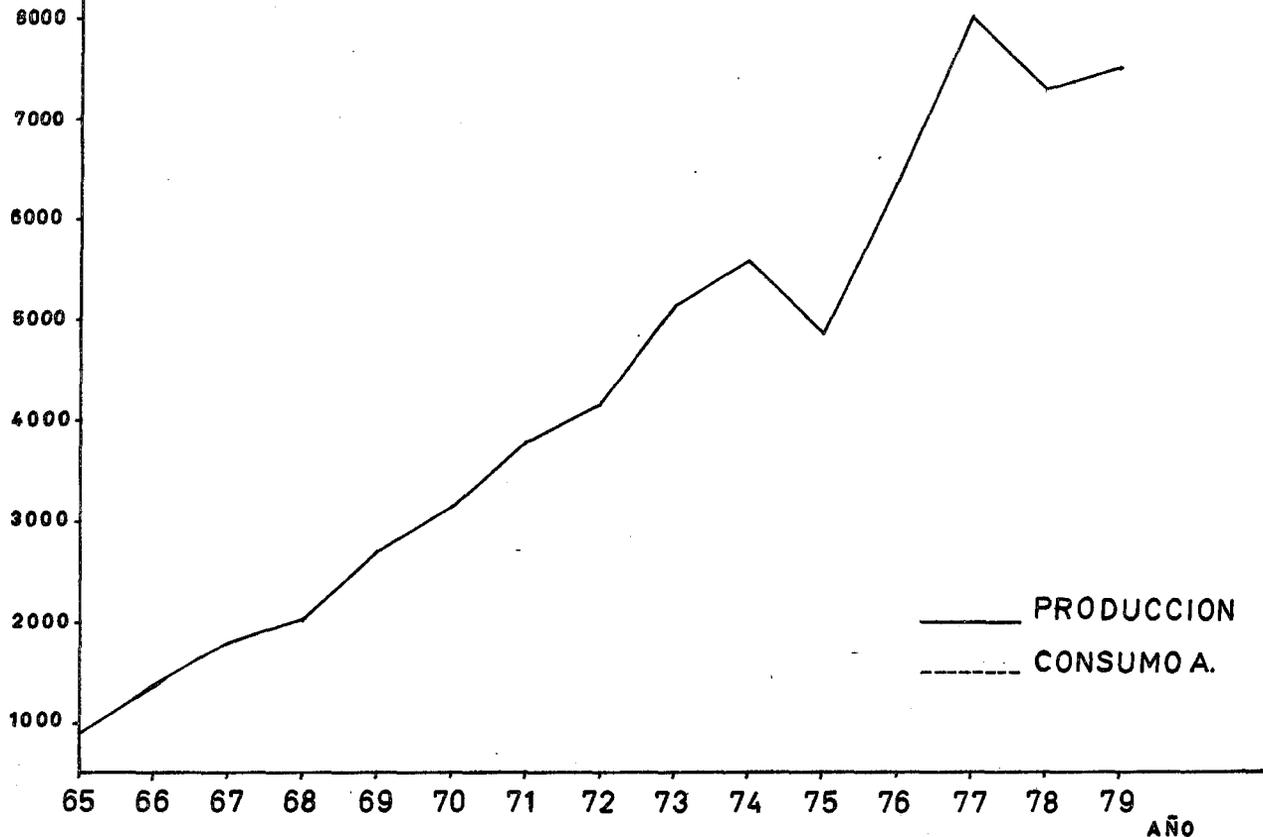
La representación de estos datos se encuentran en la gráfica No. 16.

El consumo de resinas de polimetacrilato de metilo en México se ha incrementado lentamente en comparación con la demanda de otros plásticos, debido principalmente al costo elevado del monómero, por lo que la resina resulta con precios elevados.

Los principales fabricantes de esta resina son:

TONELADAS

POLIMETACRILATO



GRAFICA No. 16

Industrias Resistol, S. A.

Plastiglas, S. A.

Rohm and Hass de México, S. A. de C. V.

RESINAS EPOXICAS

Generalidades:

La historia de las resinas epóxicas es más o menos reciente, el crédito de haber desarrollado inicialmente y sintetizado las llamadas resinas epóxicas le corresponde al Dr. Pierre - Castan de Suiza, que en 1936, produjo una resina de color ambarino de bajo punto de fusión, la cual hizo reaccionar con anhídrido ftálico produciendo un compuesto termoestable. El Dr. Castan trabajando para la "De Trey Frères" de Suiza, desarrolló un uso de esta resina, en la fabricación de dentaduras y artículos moldeados por vaciado.

En 1939 en los Estados Unidos de Norteamérica, el Dr. Greenlee, trabajando para la "Devoe-Raynolds", observando la síntesis - de la Epiclorhidrina con bisfenol A, dió con una forma de obtener resinas para recubrimientos, observando que estas resinas no contenían ligaduras de tipo éster sensibles a álcalis caústicos.

Las resinas de Epiclorhidrina-bisfenol A, han sido el fruto - de varias décadas de investigación.

Así se observa que el primer intento para fabricar resinas - epóxicas se realiza en 1947 en los Estados Unidos y de una base de producción cero para propósitos prácticos, aumentó a 20 millones de libras anuales, en 1957 fué de 30 millones y de - 1957 a 1965 se incrementó hasta 110 millones de libras.

Hasta 1960 aproximadamente la mayoría de estas resinas eran del tipo sólido, hasta que se produjo el éster líquido de diglicil bisfenol.

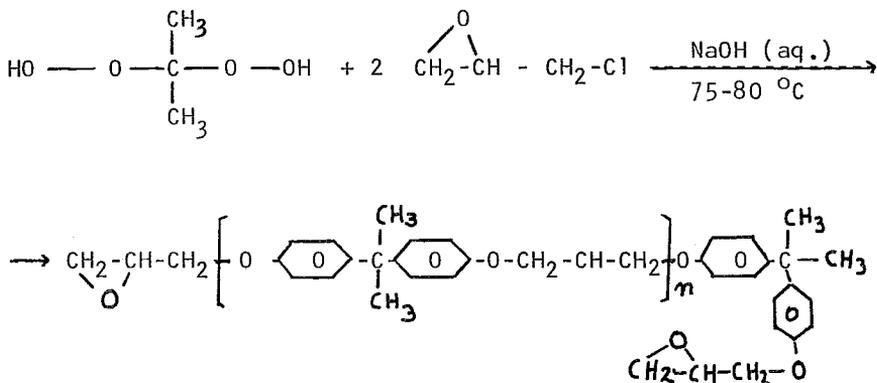
Simultáneamente se exploró una nueva ruta para la síntesis de resina epóxica, sabiendo que en 1909 las olefinas se podían convertir a grupos epoxi por medio de una reacción con parácidos y ácido hipocloroso seguido por una dehidrohalogenación. El trabajo de investigación duró de 1944 a 1948 por el Dr. Swern y en 1950 la reacción adquirió importancia comercial en la producción de plastificantes epoxidados de acéite de soya, para resinas vinílicas. Estos materiales epoxidados sin embargo solo reaccionan lentamente con agentes solidificantes que contengan hidrógeno activo y no son apropiados para la aplicación de plásticos termoestables.

Después de 1950 el trabajo del Dr. Swern se extendió hacia la síntesis de nuevas resinas epoxi de reactividad satisfactoria con materiales que contengan hidrógeno activo.

Este trabajo fué continuado por vários investigadores como el Dr. Benjamin Phillips de "Unión Carbide Chemicals" y el Dr. Frank Greenspan de "Food Machinery Corporation" de Estados Unidos de América y en Europa por los Drs. Batzer, Ernst, Fisch y Porret de "Ciba Ltd".

Así el desarrollo de estas resinas ha adquirido proporciones enormes y se fabrica tanto en los países americanos y europeos como en los asiáticos y africanos.

Obtención de la resina epoxica:



Las resinas epóxicas se pueden elaborar también por la reacción de una olefina, con compuestos, que contengan oxígeno, tales como peróxidos o perácidos y además por la deshidrohalogenación de clorhidrina preparadas por métodos diferentes al que inicialmente describimos.

El notable desarrollo tenido por estas resinas se debe a que las mismas, una vez curadas, presentan en forma simultánea - las siguientes propiedades:

Adhexividad a las superficies, flexibilidad, dureza, resistencia química, tenacidad. Se pueden agregar como propiedades - de gran interés para los empleos estructurales, su estabilidad dimensional, buena rigidez dieléctrica y la nula contracción durante el fraguado.

Es de destacarse que ninguna de las otras resinas conocidas - hasta ahora presentan todas estas propiedades simultáneamente.

Ahora describiremos las ventajas, las desventajas y los usos de estas resinas, en su forma de compuesto moldeable y en forma de adhexivo.

Compuestos moldeables:

Ventajas: estabilidad dimensional del producto, excelentes uniones a las cargas e inserciones, excelentes propiedades eléctricas y mecánicas, buena resistencia química, buenas propiedades de flujo, lo que permite el empleo de menores presiones de trabajo y además permite el empleo de moldes más compactos y por lo tanto de menor costo, baja contracción, lo que permite buena reproducibilidad.

Desventajas: precio mayor que las resinas convencionales, sus altos esfuerzos adhesivos inertes, ocasionan cierta dificultad para separar el molde, debido a las características de flujo el diseño del molde debe ser compacto, para evitar el flash y la limpieza excesiva debido a que las velocidades del flujo son sensibles a la temperatura, ésta se debe mantener bien controlada.

Usos: en la elaboración de cuerpos transparentes, pelotas de boliche, juntas especiales para cinescopios de televisión, partes especializadas con propiedades aislantes eléctricas, como: pequeños engranes y pequeños moldes plásticos, para encapsular módulos soldados y circuitos impresos; para proteger componentes, como: capacitores, bobinas, etc., para impregnar y encapsular todos los tipos de transformadores y motores,

así como componentes magnéticos, como: bobinas e inductores.
(22)

Adhesivos:

Ventajas: se pueden unir materiales diferentes eliminando - problemas galvánicos, la cura se puede verificar a baja temperatura y aún a temperatura ambiente y sin presión, se pueden obtener uniones a prueba de ruptura y ataque químico, - uniones muy uniformes sin filetes semejantes a los de soldadura.

Desventajas.- Excelente preparación de las superficies por pegar, la resistencia al impacto para materiales que trabajan a alta temperatura es baja.

Usos: para uniones de metales diferentes: como primers, promueven la adhesión de una capa subsecuente de algún recubrimiento o bien para improvisar resistencia a la corrosión, - así mismo se usan como intersuperficies para facilitar la adherencia de concreto fresco al viejo, como adhesivos de tanques de almacenamiento de productos químicos y calafateado de barcos y para pegar las cerdas de brochas de pintar, para sellar tuberías de conducción de fluidos corrosivos y para - algunos fines de mantenimiento, para pegar madera y otros materiales estructurales débiles, para pegar plásticos y vidrios, como recubrimientos de equipos industriales. (6)

PRODUCCION INDUSTRIAL EN MEXICO

La producción en nuestro país de las resinas epóxicas es en base generalmente del producto de la reacción entre la epíclorhidrina y el bisfenol A, a este producto comercialmente se le conoce con el nombre de DGEBA (diglicil éter-bisfenol A). Existen dos procesos para la obtención del DGEBA, uno en el cual se obtiene resina epoxi de peso molecular aproximado de 380 y otro donde se obtiene una resina de alto peso molecular. En éste trabajo solo se analizará el primero.

Proceso de obtención de resina de peso molecular aproximado de 380.- este producto es la resina epóxica líquida, básica en la tecnología industrial.

En un reactor provisto de chaqueta de vapor y agitador central de ancla, se adicionan 15 moles (1388 partes) de epíclorhidrina y 1.5 moles (342 partes) de bisfenol A. Se acciona el agitador y se calienta la mezcla hasta 119 °C y el reflujo de la epíclorhidrina empieza a 112 °C. Por un período de tres horas y media se dosifican tres moles de NaOH en solución acuosa de 40% a la mezcla en estado de ebullición. El calentamiento se efectúa 15 minutos después que se ha añadido toda la sosa. La mezcla reaccionante se somete a destilación para separar la epíclorhidrina que no ha reaccionado.

Para separar la sal formada del "crudo" se utilizan aproximadamente 550 partes de tolueno con agitación, filtrando la mez

cia posteriormente. La torta de sal se lava con más tolueno con agitación, integrando el líquido de lavado con más tolueno, integrando el líquido de lavado al filtrado y se destila para eliminar el tolueno a 2 mm de Hg y 170°C. Finalmente la resina es clarificada al pasarla al través de un filtro fino

El producto resultante es viscoso obteniéndose 509 partes, - tiene un punto de reblandecimiento de 6°C. Por el método de Durrans Mercurry, tiene un valor epoxi de 0.519 por cada --- 100 gr. y contiene 0.52% de cloro. (6)

El diagrama del proceso es el No. 16

En la preparación de una resina epóxica sólida, el proceso anterior es ligeramente modificado.

La resina epoxi producida por el método anterior no puede ser polimerizada a una velocidad razonable por calor únicamente; aún calentandola a 200 °C el efecto es muy pequeño. Por esto se le agrega a la resina compuestos reactivos conocidos como agentes curantes, estos agentes pueden ser verdaderos catalizadores que inducen a la polimerización, propiamente dicho, en la resina epoxi.

En las aplicaciones adhesivas los agentes curantes más efectivos son las poliaminas, y en menor proporción los anhídridos de ácido policarboxílicos y las resinas fenólicas. Las poliaminas pueden ser alifáticas o aromáticas.

También se les adicionan cargas, principalmente en los adhe

PRODUCCION INDUSTRIAL DE RESINAS EPOXICAS

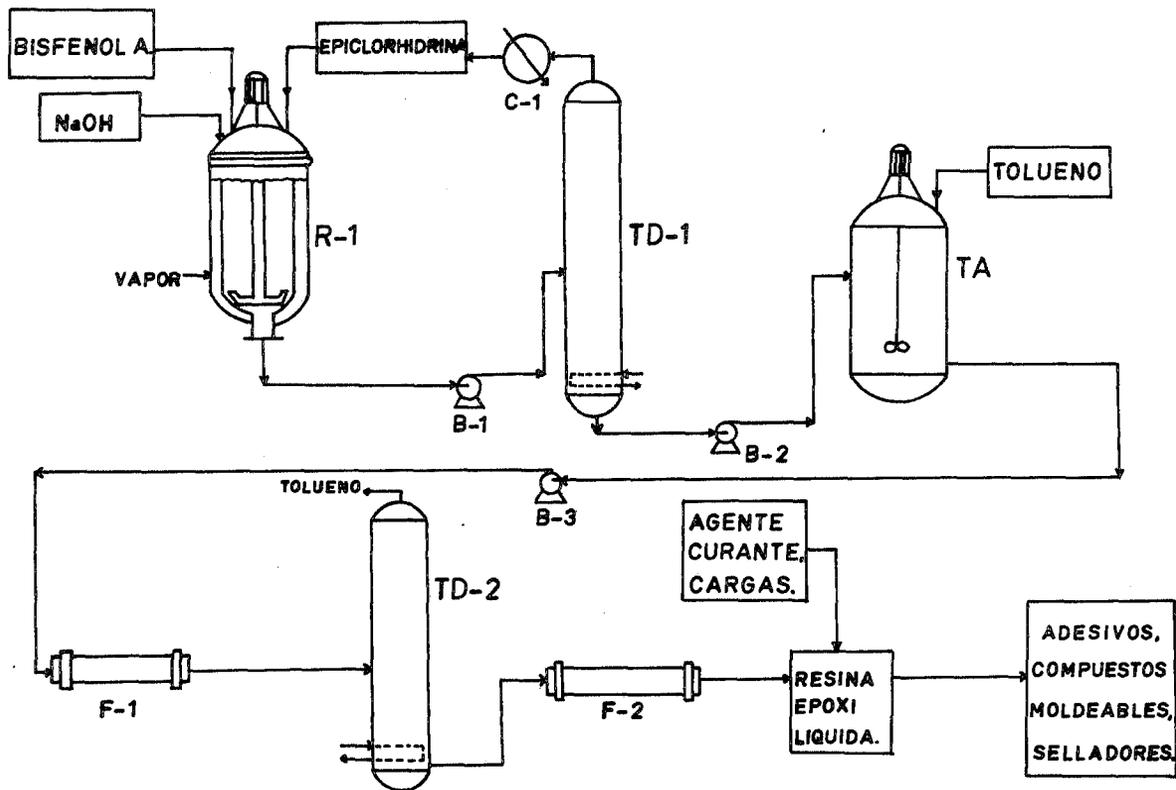


DIAGRAMA No.16

DESCRIPCION DEL EQUIPO

R-1 Reactor provisto de chaqueta de vapor y agitador central de ancla.

C-1 Condensador total

TD-1 Torre de destilación

TA Tanque con agitación

F-1 Filtro prensa

TD-2 Torre de destilación a baja presión

F-2 Filtro fino

B-1 }
B-2 } Bombas
B-3 }

sivos epoxi y pueden ser muy baratas, como la arena, costosas como las hojuelas de plata; de un precio moderado, como el óxido de aluminio; hasta excesivamente caros como las fibras de boron. Esto lógicamente se hace para reducir costos; así como también el de alterar el estado físico de los adhesivos aún sin curar, haciendolos más espesos, creando en algunos casos tixotropía parcial, etc. .

Si se requieren sistemas epoxi más flexibles entonces se les añade moléculas de cadenas largas, que pueden ser no-reactivas (plastizantes) o escasamente reactivas (flexibilizantes). Las cadenas largas reactivas de los flexibilizantes le dan flexibilidad interna a las cadenas moleculares, mientras que los plastizantes, no-reactivos, permiten un resbalamiento entre las moléculas y distorsión temporal. Como ejemplo de flexibilizantes tenemos a los compuestos de tiocol polisulfuro y ciertas versamidas. Los plastizantes más comunes utilizados en la industria son los propilén glicoles, el ciclohexanol, la diacetona alcohol y el fenil "cellosolve", el dibutil ftalato y el dioctil ftalato.

En algunas ocasiones los adhesivos epoxi se constituyen a partir de una mezcla de la resina epoxi con otras resinas para promover alguna propiedad física en especial. Algunos de los sistemas más utilizados son:

- 1.- Epoxi-polisulfuro
- 2.- Epoxi-fenólicos
- 3.- Epoxi-poliámidas
- 4.- Epoxi-nylon

ASPECTO ECONOMICO

Se podría decir que el mercado nacional fué adecuadamente satisfecho con la producción nacional, en tanto que las importaciones fueron muy pocas.

La demanda de estas resinas ha sido desde la década de los setentas, alta, ya que estas en un 60% son utilizadas como componentes en pinturas, recubrimientos y adhesivos, por ejemplo en el año de 1968 durante la XIX Olimpiada, hubo una demanda bastante grande de pinturas para los edificios de portivos con la consecuente demanda de las resinas epóxicas, así mismo en la industria de la construcción las resinas epóxicas como adhesivos han sustituido a muchos materiales tradicionales como: clavos, remachés, tornillos, etc., en la unión de piezas.

También las industrias requieren mucho de estas resinas para sus instalaciones y equipos industriales como protección contra productos químicos, ambientales nocivos industriales y en general contra la corrosión. (3)

La producción e importación de esta resina se resume en la siguiente tabla, se encontraron datos que datan del año de 1963:

AÑO	PRODUCCION (TONS.)	IMPORTACION (TONS.)	EXPORTACION (TONS.)	CONSUMO AP.
1963	300	50	---	350
1964	422	100	---	522
1965	600	---	---	600
1966	675	36	---	711

Como se puede observar la industria de resinas epoxi es muy importante, ya que de ella dependen muchas otras industrias.

(2)

AÑO	PRODUCCION (TONS.)	IMPORTACION (TONS.)	EXPORTACION (TONS.)	CONSUMO AP.
1967	710	40	---	750
1968	820	13	---	833
1969	815	1.5	---	816.5
1970	990	10.2	---	1000.2
1971	1020	15.2	---	1035.2
1972	1100	61.8	---	1161.8
1973	1220	66.6	---	1286.6
1974	1826	40.7	---	1866.7
1975	2300	12	---	2312
1976	2475	52.1	---	2457.1
1977	2484	49	---	2533
1978	3556	416	---	3972
1979	4000p	---	---	4000p

Fuente de información: Asociación Nacional de la Industria Química.

La gráfica No. 17, nos representa la variación anual de estos datos.

Los principales productores de esta resina son:

Devoe de México, S. A.

Productora Química de Jalisco, S. A.

Admex, S. A.

Ciba de México, S. A.

La participación relativa de estas resinas en el mercado de resinas sintéticas ha sido pequeña en comparación al de otras resinas por ejemplo en el año de 1974 fué de 0.5%, en 1975 -

TONELADAS

RESINAS EPOXI

4000

3000

2000

1000

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

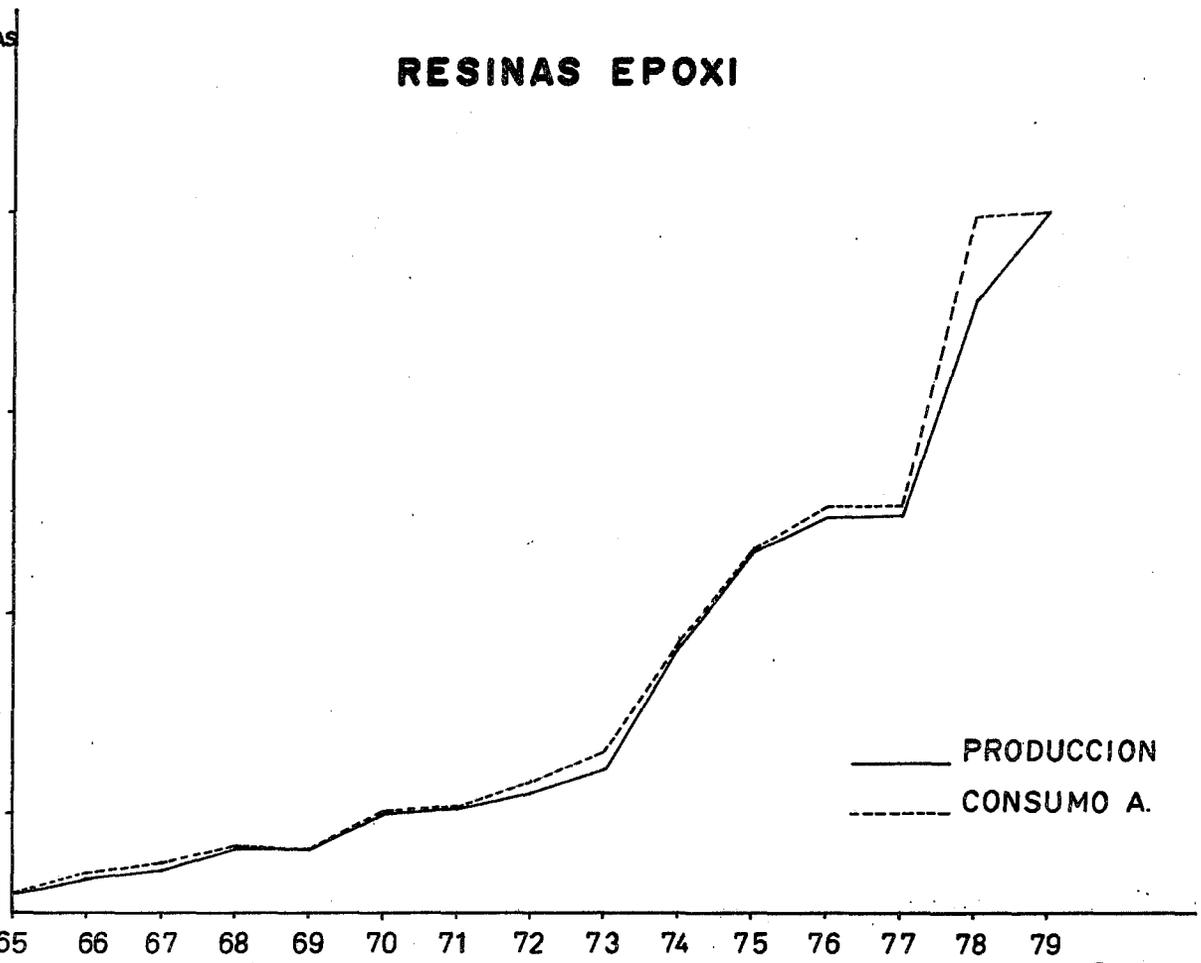
77

78

79

AÑO

— PRODUCCION
- - - CONSUMO A.



GRAFICA No 17

fué de 0.8%, en 1976 bajó a 0.6%, y todavía bajo más en 1977 hasta 0.4%, para 1978 subió a 0.8% y se espera que para 1979, no baje su participación.

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS
PROMEDIOS APROXIMADOS POR KILOGRAMO
DE LOS PLASTICOS QUE SE PRODUCEN
EN MEXICO

INTRODUCCION

Uno de los objetivos más importantes de muchas investigaciones de ingeniería es hacer predicciones, de preferencia empleando ecuaciones matemáticas. Por ejemplo; un ingeniero puede desear predecir la cantidad de óxido que se formaría en la superficie de un metal calentado en un horno durante un intervalo especificado de tiempo a 200°C ó como en nuestro caso que deseamos predecir los precios promedio aproximados de todos los plásticos que se fabrican en el país. Generalmente, tales predicciones requieren que se obtenga una fórmula que relacione la variable dependiente (cuyo valor se desea predecir con una o más variables independientes), en este caso especial la variable dependiente se ha de predecir en función de una sola variable independiente.

En muchos problemas de esta clase, las observaciones de la variable independiente se hacen sin error, o con un error que es insignificante al compararlo con el error (variación aleatoria) de la variable dependiente. Por ejemplo, al medir la cantidad de óxido en la superficie de un metal, la temperatura de calentamiento se puede controlar, en general con buena precisión, pero la medida del espesor del óxido se encontrara sujeta a considerables variaciones aleatorias. Así, aunque la variable independiente se puede fijar en un

valor "x", las medidas repetidas de la variable dependiente nos darán valores "y", que difieren considerablemente, las diferencias entre los valores de "y" se puede atribuir a diferentes causas, en el caso que ponemos de ejemplo del óxido se deben atribuir a errores de medición y a la existencia de otras variables incontrolables, que pueden influir en el valor de "y" cuando "x" permanece fija. En nuestro caso nosotros no trabajamos con valores experimentales sino con precios que son nuestra variable dependiente o sea nuestro valor "y" y las causas por las cuales hay diferencia entre estos valores los podríamos atribuir a los diferentes aspectos socioeconómicos por los que ha atravesado el país.

De esta discusión, debe quedar claro que "y" es el valor de una variable aleatoria cuya distribución depende de "x".

En la mayoría de las situaciones de este tipo, nos interesa principalmente la relación entre "x" y la media de la distribución correspondiente de "y", y nos referimos a esta relación llamándola curva de regresión de "y" con respecto de "x", o brevemente de "y" sobre "x".

En este trabajo el caso en el que nos ocuparemos es en el cual la curva de regresión de "y" sobre "x" es lineal, esto es, cuando, para cualquier "x" dada, la media de la distribución de las "y" está dada por: $\alpha + \beta x$. En general, una "y" observada diferirá de esta media y denotaremos esta diferencia por: ϵ , escribiendo:

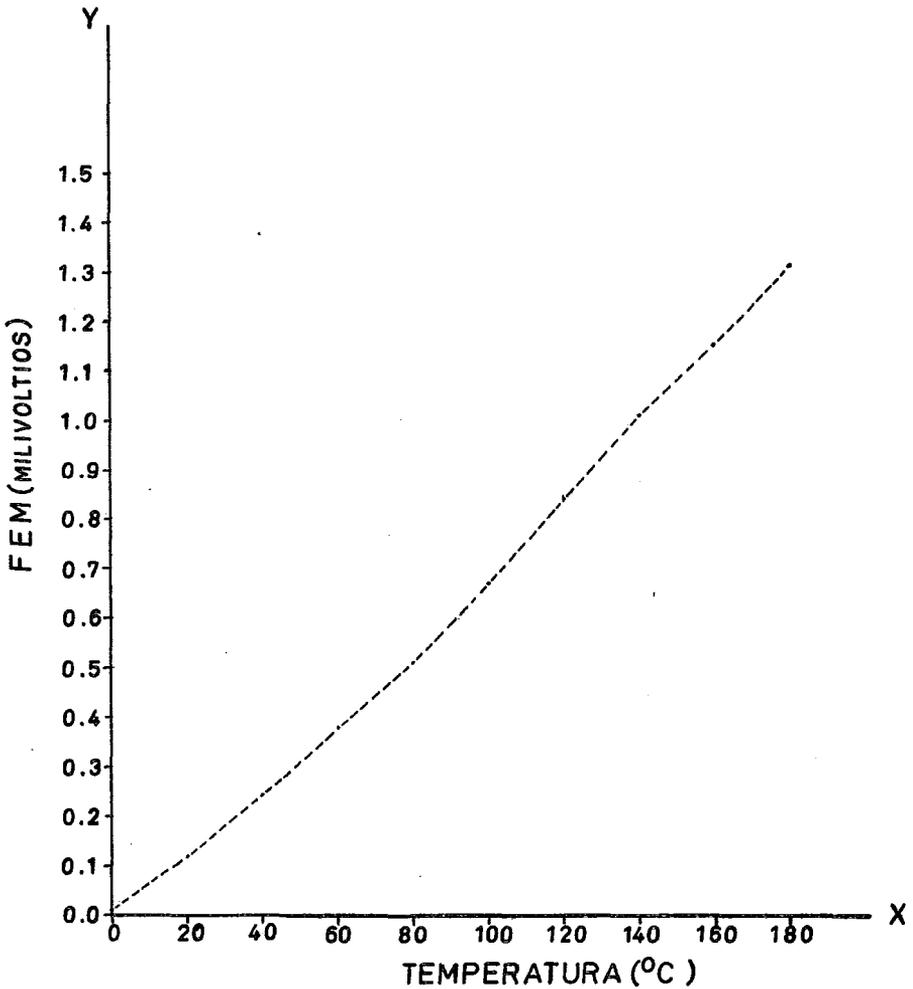
$$Y = \alpha + \beta X + \epsilon \quad (1)$$

Notese que ϵ es un valor tomado por una variable aleatoria y que siempre podremos escoger α de tal manera que la media de su distribución sea igual a cero. El valor de ϵ para cualquier observación dada dependerá de un posible error de medida y de los valores de otras variables diferentes de "x" que tengan influencia en "y".

Para dar un ejemplo en que la curva de regresión de "y" sobre "x" se puede suponer lineal de una forma razonable, consideramos que se va a calibrar un par termoelectrico, midiendo la fuerza electromotriz en milivoltios a varias temperaturas conocidas. En la tabla siguiente (que da los resultados de diez medidas) x_i es la i -ésima temperatura en grados centigrados e y_i es la medida correspondiente al termopar en milivoltios:

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
x_i	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
y_i	0.01	0.12	.24	.38	.51	.67	.84	1.01	1.01	1.31

En la gráfica 18, en que se han marcado estos datos, es evidente que resulta razonable suponer que la relación (curva de regresión) es lineal. (Si el recorrido de "x" se extendiera, se haría evidente que la curva de calibración del termopar no sería lineal, pero una línea recta nos da una excelente aproximación en el recorrido limitado usado en nuestro ejemplo).



GRAFICA No.18.-REGRESION LINEAL.

Nos encontramos ahora ante el problema de usar los datos marcados en la gráfica 18 para calcular los parámetros α y β de la línea de regresión de "y" sobre "x" supuesta. Nótese que estos parámetros determinan completamente la línea de regresión, y que el cálculo de α y β es equivalente a encontrar la ecuación de la recta que "ajusta mejor" los puntos de los datos. En este ejemplo se puede hacer esto "a ojo" y, si experimentadores diferentes hicieran este tipo de líneas, probablemente predijeran que a 110°C , la fuerza electromotriz sería de alrededor de 0.75 milivoltios. Sin embargo, si tenemos que tratar con datos tales como los marcados en la gráfica 19 el problema de encontrar la línea de mejor ajuste no es tan sencillo. Para tratar problemas de esta clase, desarrollaremos un método no subjetivo para ajustar líneas rectas que tiene, además, algunas propiedades estadísticas deseables.

Para establecer formalmente el problema, consideramos que se tienen en observaciones apareadas (x_i, y_i) para las que es razonable suponer que la regresión de "y" sobre "x" es lineal, y queremos determinar la recta (esto es, la ecuación de la recta) que nos da en alguna forma el "mejor" ajuste. Hay diversas maneras de interpretar la palabra "mejor" y el significado que le daremos aquí se puede explicar como sigue. Si se supone que "y" está dada por la ecuación:

$$Y' = a + bX \quad (2)$$

dando a y b son constantes, entonces ϵ_i , el error al suponer el valor de "y" correspondiente a la x_i dada, es:

$$Y_i - y'_i = \epsilon_i \quad (3)$$

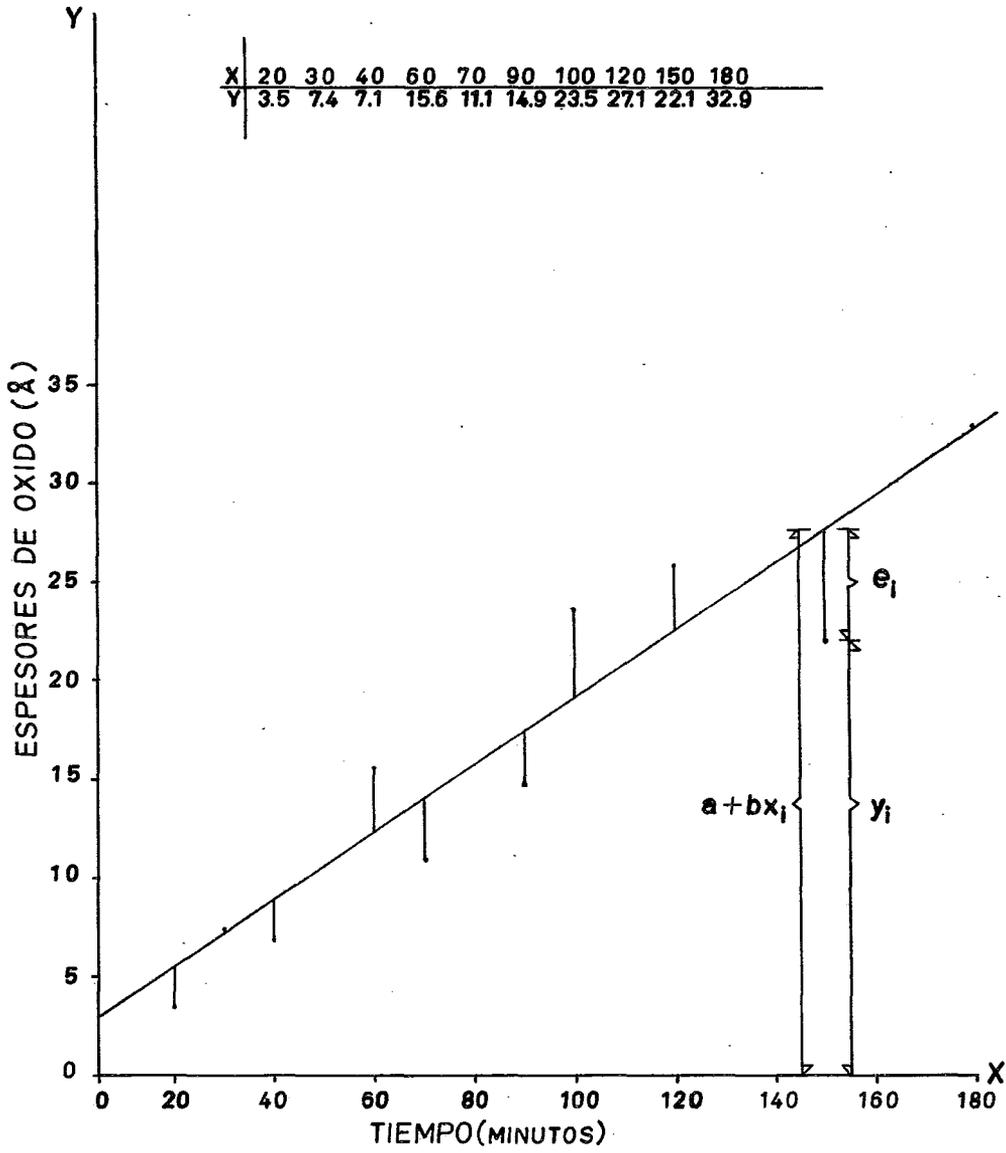
Nótese que la ecuación $y' = a+bx$ nos da una estimación de la ecuación de la línea de regresión cuya ecuación real, pero desconocida, es $y = a + Bx$. El error real al predecir y_i es ϵ_i , y este error se estima por la cantidad $y_i - y'_i = \epsilon_i$. Trataremos de determinar a y b de tal forma que los errores estimados sean tan pequeños como sea posible, en algún sentido.

Como no podemos hacer mínimo cada ϵ_i individualmente, se sugiere, de manera inmediata, que tratemos de hacer su suma ϵ_i tan cercana a cero como sea posible. Sin embargo, como esta suma se puede hacer igual a cero de muchas maneras y por lo tanto para muchas líneas rectas, pues basta que los errores positivos y negativos se compensen anulándose su suma, haremos mínima la suma de los cuadrados de los ϵ_i . En otras palabras, escogeremos a y b de tal forma que:

$$\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2 \quad (4)$$

sea mínima. Nótemos, en la gráfica 19, que esto es equivalente a hacer mínima la suma de los cuadrados de las distancias verticales de los cuadrados de las distancias verticales de los puntos a la línea. El criterio, llamado criterio de mínimos cuadrados, nos da valores de a y b (estimaciones

X	20	30	40	60	70	90	100	120	150	180
Y	3.5	7.4	7.1	15.6	11.1	14.9	23.5	27.1	22.1	32.9



GRAFICA No.19- CRITERIO DE MINIMOS CUADRADOS.

de α y β) que tienen muchas propiedades deseables.

Una condición necesaria para un mínimo relativo es la anulación de las derivadas parciales con respecto a a y b .

Entonces tenemos:

$$\lambda \sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)] (-1) = 0 \quad (5)$$

$$\lambda \sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)] (-x_i) = 0 \quad (5')$$

y volviendo a escribir estas ecuaciones en una forma más conveniente obtenemos las ecuaciones siguientes, llamadas ecuaciones normales:

$$\sum_{i=1}^n y_i = an + b \sum_{i=1}^n x_i \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i y_i = a \sum_{i=1}^n x_i + b \sum_{i=1}^n x_i^2 \quad (6')$$

Las ecuaciones normales son un conjunto de dos ecuaciones lineales con dos incógnitas; su resolución simultánea nos da los valores: a y b de la recta que proporciona el mejor ajuste de datos dados, de acuerdo con el criterio de mínimos cuadrados, notemos que se pueden recordar fácilmente de la manera siguiente; primero escribimos la ecuación siguiente: $y_i = a + bx_i$ y luego la ecuación: $x_i y_i = ax_i + bx_i^2$, obtenida multiplicando ambos miembros de la primera ecuación por x_i . Si ahora sumamos los dos miembros correspondientes de cada una de estas ecuaciones, obtenemos las dos ecuaciones normales (después de algunas simplificaciones algebraicas sencillas).

Ahora bien, si la variable independiente "x" es el tiempo, los datos muestran los valores de "y" en diferentes tiempos. Los datos ordenados en relación al tiempo se denominan series de tiempo. La recta o curva de regresión de "y" sobre "x" en este caso se llama frecuentemente recta o curva de tendencia y se utiliza a menudo para fines de estimación, predicción o pronóstico, que es el caso que tratamos.

Las relaciones no lineales pueden reducirse a veces a relaciones lineales mediante una adecuada transformación de variables. Pero cuando no es posible esto, el método de mínimos cuadrados se puede aplicar para curvas cuadráticas (parábola), cúbicas, cuárticas y en general cualquier tipo de curvas de mínimos cuadrados correspondientes a la ecuación:

$$Y = a_0 + a_1X + a_2X^2 + \dots + a_nX^n \quad (7)$$

La ecuación anterior se llama ecuación polinomial de n grados, para ejemplificar este método tomaremos el caso de la parábola.

La parábola de aproximación de mínimos cuadrados a la serie de puntos (X_1, Y_1) (X_2, Y_2) (X_n, Y_n) tiene la ecuación:

$$Y = a_0 + a_1X + a_2X^2 \quad (8)$$

donde las constantes: a_0 , a_1 y a_2 , se determinan resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned}\sum Y &= a_0 n + a_1 \sum X + a_2 \sum X^2 \\ \sum XY &= a_0 \sum X + a_1 \sum X^2 + a_2 \sum X^3 \\ \sum X^2 Y &= a_0 \sum X^2 + a_1 \sum X^3 + a_2 \sum X^4\end{aligned}\quad (9)$$

que son las ecuaciones normales para la parábola de mínimos cuadrados.

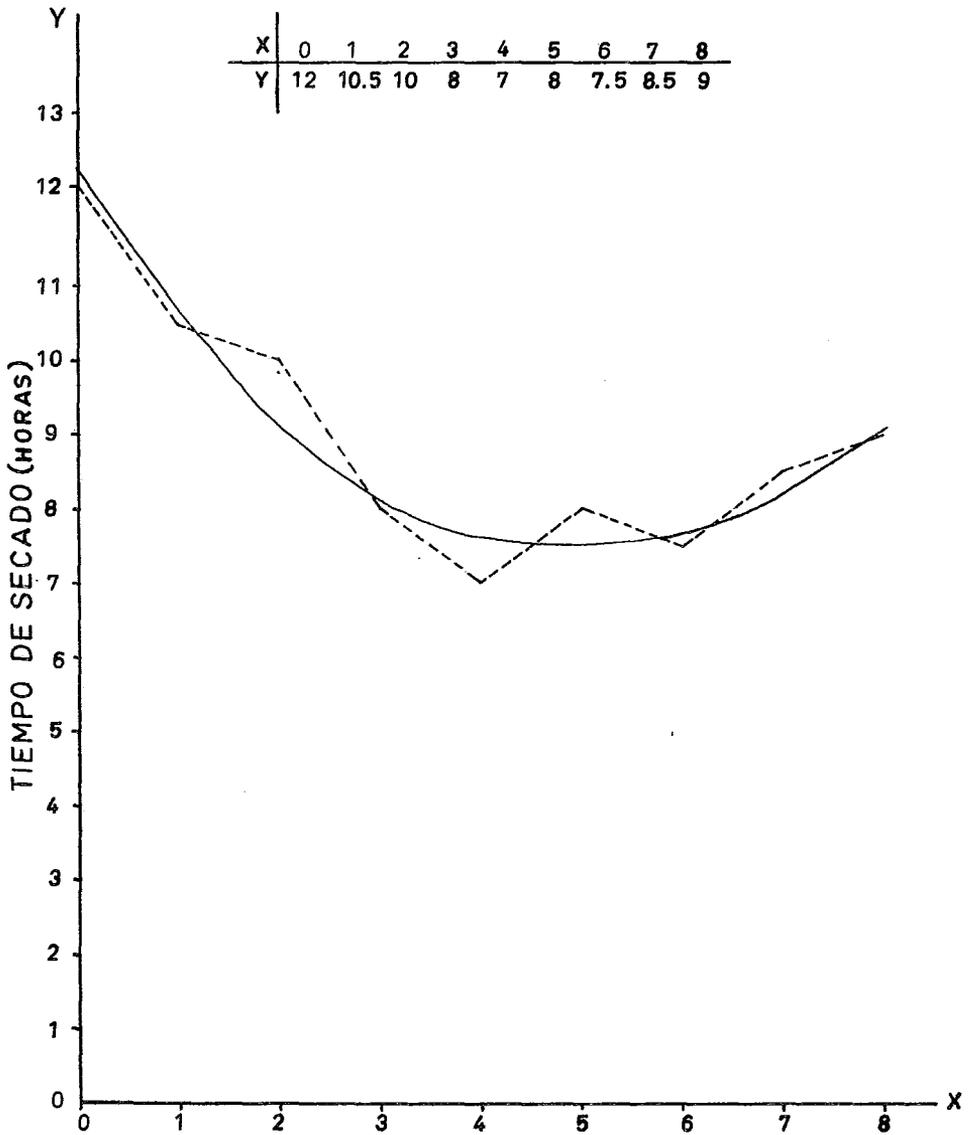
Las ecuaciones (9) se recuerdan fácilmente, observando que se pueden obtener formalmente, multiplicando la ecuación (8) por 1, X y X^2 , respectivamente, y sumando ambos miembros de las ecuaciones resultantes. Esta técnica puede extenderse para obtener las ecuaciones normales de mínimos cuadrados para curvas cúbicas, cuárticas y en general cualquier curva de mínimos cuadrados polinómica.

Para ilustrar el ajuste de una parábola por el método de mínimos cuadrados utilizaremos los datos siguientes, que relacionan el tiempo de secado de un barniz con el aumento de cierto aditivo. La inspección de los datos de la gráfica No. 20, indica que podemos obtener un buen ajuste con una parábola que tiene un mínimo relativo. Calcularemos primero las sumas necesarias para sustituir en las ecuaciones normales, con lo que obtendremos:

$\sum X$	$\sum X^2$	$\sum X^3$	$\sum X^4$	$\sum Y$	$\sum XY$	$\sum X^2 Y$
36	204	1296	8772	805	2990	1697

y tendremos que resolver el siguiente sistema de tres ecuaciones lineales con tres incógnitas.

X	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Y	12	10.5	10	8	7	8	7.5	8.5	9



CANTIDAD DE ADESIVO AL BARNIZ (GRAMOS)
 ADITIVO
 GRAFICA No.20-CURVA DE REGRESION POLINOMICA.

$$80.5 = 9a_0 + 36a_1 + 204a_2$$

$$299.0 = 36a_0 + 204a_1 + 1296a_2$$

$$1697.0 = 204a_0 + 1296a_1 + 8772a_2$$

obteniendo $a_0 = 12.2$, $a_1 = 1.85$ y $a_2 = 0.183$, encontramos que la ecuación de la parábola de mínimos cuadrados es:

$$Y' = 12.2 - 1.85X + 0.183X^2$$

La gráfica de esta ecuación se muestra también en la gráfica 20

Habiendo obtenido esta ecuación, podemos emplearla ahora para predecir el tiempo de secado cuando la cantidad de ^{ADITIVO} aditivo es de 6.5 gr. sustituyendo X 6.5 en la ecuación obtenemos:

$$Y' = 12.2 - 1.85(6.5) + 0.183(6.5)^2 = 7.9$$

esto es, la predicción es de un tiempo de secado de aproximadamente 7.9 horas. Notemos que sería más peligroso usar la ecuación anterior para predecir, por ejemplo el tiempo de secado correspondiente a 24.5 gr. de ^{ADITIVO} aditivo. El riesgo inherente a la extrapolación aumenta considerablemente cuando se emplean polinomios para aproximar funciones de regresión desconocidas.

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS PROMEDIO APROXIMADOS POR KILOGRAMO DE LOS PLASTICOS QUE SE PRODUCEN EN MEXICO; UTILIZANDO EL METODO DE MINIMOS CUADRADOS.

Para poder hacer nosotros una buena proyección al futuro de los precios de los plásticos fabricados en nuestro País, tu vimos que acumular datos de precios para cada plástico desde el año de 1971, datos proporcionados directamente de la Industria, el siguiente paso fué el de escoger el método más adecuado para predecir o pronosticar los precios de estos + plásticos durante 10 años futuros, sabiendo que los datos obtenidos segufan el comportamiento de una línea recta, utilizamos el método de mínimos cuadrados para una línea recta, - este método como ya vimos utiliza las ecuaciones normales - siguientes:

$$\sum_{i=1}^n Y_i = a_n + b \sum_{i=1}^n X_i \quad (\text{I})$$

$$\sum_{i=1}^n X_i Y_i = a \sum_{i=1}^n X_i + b \sum_{i=1}^n X_i^2 \quad (\text{II})$$

en nuestro caso a es la ordenada al origen, n es el número de años y b la pendiente de la recta.

Resolviendo simultáneamente las dos ecuaciones normales obtenemos: a y b, con estas constantes podemos formar la ecuación:

$$Y = a + b_x \quad (\text{III})$$

y sustituyendo valores de "x" en la anterior ecuación logramos estimar "y" que en este caso es el precio del plástico a un x año.

Decimos que los precios son promedio ya que no todas las empresas venden sus productos a un mismo precio, además el precio estimado no se puede considerar el real, es por eso que decimos precios aproximados.

En la tabla No. 1 se muestran los datos obtenidos de los precios de los plásticos desde el año de 1971 hasta el de 1979, y a continuación la proyección al futuro de los precios para cada uno de los plásticos producidos en México (\$/Kg.).

HISTORIA DE LOS PRECIOS DE LOS PLASTICOS QUE SE PRODUCEN EN MEXICO

	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979
1. RES.FENOL-FORMALDEHIDO	5.50	5.20	5.35	6.00	6.20	8.10	8.25	8.80	9.50
2. RES.UREA-FORMALDEHIDO	5.80	5.55	6.00	6.30	6.80	8.75	8.80	9.20	9.30
3. RES.MELAMINA-FORMALD.	12.00	12.50	13.80	14.50	16.00	19.80	22.50	25.50	27.00
4. CLORURO DE POLIVINILO	8.60	9.10	10.00	10.50	11.70	14.00	16.50	17.50	19.30
5. ACETATO DE POLIVINILO	9.50	9.90	10.30	11.50	12.35	15.65	16.25	17.10	17.80
6. RESINAS POLIESTER	8.25	10.30	12.55	15.20	17.00	23.15	24.10	26.00	28.20
7. RESINAS ALQUIDICAS	6.95	7.50	8.05	8.30	9.10	9.40	12.20	13.10	13.95
8. RESINAS MALEICAS	9.50	12.30	14.50	16.00	18.00	22.50	24.30	26.00	27.50
9. RESINAS FUMARICAS	12.00	12.50	13.80	14.40	16.00	19.80	20.55	22.10	23.25
10. BREAS ESTERIFICADAS	10.60	11.50	13.15	15.30	17.50	21.20	23.00	26.10	28.00
11. POLIESTIRENO	7.00	7.50	8.10	11.80	14.25	19.00	21.80	23.45	25.55
12. POLIETILENO B. D.	6.15	6.50	7.00	8.10	9.20	11.50	12.50	13.30	13.70
13. POLIETILENO A. D.	----	----	----	----	----	----	----	14.40	14.40
14. POLIURETANO	32.00	33.00	34.50	36.00	37.80	43.00	44.20	46.80	49.00
15. POLIAMIDAS DEL AC.DIMERICO	31.05	31.05	32.30	37.40	38.00	41.00	42.10	44.00	46.50
16. POLIMETA ACRILATO DE METILO	12.30	13.60	14.20	16.50	19.60	18.30	18.80	20.10	21.25

Fuente: Investigación personal basada en la comunicación con la industria.

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS PROMEDIO APROXIMADO POR
KILOGRAMO DE LAS RESINAS DE FENOL-FORMALDEHIDO.

C A L C U L O S :

Utilizamos las ecuaciones: I y II
calculamos: ΣX , ΣY , ΣXY , y ΣX^2

AÑO	X	Y	XY	X ²
1971	0	5.50	0.0	0
1972	1	5.20	5.70	1
1973	2	5.35	10.70	4
1974	3	6.00	18.00	9
1975	4	6.20	24.80	16
1976	5	8.10	40.50	25
1977	6	8.25	49.50	36
1978	7	8.80	61.60	49
1979	8	9.80	76.00	64
	$\Sigma 36$	$\Sigma 63.20$	$\Sigma 286.30$	$\Sigma 204$

T A B L A N o . 2

AÑO	X (año)	(\$/Kg)
1980	9	9.82
1981	10	10.38
1982	11	10.94
1983	12	11.50
1984	13	12.06
1985	14	12.62
1986	15	13.18
1987	16	13.74
1988	17	14.30
1989	18	14.86
1990	19	15.42

Sustituyendo estos valores en: I y II
tendremos:

$$63.2 = 9a + 36b \quad \text{y} \quad 286.3 = 36a + 204b$$

resolviendo las ecuaciones simultaneamente, obtenemos los valores: $a = 4.78$ y $b = .56$, sustituyendo estos valores en

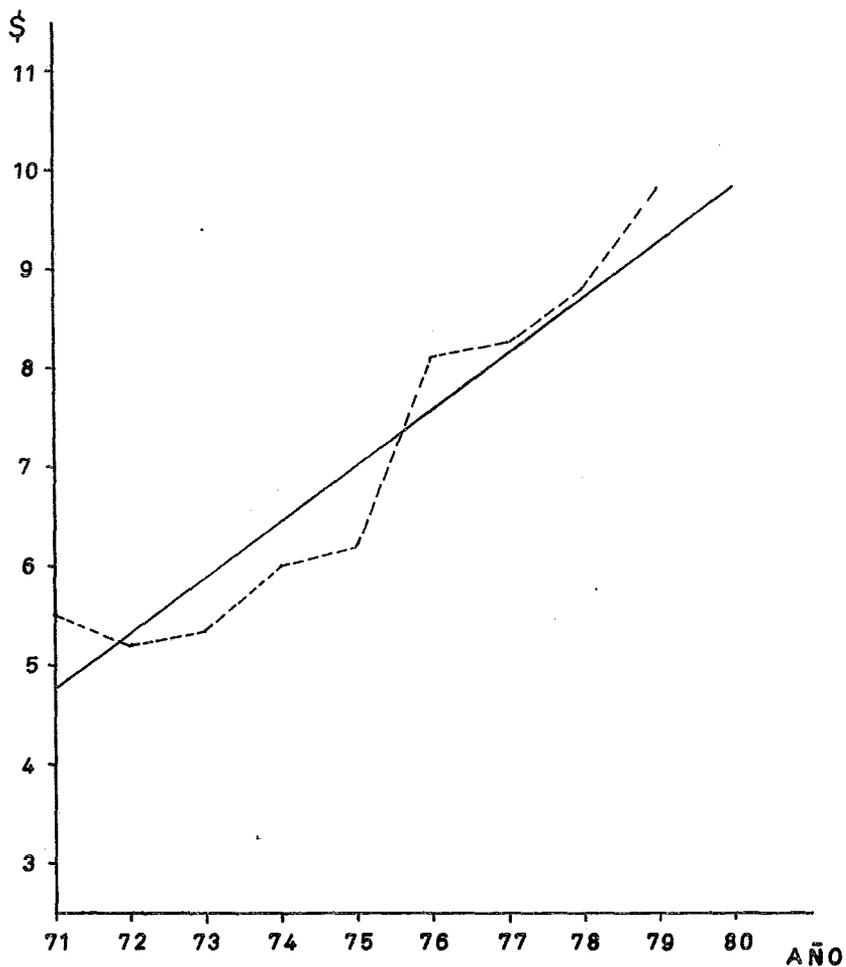
III, tenemos:

$$y = 4.78 + .56 (x)$$

dando valores a x obtendremos los valores condensados en la tabla No. 2

La gráfica No. 21, nos sirvió para observar el comportamiento de esta resina y así poder utilizar el método de mínimos cuadrados, para una línea recta.

FENOL FORMALDEHIDO



GRAFICA No. 21

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS PROMEDIO APROXIMADO POR KILOGRAMO DE LAS RESINAS DE UREA-FORMALDEHIDO.

C A L C U L O S :

Como la gráfica No. 22 se asemeja a una línea recta, utilizaremos las ecuaciones normales de la línea recta.

$$(I) \sum Y_i = na + b \sum X_i \quad \text{y} \quad (II) \sum XY = a \sum X_i + b \sum X_i^2$$

para poder resolver estas ecuaciones y calcular: a y b, tenemos que calcular: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$.

AÑO	X	Y	XY	X ²
1971	0	5.80	0.0	0
1972	1	5.55	5.55	1
1973	2	6.00	12.00	4
1974	3	6.30	18.90	9
1975	4	6.80	27.20	16
1976	5	8.75	43.75	25
1977	6	8.80	52.80	36
1978	7	9.20	64.40	49
1979	8	9.30	74.40	64
	$\sum 36$	$\sum 66.50$	$\sum 378.20$	$\sum 204$

para facilidad de cálculos, se toma a 1971 como el año cero. Substituyendo estos valores en (I) y (II); obtendremos:

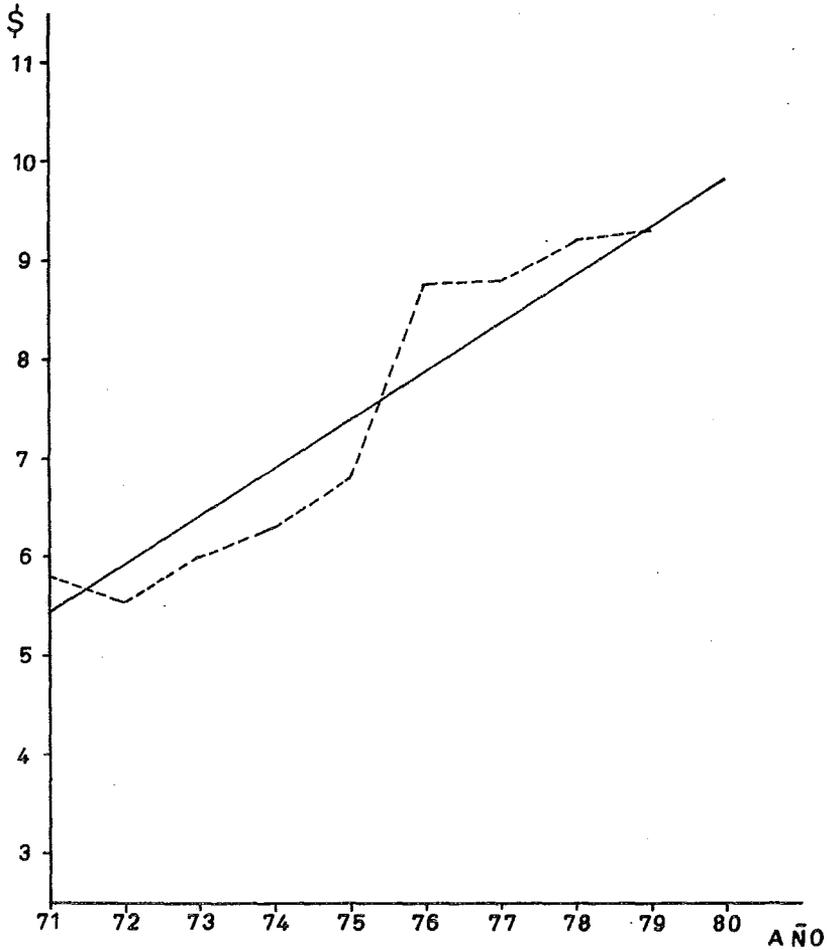
$$66.5 = 9a + 35b \quad \text{y} \quad 378.2 = 35a + 204b$$

resolviendo simultaneamente estas ecuaciones, encontramos que: $a = 5.42$ y $b = .49$, con lo cual la ecuación: $y = a + bx$ se transforma en: $y = 5.42 + .49X$, en la cual sustituimos los valores de X de 9 a 19 y obtenemos los siguientes datos:

T A B L A N o . 3

AÑO	X (año)	(\$/Kg.)
1980	9	9.83
1981	10	10.32
1982	11	10.81
1983	12	11.30
1984	13	11.79
1985	14	12.28
1986	15	12.77
1987	16	13.26
1988	17	13.75
1989	18	14.24
1990	19	14.73

UREA FORMALDEHIDO



GRAFICA No.22

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS PROMEDIO APROXIMADO POR KILOGRAMO DE LAS RESINAS DE MELAMINA-FORMALDEHIDO.

C A L C U L O S :

La gráfica No. 23 es una línea recta, se utilizan las ecuaciones I y II.

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$, y $\sum X^2$

AÑO	X	Y	XY	X ²
1971	0	12.00	0.0	0
1972	1	12.50	12.50	1
1973	2	13.80	27.60	4
1974	3	14.50	43.50	9
1975	4	16.50	66.00	16
1976	5	19.80	99.00	25
1977	6	22.50	135.00	36
1978	7	25.50	178.50	49
1979	8	27.00	216.00	64
	<u>$\sum 36$</u>	<u>$\sum 164.10$</u>	<u>$\sum 778.1$</u>	<u>$\sum 204$</u>

Sustituyendo en: I y II

tenemos:

$$164.1 = 9a + 36b \text{ y } 778.1 = 36a + 204b$$

Resolviendo simultaneamente, encontramos que: $a = 10.15$ y

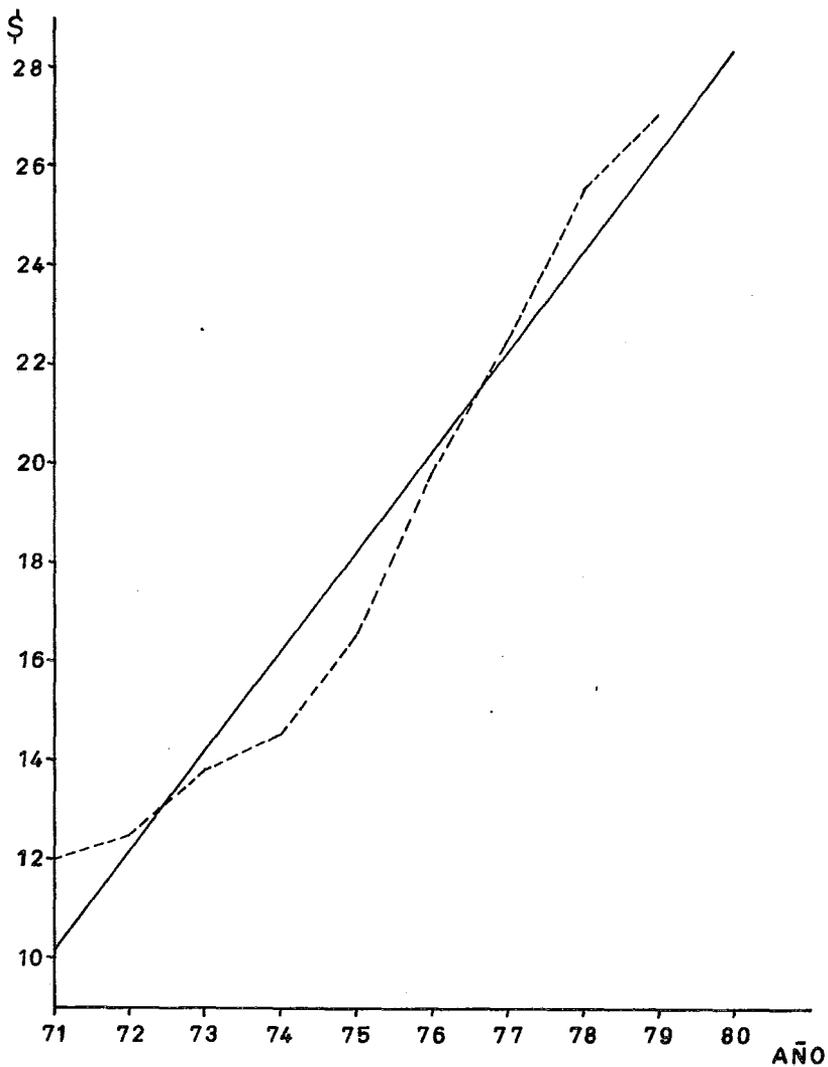
$b = 2.02$, si sustituimos estos valores en III, tendremos:

$$y = 10.15 + 2.02 (x)$$

si damos valores a x de 9 a 19 (años), obtendremos los valores de precios, estos datos se encuentran en la tabla No. 4.

AÑO	X (año)	(\$/Kg.)
1980	9	28.33
1981	10	30.35
1982	11	32.37
1983	12	34.39
1984	13	36.41
1985	14	38.43
1986	15	40.45
1987	16	42.47
1988	17	44.49
1989	18	46.51
1990	19	48.53

MELAMINA FORMALDEHIDO



GRAFICA No.23

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS PROMEDIO APROXIMADO POR KILOGRAMO DEL CLORURO DE POLIVINILO.

C A L C U L O S :

Utilizamos las ecuaciones : I y II, ya que la gráfica, semeja una línea recta.

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$.

AÑO	X	Y	XY	X ²
1971	0	8.60	0.0	0
1972	1	9.10	9.10	1
1973	2	10.00	20.00	4
1974	3	10.50	31.50	9
1975	4	11.70	46.80	16
1976	5	14.00	70.00	25
1977	6	16.50	99.00	36
1978	7	17.50	122.50	49
1979	8	19.30	154.40	64
	$\sum 36$	$\sum 108.20$	$\sum 553.30$	$\sum 204$

substituyendo estos valores en: I y II, tenemos

$$108.2 = 9a + 36b \quad \text{y} \quad 553.3 = 36a + 204b$$

resolviendo simultaneamente, obtenemos: $a = 7.38$ y $b = 1.40$,

substituyendo en III, tendremos:

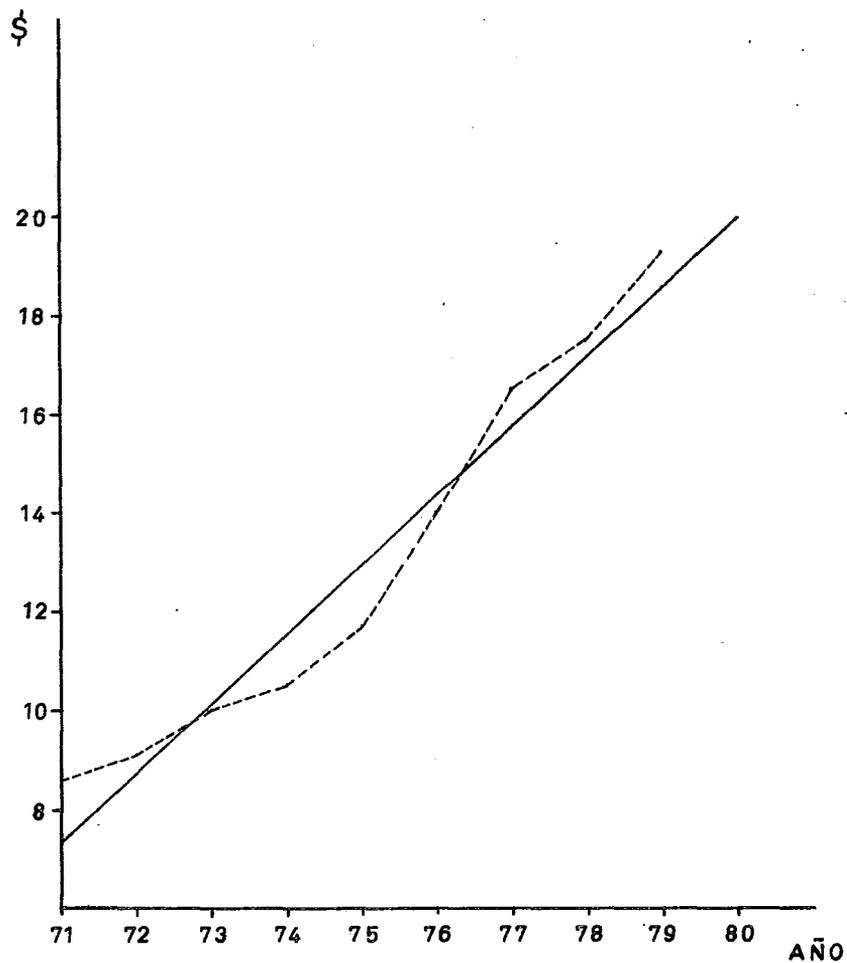
$$y = 7.38 + 1.40 (x)$$

dando valores a x , obtendremos los valores contenidos en la

tabla No. 5

AÑO	X (año)	(\$/Kg.)
1980	9	19.98
1981	10	21.38
1982	11	22.78
1983	12	24.18
1984	13	25.58
1985	14	26.98
1986	15	28.38
1987	16	29.29
1988	17	31.18
1989	18	32.58
1990	19	33.98

COLORURO DE POLIVINILO



GRAFICA No.24

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS PROMEDIO APROXIMADO POR KILOGRAMO DEL ACETATO DE POLIVINILO.

C A L C U L O S :

Utilizamos las ecuaciones: I y II, pues la gráfica 25, tiende a generar una línea recta.

Calculos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$.

AÑO	X	Y	XY	X
1971	0	9.80	0.0	0
1972	1	9.90	9.90	1
1973	2	10.30	20.66	4
1974	3	11.50	34.50	9
1975	4	12.35	49.40	16
1976	5	15.65	68.25	25
1977	6	16.25	97.50	36
1978	7	17.10	119.50	49
1979	8	17.80	142.40	64
	$\sum 36$	$\sum 120.65$	$\sum 542.25$	$\sum 204$

substituyendo estos valores en: I y II,

tendremos :

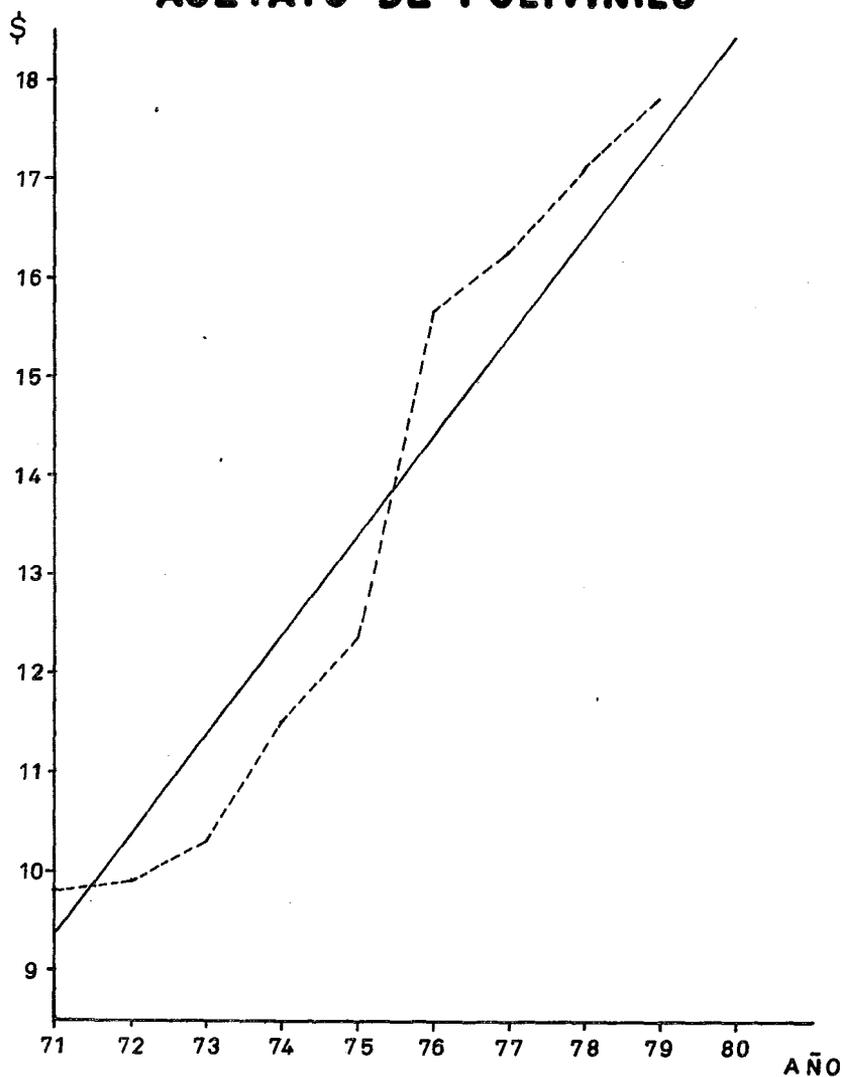
$$120.64 = 9a + 36b \text{ y } 542.25 = 36a + 204b$$

resolviendo simultáneamente, encontramos los valores: $a = 9.40$ y $b = 1.0$, substituyendo estos datos concentrados en la --

tabla No. 6

AÑO	X (año)	(\$/Kg.)
1980	9	18,40
1981	10	19,40
1982	11	20,40
1983	12	21,40
1984	13	22,40
1985	14	23,40
1986	15	24,40
1987	16	25,40
1988	17	26,40
1989	18	27,40
1990	19	28,40

ACETATO DE POLIVINILO



GRAFICA No.25

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS PROMEDIO APROXIMADO POR
KILOGRAMO DE LAS RESINAS POLIESTER.

C A L C U L O S :

Basandonos en la gráfica No. 26, utilizamos las ecuaciones:
I y II.

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$

AÑO	X	Y	XY	X ²
1971	0	8.25	0.0	0
1972	1	10.30	10.30	1
1973	2	12.55	25.10	4
1974	3	15.20	45.60	9
1975	4	17.00	68.00	16
1976	5	23.15	115.75	25
1977	6	24.10	132.60	36
1978	7	26.00	182.00	49
1979	8	28.20	225.60	64
	$\sum 36$	$\sum 164.75$	$\sum 806.95$	$\sum 204$

substituyendo estos valores en: I y II

tendremos:

$$164.75 = 9a + 36b \quad \text{y} \quad 806.95 = 36a + 204b$$

resolviendo simultáneamente obtendremos: $a = 8.46$ y $b = 2.46$,

substituyendo estos valores en III, tenemos:

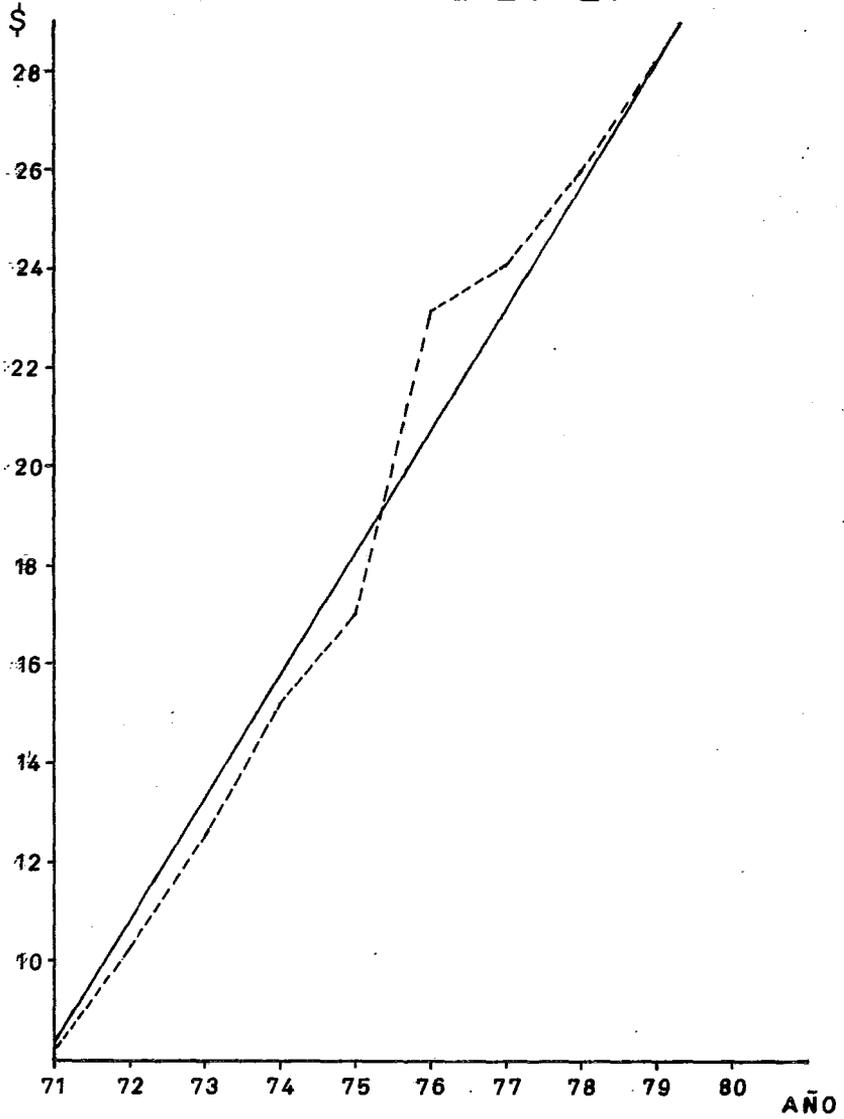
$$y = 8.46 + 2.46 (x)$$

dando valores a x obtendremos los valores condensados en la

Tabla No. 7

AÑO	X (año),	(\$/Kg.)
1980	9	30.60
1981	10	33.06
1982	11	35.52
1983	12	39.98
1984	13	40.44
1985	14	42.90
1986	15	45.36
1987	16	47.82
1988	17	50.28
1989	18	52.74
1990	19	55.20

RESINAS POLIESTER



GRAFICA No.26

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS PROMEDIO APROXIMADO POR
KILOGRAMO DE LAS RESINAS ALCÍDICAS.

C A L C U L O S :

Utilizamos las ecuaciones: I y II, de acuerdo a la gráfica
No. 27.

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$

AÑO	X	Y	XY	X ²
1971	0	6.5	0.0	0
1972	1	7.50	7.50	1
1973	2	8.05	16.10	4
1974	3	8.30	24.90	9
1975	4	9.10	36.40	16
1976	5	9.40	47.00	25
1977	6	12.20	73.20	36
1978	7	13.10	91.70	49
1979	8	13.95	111.65	64
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	$\sum 36$	$\sum 88.55$	$\sum 408.45$	$\sum 204$

Substituyendo estos valores en: I y II,

tenemos:

$$88.55 = 9z + 36b \quad \text{y} \quad 408.45 = 36a + 204b$$

resolviendo simultáneamente, tendremos que: $a = 6.24$ y $b = .9$

substituyendo estos valores en III, tenemos

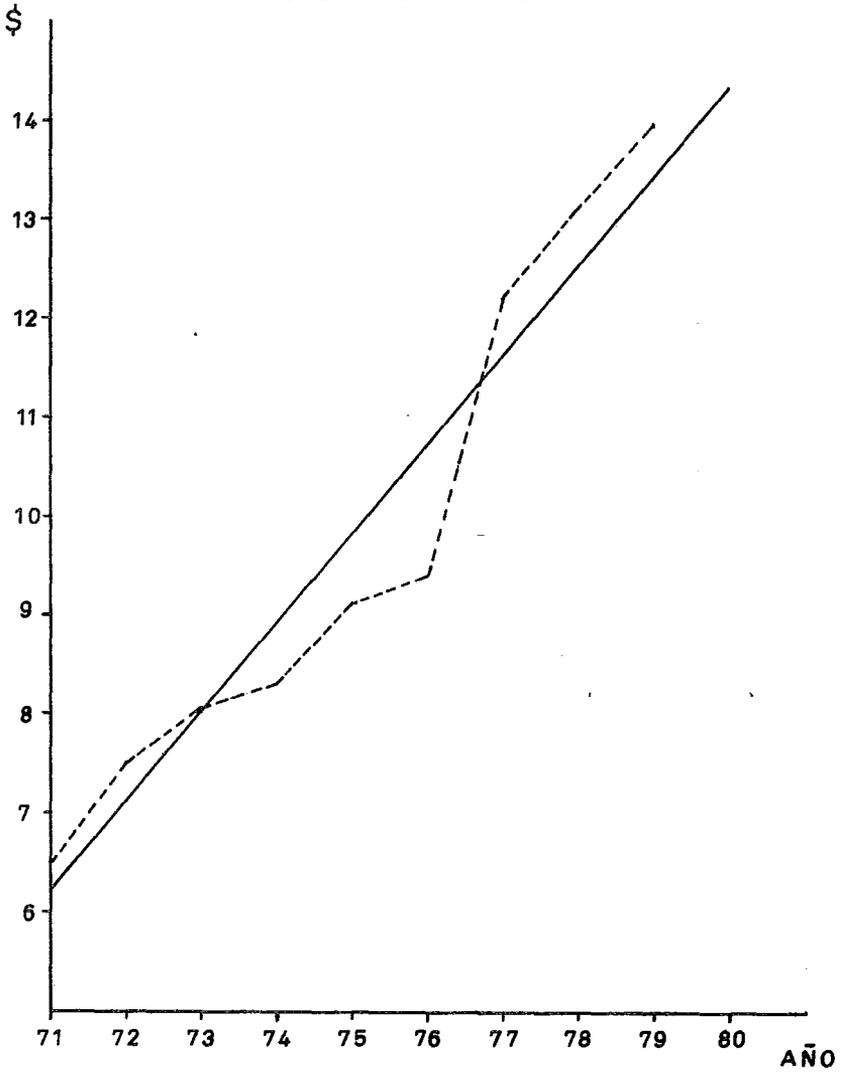
$$y = 6.24 + .9(x)$$

dando valores a x obtenemos los datos condensados en la tabla No. 8

T a b l a No. 8

AÑO	X (años)	(\$/Kg.)
1980	9	14.34
1981	10	15.24
1982	11	16.14
1983	12	17.04
1984	13	17.94
1985	14	18.84
1986	15	19.74
1987	16	20.64
1988	17	21.54
1989	18	22.44
1990	19	23.34

ALCIDICAS



GRAFICA No.27

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS PROMEDIO APROXIMADO POR KILOGRAMO DE LAS RESINAS MALEICAS.

C A L C U L O S :

Utilizamos las ecuaciones: I y II, basados en la gráfica No. 28 calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$

AÑO	X	Y	XY	X ²
1971	0	9.50	0.0	0
1972	1	12.30	12.30	1
1973	2	14.50	29.00	4
1974	3	16.00	48.00	9
1975	4	18.00	72.00	16
1976	5	22.50	112.50	25
1977	6	24.30	145.80	36
1978	7	26.00	182.00	49
1979	8	27.50	220.00	64
	$\sum 36$	$\sum 170.60$	$\sum 821.60$	$\sum 204$

substituyendo estos valores en: I y II

tendremos:

$$170.6 = 9a + 36b \quad \text{y} \quad 821.6 = 36a + 204b$$

resolviendo simultáneamente obtendremos: $a = 9.68$ y $b = 2.32$,

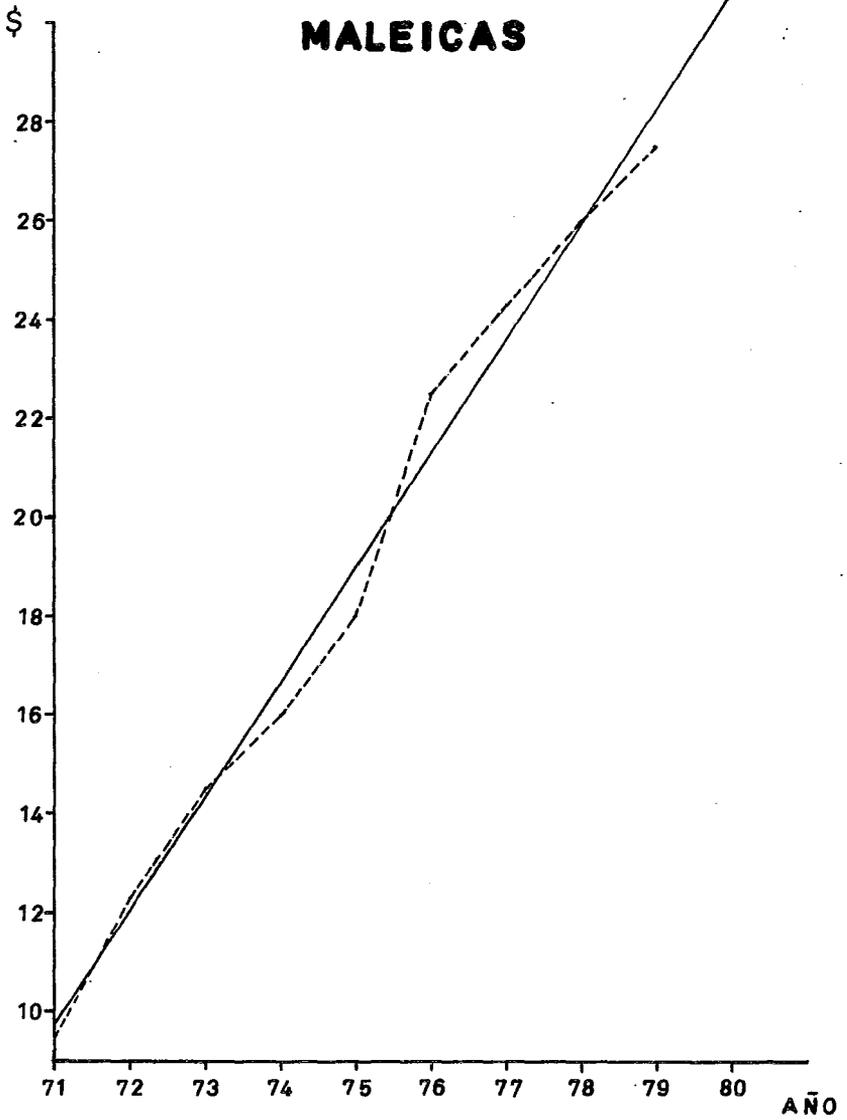
substituyendo en III, tendremos:

$$y = 9.68 + 2.32 (x)$$

dando valores a x, obtendremos los valores que están en la

tabla No. 9

AÑO	X (año)	(\$/Kg.)
1980	9	30.56
1981	10	32.88
1982	11	35.20
1983	12	37.52
1984	13	39.84
1985	14	42.16
1986	15	44.48
1987	16	46.80
1988	17	49.12
1989	18	51.44
1990	19	53.76



GRAFICA No.28

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS PROMEDIO APROXIMADO POR KILOGRAMO DE LAS RESINAS FUMARICAS.

C A L C U L O S :

Utilizamos las ecuaciones: I y II, debido a que la gráfica No. 29 se asemeja a una línea recta.

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$

AÑO	X	Y	XY	X ²
1971	0	12.00	0.0	0
1972	1	12.50	12.50	1
1973	2	13.80	27.60	4
1974	3	14.40	43.20	9
1975	4	16.00	64.00	16
1976	5	19.80	99.00	25
1977	6	20.55	123.30	39
1978	7	22.55	154.70	49
1979	8	23.25	186.00	64
<hr/>				
	$\sum 36$	$\sum 154.40$	$\sum 710.30$	$\sum 204$

sustituyendo estos valores en: I y II

obtendremos:

$$154.4 = 9a + 36b \text{ y } 710.3 = 36a + 204b$$

resolviendo las ecuaciones simultáneamente, encontramos que:

$a = 10.98$ y $b = 1.55$, substituyendo estos valores en III,

tenemos:

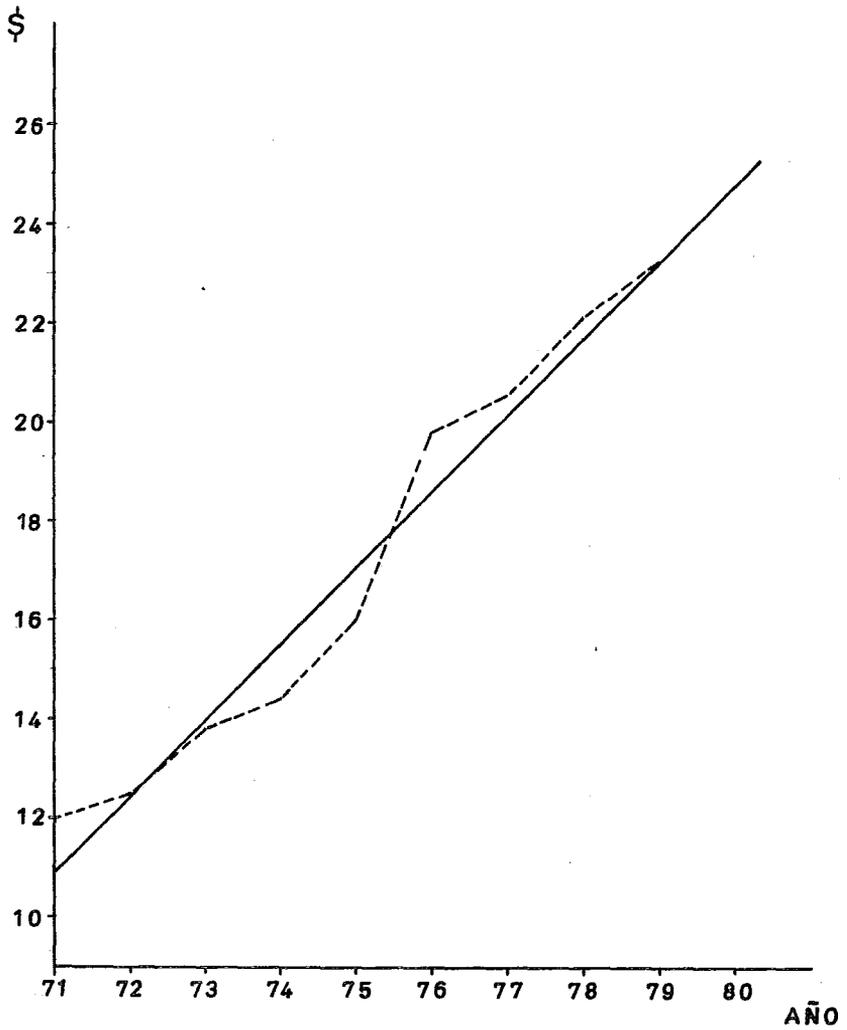
$$y = 10.98 + 1.55 (x)$$

dando valores a x obtenemos los valores condensados en la tabla No. 10

T A B L A N o . 10

AÑO	X	(\$/Kg.)
1980	9	24.93
1981	10	26.48
1982	11	28.03
1983	12	29.58
1984	13	31.13
1985	14	32.68
1986	15	34.23
1987	16	35.78
1988	17	37.33
1989	18	38.88
1990	19	40.43

FUMARICAS



GRAFICA No. 29

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS PROMEDIO APROXIMADO POR KILOGRAMO DE LAS BREAS ESTERIFICADAS.

C A L C U L O S :

Como la gráfica No. 30 tiende a formar una recta, utilizamos las ecuaciones: I y II.

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$

AÑO	X	Y	XY	X ²
1971	0	10.60	0.0	0
1972	1	11.50	11.50	1
1973	2	13.15	26.30	4
1974	3	15.30	45.90	9
1975	4	17.50	70.00	16
1976	5	21.20	106.00	25
1977	6	23.00	138.00	26
1978	7	26.10	172.70	49
1979	8	28.00	224.00	64
	<hr/> $\sum 36$	<hr/> $\sum 166.35$	<hr/> $\sum 794.40$	<hr/> $\sum 204$

substituyendo estos valores en: I y II

tenemos:

$$166.35 = 9a + 36b \quad \text{y} \quad 794.4 = 36a + 204b$$

resolviendo simultáneamente obtenemos: $a = 9.88$ y $b = 2.15$

substituyendo estos valores en III, tendremos:

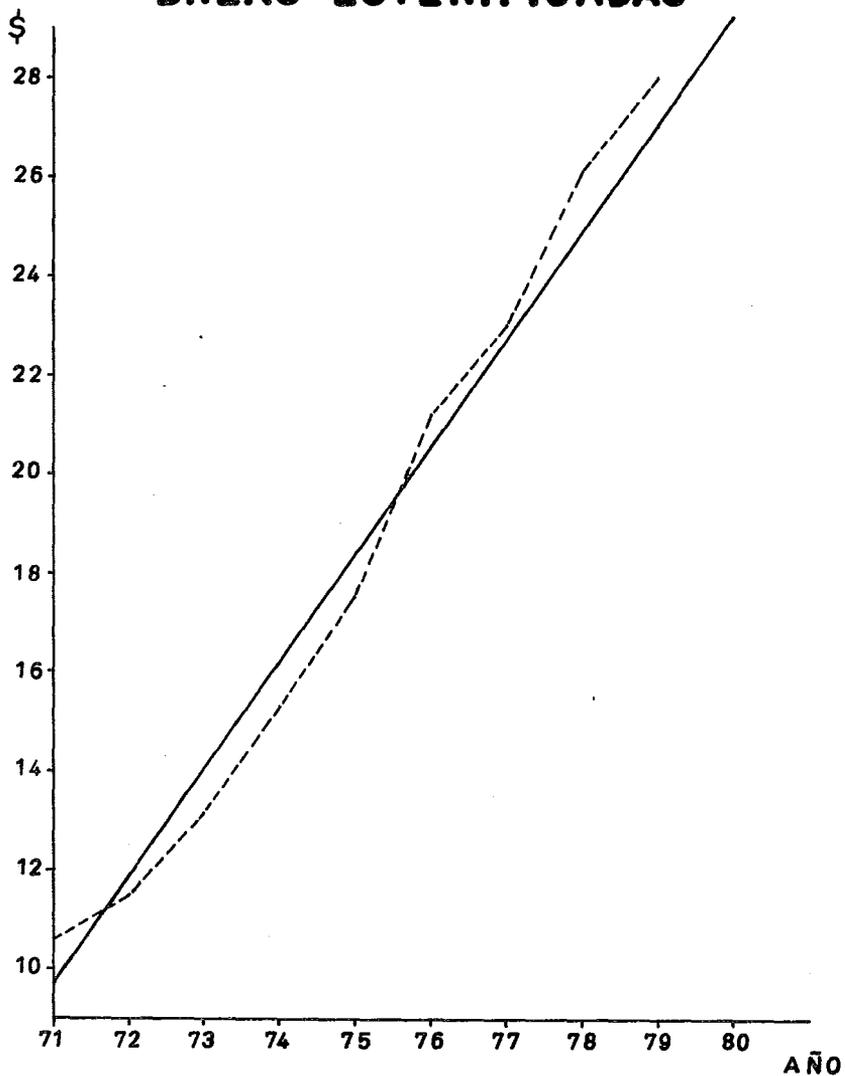
$$y = 9.88 + 2.15 (x)$$

dando valores a x obtendremos los valores condensados en la

Tabla No. 11

AÑO	X	(\$/Kg.)
1980	9	29.23
1981	10	31.38
1982	11	33.53
1983	12	35.68
1984	13	37.83
1985	14	39.98
1986	15	42.13
1987	16	44.28
1988	17	46.43
1989	18	48.58
1990	19	50.73

BREAS ESTERIFICADAS



GRAFICA No.30

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS PROMEDIO APROXIMADO POR KILOGRAMO DEL POLIESTIRENO.

C A L C U L O S :

Como la gráfica No. 31 nos da una recta, utilizamos las ecuaciones I y II

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$

AÑO	X	Y	XY	X ²
1971	0	7.00	0.0	0
1972	1	7.50	7.50	1
1973	2	8.10	16.20	4
1974	3	11.80	35.60	9
1975	4	14.25	57.00	16
1976	5	19.00	95.00	25
1977	6	21.80	130.80	36
1978	7	23.45	164.15	49
1979	8	25.55	204.40	64
	$\sum 36$	$\sum 138.45$	$\sum 710.65$	$\sum 204$

Substituyendo en: I y II,

tenemos:

$$138.45 = 9a + 36b \quad \text{y} \quad 710.65 = 36a + 204b$$

resolviendo simultáneamente, obtenemos: $a = 4.95$ y $b = 2.61$,

substituyendo estos valores en III, tendremos:

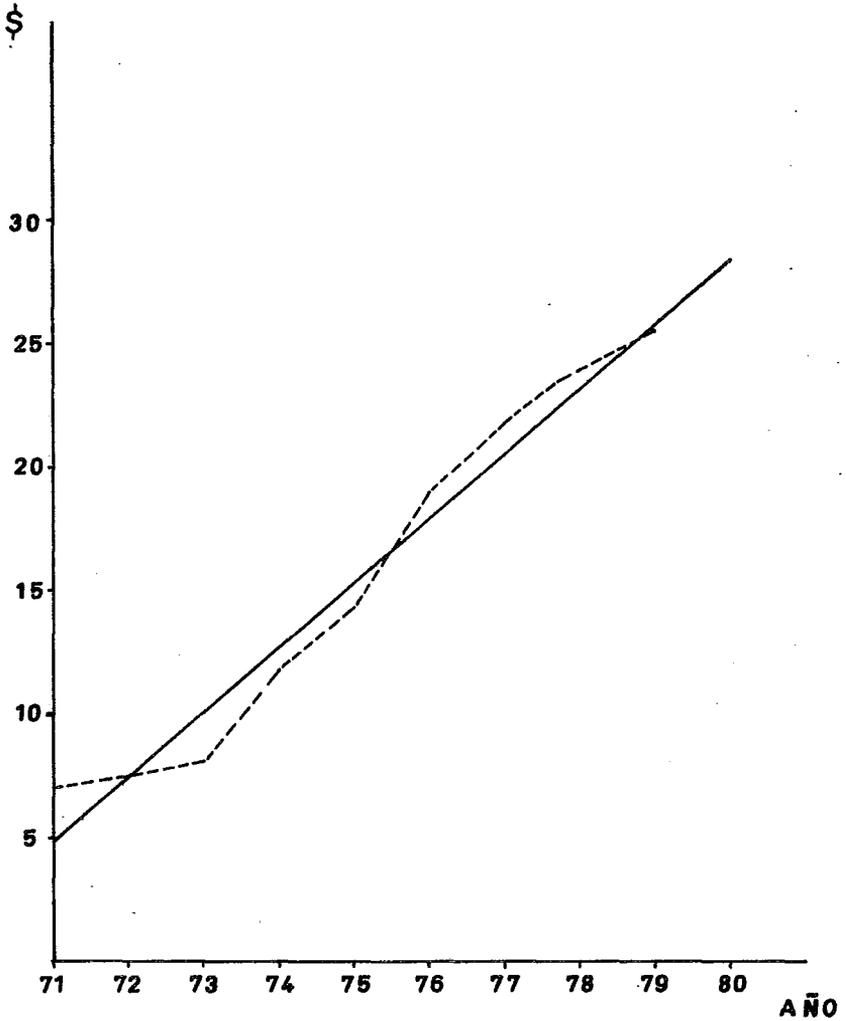
$$y = 4.95 + 2.61(x)$$

si damos a x valores de 9 a 19 (años), obtenemos valores de y (precios), estos datos estan en la tabla No. 12

T a b l a No. 12

AÑO	X	(\$/Kg.)
1980	9	28.44
1981	10	31.05
1982	11	33.66
1983	12	36.27
1984	13	41.49
1985	14	41.49
1986	15	44.10
1987	16	46.71
1988	17	49.32
1989	18	51.93
1990	19	54.54

POLIESTIRENO



GRAFICA No.31

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS PROMEDIO APROXIMADO POR
KILOGRAMO DEL POLIETILENO DE BAJA D.

C A L C U L O S :

Utilizamos las ecuaciones: I y II, basados en la gráfica No. 32.

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$

AÑO	X	Y	XY	X ²
1971	0	6.15	0.0	0
1972	1	6.50	6.50	1
1973	2	7.00	14.00	4
1974	3	8.10	24.30	9
1975	4	9.20	36.80	16
1976	5	11.50	57.50	25
1977	6	12.50	75.00	36
1978	7	13.30	93.10	49
1979	8	13.70	109.60	64
	$\sum 36$	$\sum 87.95$	$\sum 416.80$	$\sum 204$

substituyendo estos valores en: I y II

tendremos:

$$87.95 = 9a + 36b \quad \text{y} \quad 416.8 = 36a + 204b$$

resolviendo simultáneamente, encontramos: $a = 5.44$ y $b = 1.08$,

substituyendo en III, tenemos:

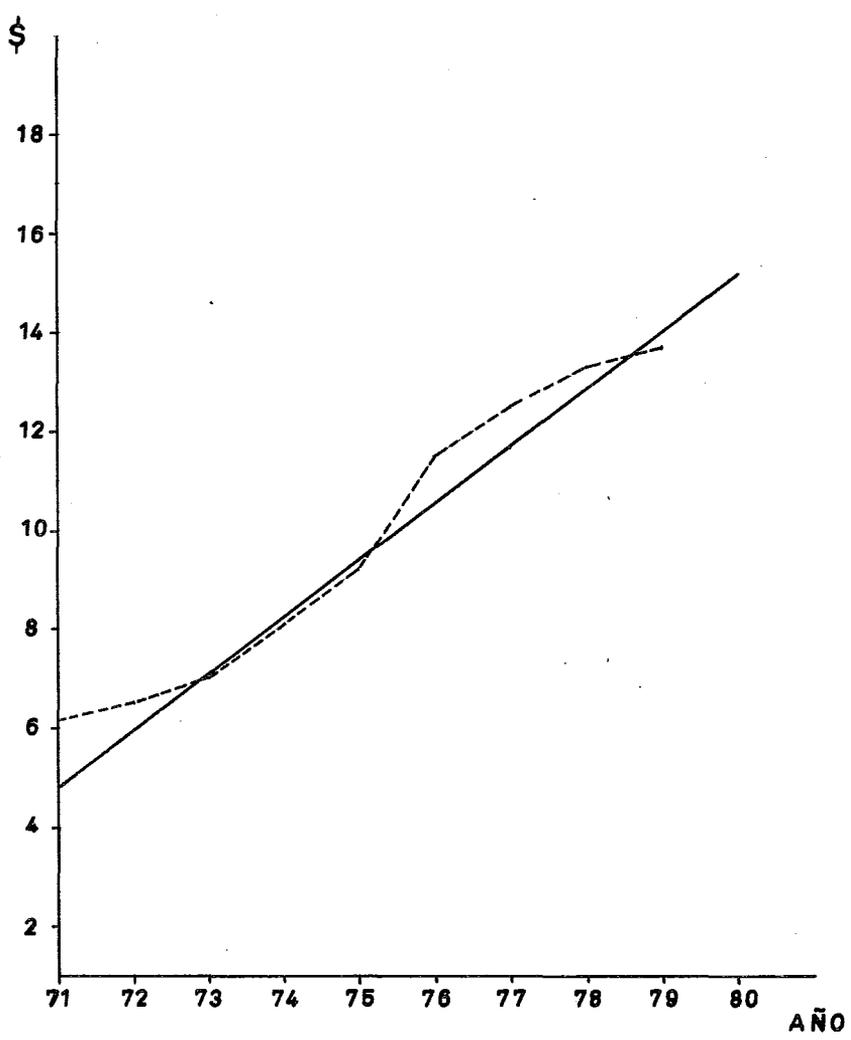
$$y = 5.44 + 1.08(x)$$

dando valores a x, tendremos los valores escritos en la

Tabla No. 13

AÑO	X(año)	(\$/Kg.)
1980	9	15.16
1981	10	16.24
1982	11	17.32
1983	12	18.40
1984	13	19.48
1985	14	20.56
1986	15	21.64
1987	16	22.72
1988	17	23.80
1989	18	24.88
1990	19	25.96

POLIETILENO B.D.



GRAFICA No.32

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS PROMEDIO APROXIMADO POR
KILOGRAMO DEL POLIURETANO

C A L C U L O S :

Utilizamos las ecuaciones: I y II, ya que la gráfica No. 33 se parece a una línea recta.

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$

AÑO	X	Y	XY	X ²
1971	0	32.00	0.0	0
1972	1	33.00	33.00	1
1973	2	34.50	69.00	4
1974	3	36.00	108.00	9
1975	4	37.80	151.20	16
1976	5	43.00	215.00	25
1977	6	44.20	265.20	36
1978	7	46.80	327.60	49
1979	8	49.00	392.00	64
<hr/>				
	$\sum 36$	$\sum 356.30$	$\sum 1561.00$	$\sum 204$

substituyendo estos valores en: I y II

tendremos:

$$356.3 = 9a + 36b \quad \text{y} \quad 1561 = 36a + 204b$$

resolviendo simultáneamente obtenemos: $a = 30.53$ y $b = 2.26$

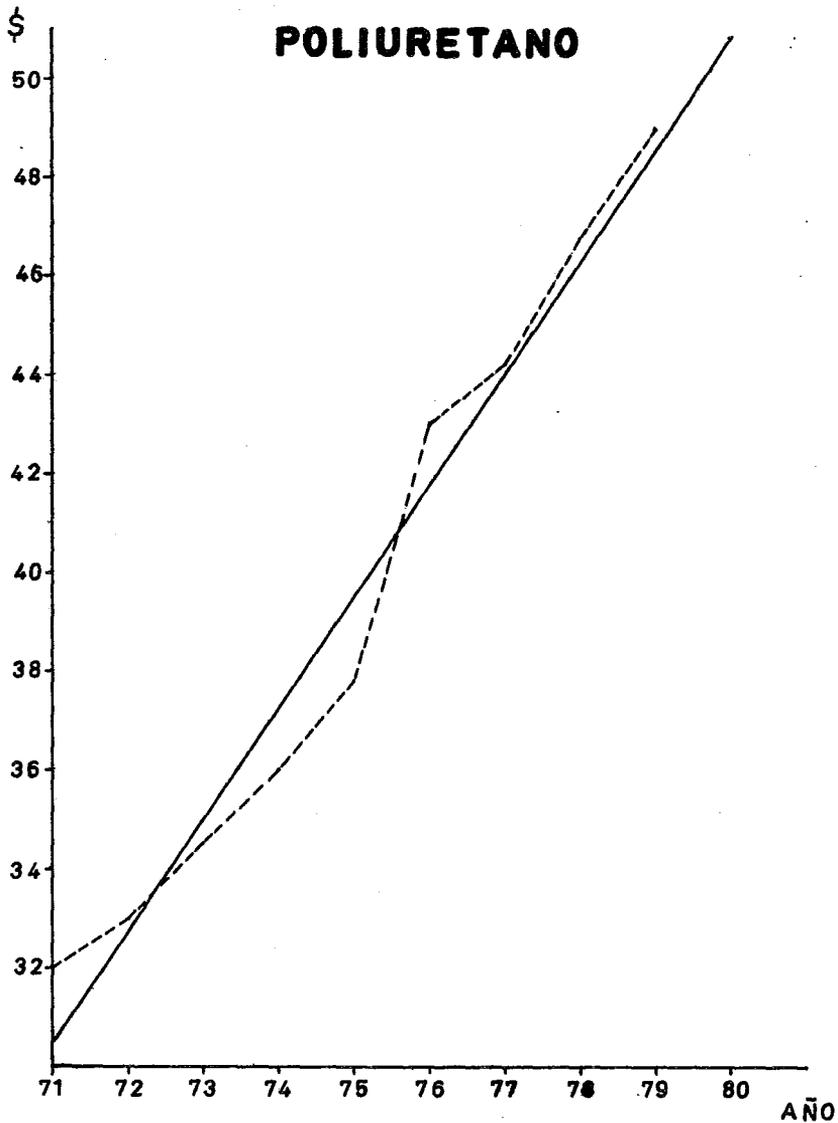
substituyendo estos valores en III, tenemos:

$$y = 30.53 + 2.26(x)$$

dando valores a x obtenemos los valores condensados en la

Tabla No. 13

AÑO	X (año)	(\$/Kg.)
1980	9	50.87
1981	10	53.13
1982	11	55.39
1983	12	57.65
1984	13	59.91
1985	14	62.17
1986	15	64.43
1987	16	66.69
1988	17	68.95
1989	18	71.21
1990	19	73.47



GRAFICA No.33

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS PROMEDIO APROXIMADO POR
KILOGRAMO DE LAS POLIAMIDAS DEL ACIDO DIMERICO.

C A L C U L O S :

Utilizamos las ecuaciones: I y II, basados en la gráfica No. 34.

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$

AÑO	X	Y	XY	X ²
1971	0	31.05	0.0	0
1972	1	31.05	51.05	1
1973	2	32.30	64.60	4
1974	3	37.40	74.80	9
1975	4	38.00	152.00	16
1976	5	41.00	205.00	25
1977	6	42.10	252.60	36
1978	7	44.00	308.00	49
1979	8	46.50	372.00	64
	$\sum 36$	$\sum 343.40$	$\sum 1460.05$	$\sum 204$

substituyendo estos valores en: I y II,

tenemos:

$$343.4 = 9a + 36b \quad \text{y} \quad 1460.05 = 36a + 204b$$

resolviendo simultáneamente, obtenemos: $a = 32.40$ y $b = 1.44$

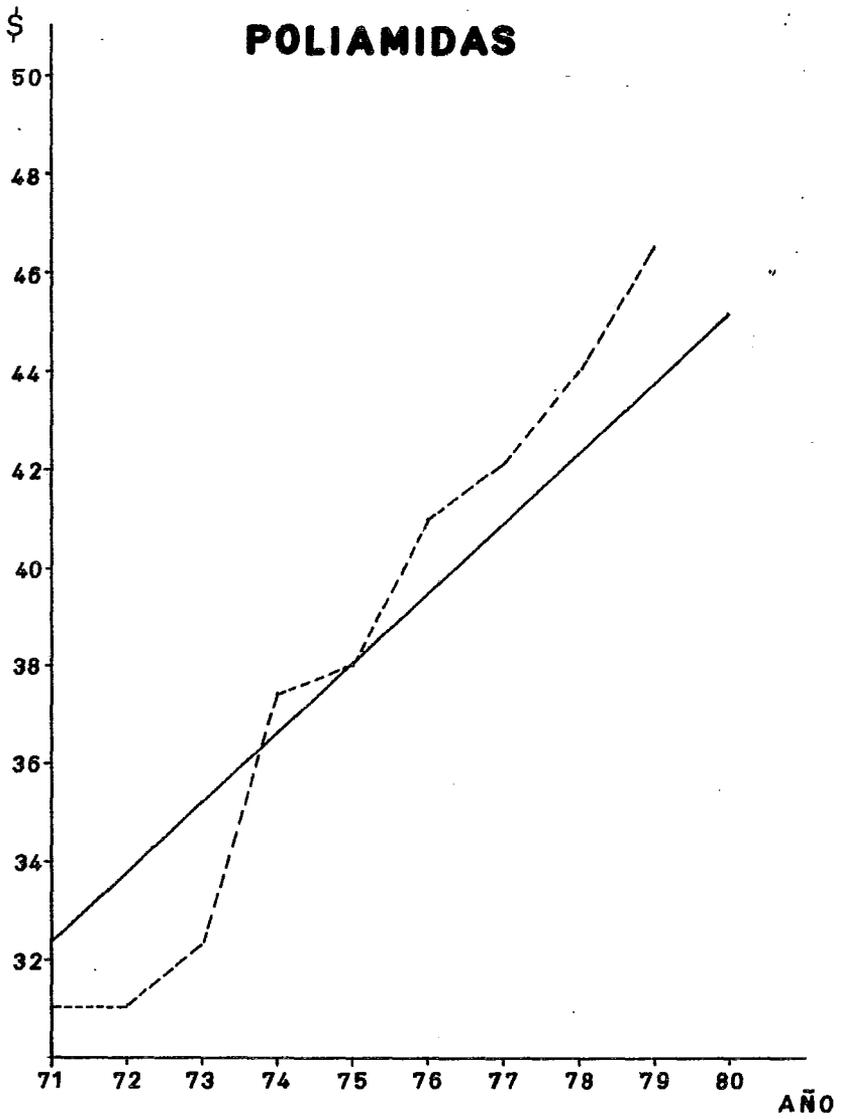
substituyendo en III, tendremos:

$$Y = 32.40 + 1.44(x)$$

dando valores a x, obtenemos los valores que estan concentra

dos en la tabla No. 15.

AÑO	X (año)	(\$/Kg.)
1980	9	45.36
1981	10	46.80
1982	11	48.24
1983	12	49.68
1984	13	51.12
1985	14	52.56
1986	15	54.00
1987	16	55.44
1988	17	56.88
1989	18	58.32
1990	19	59.76



GRAFICA No.34

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS PROMEDIO APROXIMADO POR
KILOGRAMO DEL POLIMETACRILATO DE METILO

C A L C U L O S :

Como la gráfica No. 35 nos representa una línea recta, utilizamos las ecuaciones: I y II

Calculamos: $\sum X_i$, $\sum Y_i$, $\sum X_i Y_i$ y $\sum X_i^2$

AÑO	X	Y	XY	X ²
1971	0	12.30	0.0	0
1972	1	13.60	13.60	1
1973	2	14.20	28.40	4
1974	3	16.50	49.50	9
1975	4	16.90	67.60	16
1976	5	18.30	91.50	25
1977	6	18.80	112.80	36
1978	7	20.10	140.70	49
1979	8	21.25	170.00	64
	$\sum 36$	$\sum 152$	$\sum 674.1$	$\sum 204$

Substituyendo estos valores en I y II tendremos:

$$152 = 9a + 36b \dots (I) \quad 674.1 = 36a + 204b \dots (II)$$

resolviendo simultáneamente el sistema de ecuaciones, obtenemos los siguientes valores:

$$a = 12.46 \quad \text{y} \quad b = 1.105$$

Substituyendo estos valores en III tenemos:

$$y = 12.56 + 1.105X$$

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS PROMEDIO APROXIMADO POR
KILOGRAMO DEL POLIMETACRILATO DE METILO

C A L C U L O S :

Como la gráfica No. 35 nos representa una línea recta, utilizamos las ecuaciones: I y II

Calculamos: $\sum X_i$, $\sum Y_i$, $\sum X_i Y_i$ y $\sum X_i^2$

AÑO	X	Y	XY	X ²
1971	0	12.30	0.0	0
1972	1	13.60	13.60	1
1973	2	14.20	28.40	4
1974	3	16.50	49.50	9
1975	4	16.90	67.60	16
1976	5	18.30	91.50	25
1977	6	18.80	112.80	36
1978	7	20.10	140.70	49
1979	8	21.25	170.00	64
	$\sum 36$	$\sum 152$	$\sum 674.1$	$\sum 204$

Substituyendo estos valores en I y II tendremos:

$$152 = 9a + 36b \dots (I) \quad 674.1 = 36a + 204b \dots (II)$$

resolviendo simultáneamente el sistema de ecuaciones, obtenemos los siguientes valores:

$$a = 12.46 \quad \text{y} \quad b = 1.105$$

Substituyendo estos valores en III tenemos:

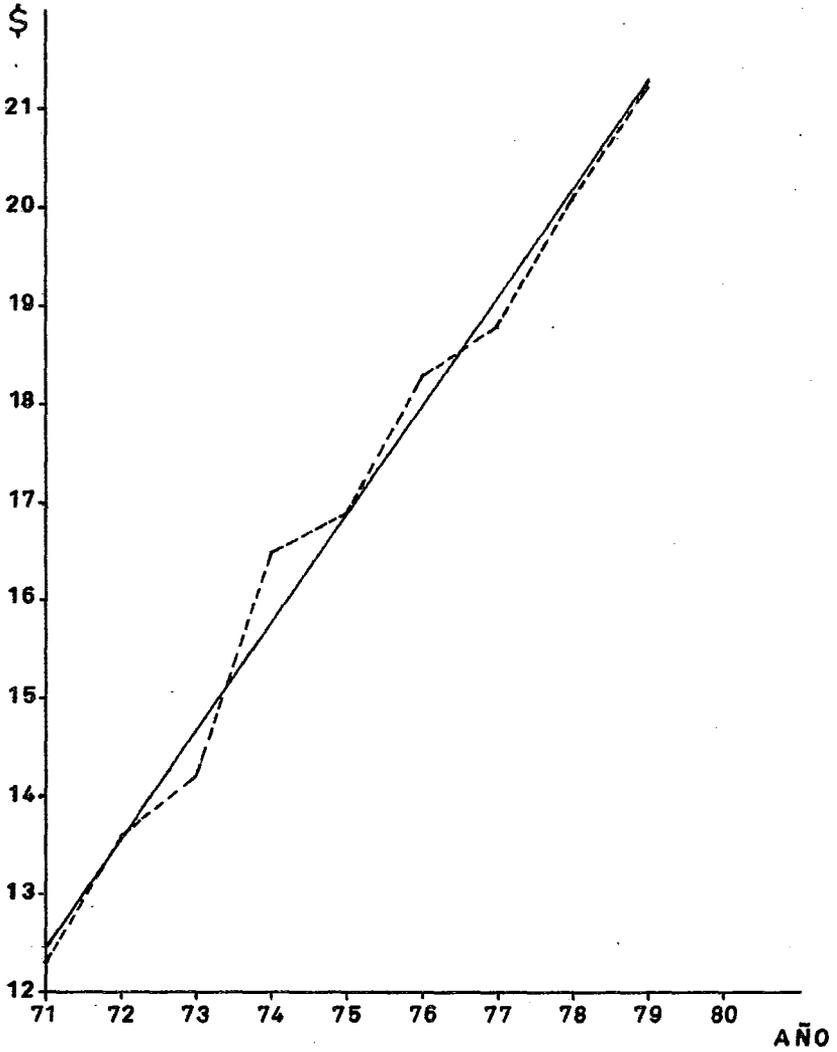
$$y = 12.56 + 1.105X$$

Dando valores a X obtendremos los valores estimados hasta el año de 1990, representados en la tabla No. 16

T a b l a No. 16

AÑO	X	(\$/Kg.)
1980	9	22.40
1981	10	23.51
1982	11	24.61
1983	12	25.72
1984	13	26.82
1985	14	27.93
1986	15	29.03
1987	16	30.14
1988	17	31.24
1989	18	32.35
1990	19	33.45

POLIMETACRILATO



GRAFICA No.35

PROYECCION AL FUTURO DE LOS PRECIOS PROMEDIO APROXIMADO POR KILOGRAMO DE LAS RESINAS EPOXICAS.

C A L C U L O S :

Como la gráfica No. 36, nos representa una línea recta, se utilizó las ecuaciones: I y II

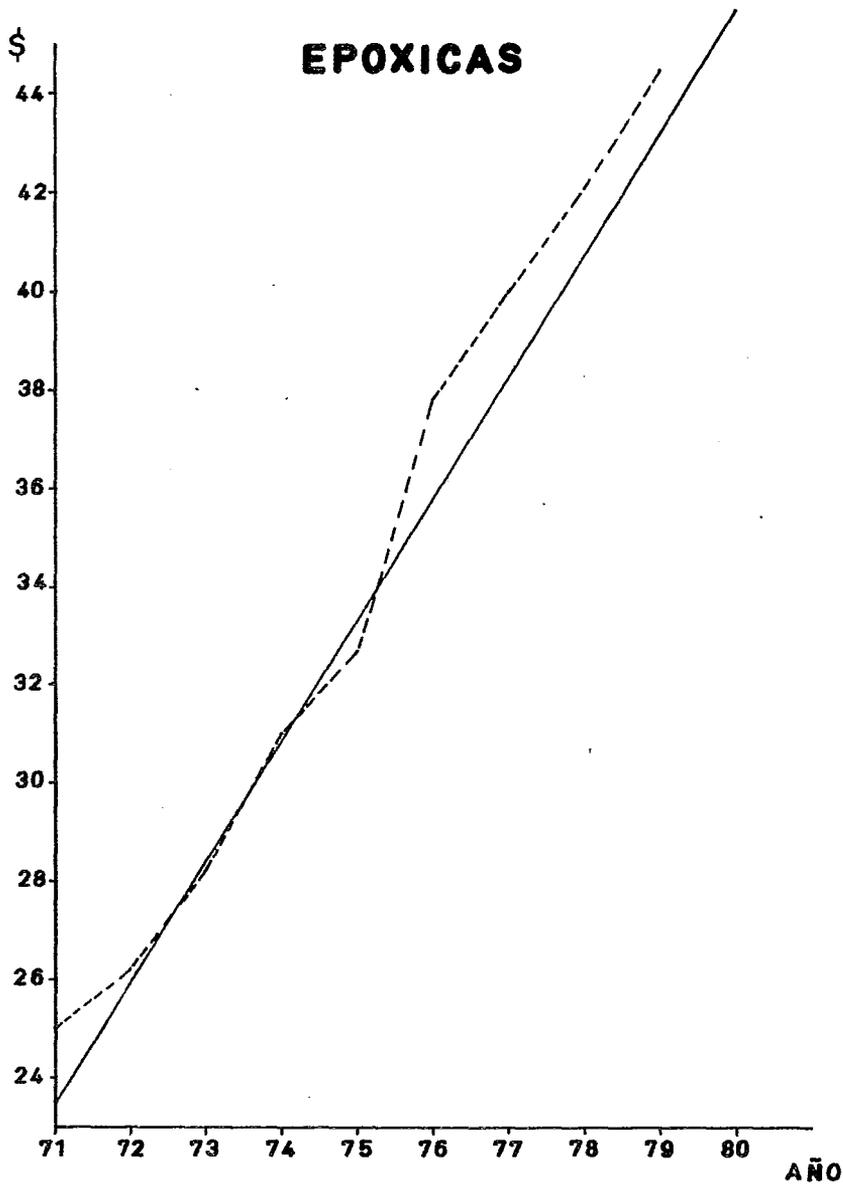
Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$

AÑO :	X	Y	XY	X ²
1971	0	25.00	0.0	0
1972	1	26.20	26.20	1
1973	2	28.20	56.40	4
1974	3	31.00	93.00	9
1975	4	32.70	130.80	16
1976	5	37.80	189.00	25
1977	6	40.00	240.00	36
1978	7	42.1	294.7	49
1979	8	44.50	356.00	64
	$\sum 36$	$\sum 307.50$	$\sum 1386.10$	$\sum 204$

resolviendo simultáneamente estas ecuaciones, encontramos que: $a = 23.76$ y $b = 2.60$, substituyendo en III tenemos: $y = 23.76 + 2.60X$, dando valores a x de 9 a 19 (años), obtendremos los valores de precios, estos datos están condensados en la Tabla No. 17.

T A B L A N o . 17

AÑO	X (año)	(\$/Kg.)
1980	9	47.00
1981	10	49.60
1982	11	52.20
1983	12	54.80
1984	13	57.40
1985	14	60.00
1986	15	62.60
1987	16	65.20
1988	17	67.80
1989	18	70.40
1990	19	73.00



GRAFICA No. 36

PROYECCION AL FUTURO DE LA PRODUCCION ANUAL
EN TONELADAS DE LAS RESINAS QUE SE FABRICAN
EN MEXICO

PROYECCION AL FUTURO DE LA PRODUCCION ANUAL EN TONELADAS
DE LOS PLASTICOS QUE SE FABRICAN EN MEXICO.

Observando las gráficas de producción contra años, que están numeradas de la 1 hasta la 17, nos encontramos que no son tan homogéneas como las gráficas de precios, sin embargo consideramos que los métodos de proyección al futuro de mínimos cuadrados para una línea recta y para una parábola pueden ser aplicados, de todas maneras trataremos de utilizar la gráfica según el método más apropiado para ella y así presentar un buen cálculo futurista.

La proyección también será hasta 1990, de igual manera que la proyección de precios, ahora tenemos muchos más datos y esto hará que disminuyan por esta parte posibles errores.

PROYECCION AL FUTURO DE LA PRODUCCION ANUAL EN TONELADAS DE LAS RESINAS DE FENOL-FORMALDEHIDO.

C A L C U L O S :

Utilizamos las ecuaciones: I y II, ya que la gráfica no. 1, nos presenta todas las características de una recta.

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$, y $\sum X^2$

AÑO	X	Y	XY	X ²
1965	0	4050	0.0	0
1966	1	3180	3180	1
1967	2	3756	7512	4
1968	3	3942	11826	9
1969	4	4346	17384	16
1970	5	4960	24800	25
1971	6	5700	34200	36
1972	7	6430	45010	49
1973	8	7534	60272	64
1974	9	8600	77400	81
1975	10	9500	95000	100
1976	11	10400	114400	121
1977	12	8000	96000	144
1978	13	10285	133705	169
1979	14	12000	168000	196
	$\sum 105$	$\sum 102683$	$\sum 888689$	$\sum 1015$

sustituyendo estos datos en: I y II, tendremos:

$$102683 = 15a + 105b \quad \text{y} \quad 888689 = 105a + 1015b$$

resolviendo estas ecuaciones, encontramos que:

$$a = 2597.93 \quad \text{y} \quad b = 606.8$$

con lo cual la ecuación III, se transforma en:

$$y = 2597.93 + 606.8x$$

En la cual sustituimos los valores de x de 15 a 25 y obten-
dremos los valores de y (toneladas/año), estos datos los re-
presentamos en la siguiente tabla.

T A B L A N o . 1 8

AÑO	X (AÑO)	Y (TONS./ANUALES)
1980	15	11699.93
1981	16	12306.73
1982	17	12913.53
1983	18	13520.33
1984	19	14127.13
1985	20	14733.93
1986	21	15340.73
1987	22	15947.53
1988	23	16554.33
1989	24	17161.13
1990	25	17767.93

PROYECCION AL FUTURO DE LA PRODUCCION ANUAL EN TONELADAS DE LAS RESINAS DE UREA-FORMALDEHIDO.

C A L C U L O S :

La semejanza que tiene la gráfica No. 2 con una recta, nos permite utilizar las ecuaciones: I, II y III.

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$

AÑO	X	Y	XY	X ²
1965	0	4700	0,	0
1966	1	5300	5300	1
1967	2	6095	13190	4
1968	3	7300	21900	9
1969	4	8100	32400	16
1970	5	10800	54000	25
1971	6	11600	69600	36
1972	7	14200	99400	49
1973	8	15407	123256	64
1974	9	16229	146061	81
1975	10	17299	172900	100
1976	11	18900	207900	121
1977	12	17000	204000	144
1978	13	19315	251095	169
1979	<u>14</u>	<u>21000</u>	<u>294000</u>	<u>196</u>
	\sum 105	\sum 193245	\sum 1695002	\sum 1015

sustituyendo estos valores en: I y II, tendremos:

$$193\ 245 = 15a + 105b \quad \text{y} \quad 1695\ 002 = 105a + 1015b$$

Resolviendo este par de ecuaciones encontramos que:

$$a = 4325.85 \quad \text{y} \quad b = 1\ 222.45$$

con lo cual la ecuación de la recta, se transforma en:

$$y = 4325.85 + 1\ 222.45(x)$$

Dándole valores a (x) de 15 a 25(años), obtendremos los datos de la tabla No. 19

T A B L A No. 19

AÑO	X (año)	Y (TONS./AÑO)
1980	15	22 662.60
1981	16	23885 .05
1982	17	25 107.50
1983	18	26 329.95
1984	19	27 552.40
1985	20	28 774.85
1986	21	29 997.30
1987	22	31 219.75
1988	23	32 442.20
1989	24	33 664.65
1990	25	34 887.10

PROYECCION AL FUTURO DE LA PRODUCCION ANUAL EN TONELADAS
DE LAS RESINAS DE MELAMINA-FORMALDEHIDO.

CALCULOS:

La gráfica No. 3, presenta las características de una parábola, por lo tanto podemos utilizar las ecuaciones normales de la parábola, que son:

$$\begin{aligned}\sum Y &= a_0 + a_1 \sum X + a_2 \sum X^2 \\ \sum XY &= a_0 \sum X + a_1 \sum X^2 + a_2 \sum X^3 \\ \sum X^2 Y &= a_0 \sum X^2 + a_1 \sum X^3 + a_2 \sum X^4\end{aligned}$$

Calculamos: $\sum X$, $\sum X^2$, $\sum X^3$, $\sum X^4$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2 Y$

AÑO	X	Y	XY	X ²	X ² Y	X ³	X ⁴
1965	0	400	0	0	0	0	0
1966	1	630	630	1	630	1	1
1967	2	820	1640	4	3280	8	16
1968	3	1240	3720	9	11160	27	81
1969	4	1115	4460	16	17840	64	256
1970	5	1515	7575	25	37875	125	625
1971	6	1265	7590	36	45540	216	1296
1972	7	1190	8330	49	58310	343	2401
1973	8	1734	13872	64	110976	512	4096
1974	9	1959	17631	81	158679	729	6561
1975	10	2217	22170	100	221700	1000	10000
1976	11	2510	27610	121	303710	1331	14641
1977	12	3086	37032	144	444384	1728	20736

AÑO	X	Y	XY	X ²	X ² Y	X ³	X ⁴	
1978	13	3790	49270	169	640510	2197	28561	
1979	14	4500	63000	196	882000	2744	38416	
		Σ 105	Σ 87971	Σ 264530	Σ 1015	Σ 2936594	Σ 11025	Σ 127687

Sustituyendo estos datos en las ecuaciones, antes mencionadas tendremos:

$$\begin{aligned} 27\ 971 &= 15 a_0 + 105 a_1 + 1015 a_2 \\ 264\ 530 &= 105 a_0 + 1015 a_1 + 11025 a_2 \\ 2936\ 594 &= 1015 a_0 + 11025 a_1 + 127768 a_2 \end{aligned}$$

Resolviendo estas ecuaciones simultáneamente, tendremos que: $a_0 = 746.67$; $a_1 = -31.58$; y $a_2 = 19.79$; sustituyendo esos valores en la ecuación de la parábola, tendremos:

$$y = 746.67 - 31.58 (x) + 19.79 (x)^2$$

Dando valores a x de 15 a 25 (años), obtendremos los valores de y (tons./año), representados en la tabla No. 20

T A B L A No. 20

AÑO	X(año)	Y(tons./año)
1980	15	4 724.75
1981	16	5 307.63
1982	17	5 929.12
1983	18	6 590.19
1984	19	7 290.84
1985	20	8 031.07
1986	21	8 810.88

AÑO	X(año)	Y (tons./año)
1987	22	9 630.27
1988	23	10 489.24
1989	24	11 387.79
1990	25	12 325.92

PROYECCION AL FUTURO DE LA PRODUCCION ANUAL EN TONELADAS
DE CLORURO DE POLIVINILO.

C A L C U L O S :

La gráfica N^o. 4, la podemos considerar como una parábola, por lo tanto volvemos a utilizar las ecuaciones normales de la parábola.

Como en el cálculo anterior tenemos: $\sum X$, $\sum X^2$, $\sum X^3$, $\sum X^4$, y n, aquí calcularemos únicamente: $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2Y$

AÑO	X	Y	XY	X ² Y
1965	0	13 000	0	0
1966	1	18600	18600	18600
1967	2	24000	48000	96000
1968	3	28513	85539	256617
1969	4	29567	118268	473072
1970	5	32145	160725	803625
1971	6	35893	215358	1292148
1972	7	38020	266140	1862980
1973	8	43627	349016	2792128
1974	9	44524	400716	3606444
1975	10	49620	496200	4962000
1976	11	67203	739233	8131563
1977	12	65558	786696	9440352
1978	13	97634	1269242	16500146
1979	14	85000	1190000	16660000
		$\sum 672904$	$\sum 6143733$	$\sum 66895675$

Sustituyendo estos datos en las ecuaciones normales de la parábola tendremos:

$$\begin{aligned} 672\ 904 &= 15a_0 + 105 a_1 + 1015 a_2 \\ 6143733 &= 105a_0 + 1015 a_1 + 11025 a_2 \\ 66895675 &= 1015a_0 + 11025 a_1 + 127687 a_2 \end{aligned}$$

Resolviendo simultáneamente estas ecuaciones, obtendremos:

$a_0 = 16\ 938.5$; $a_1 = 1090.38$; $a_2 = 307.13$, sustituyendo estos valores en la ecuación de la parábola, tendremos:

$$y = 16\ 938.5 + 1090.38(x) + 307.13(x)^2$$

Dándole valores a (x) de 15 a 25, encontramos los valores de: y y condensados en la tabla No. 21

T A B L A No. 21

AÑO	X (año)	Y (Tons./año)
1980	15	102 398.45
1981	16	113 009.86
1982	17	124 235.53
1983	18	136 075.46
1984	19	148 529.65
1985	20	161 598.10
1986	21	175 280.81
1987	22	189 577.78
1988	23	204 489.01
1989	24	220 014.05
1990	25	236 154.25

PROYECCION AL FUTURO DE LA PRODUCCION ANUAL POR TONELADA
DE ACETATO DE POLIVINILO.

C A L C U L O S :

Observando la gráfica No. 5, notamos que su tendencia es parecida a la de una línea recta, por lo cual podemos utilizar las ecuaciones normales de la línea recta.

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$

AÑO	X	Y	XY	X ²
1965	0	4700	0	0
1966	1	5 900	5900	1
1967	2	6 600	13200	4
1968	3	13 944	41832	9
1969	4	14 434	57736	16
1970	5	15 566	77830	25
1971	6	16 337	98022	36
1972	7	18 900	132300	49
1973	8	20182	161456	64
1974	9	22155	199395	81
1975	10	17700	177000	100
1976	11	22016	242176	121
1977	12	23360	280320	144
1978	13	31220	405860	169
1979	14	30000	420000	196
	<u>\sum 105</u>	<u>\sum 263014</u>	<u>\sum 2313027</u>	<u>\sum 1015</u>

Sustituyendo estos datos en las ecuaciones: I y II, tendremos:

$$263\ 014 = 15a + 105b \quad \text{y} \quad 2\ 313\ 027 = 105a + 1015b$$

Resolviendo simultáneamente, obtendremos que: $a = 5\ 736$ y

$b = 1685.46$, con lo cual la ecuación de la recta será:

$$y = 5736 + 1685.46(x)$$

Si damos valores a x (años), podremos obtener los valores de y (toneladas/año), condensados en la tabla No. 22

T A B L A No. 22

AÑO	x (año)	y (Tons./año)
1980	15	31 017.90
1981	16	32 703.36
1982	17	34 388.82
1983	18	36 074.28
1984	19	37 759.74
1985	20	39 445.20
1986	21	41 130.66
1987	22	42 816.12
1988	23	44 501.58
1989	24	46 187.04
1990	25	47 872.50

PROYECCION AL FUTURO DE LA PRODUCCION ANUAL EN TONELADAS DE LAS RESINAS POLIESTER.

C A L C U L O S :

Como la gráfica No. 6 se parece mucho a una recta, podemos utilizar las ecuaciones I y II.

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$.

AÑO	X	Y	XY	X ²
1965	0	2650	0	0
1966	1	3060	3060	1
1967	2	3400	6800	4
1968	3	4080	12240	9
1969	4	5000	20000	16
1970	5	6000	30000	25
1971	6	6780	40680	36
1972	7	7380	51660	49
1973	8	7970	63760	64
1974	9	8975	80775	81
1975	10	9769	97670	100
1976	11	10350	113850	121
1977	12	11000	132000	144
1978	13	12940	168220	169
1979	14	14000	196000	196
	$\sum 105$	$\sum 113354$	$\sum 1016715$	$\sum 1015$

Sustituyendo estos valores en las ecuaciones: I y II, se transforman a:

$$113\ 354 = 15a + 105b \quad \text{y} \quad 1\ 016\ 715 = 105a + 1015b$$

Resolviendo las ecuaciones simultáneamente, obtendremos: para;

$$a = 1\ 976.04 \quad \text{y} \quad \text{para} \quad b = 797.27$$

Sustituyendo estos valores en: III, tendremos

$$y = 1\ 976.04 + 797.27(x)$$

Dando valores a x de 15 a 25, obtendremos los valores de y condensados en la tabla No. 23

T A B L A No. 23

AÑO	X(año)	y(Tons./año)
1980	15	13 935.09
1981	16	14 732.36
1982	17	15 529.65
1983	18	16 326.90
1984	19	17 124.17
1985	20	17 921.44
1986	21	18 718.71
1987	22	19 515.98
1988	23	20 313.25
1989	24	21 110.52
1990	25	21 907.79

PROYECCION AL FUTURO DE LA PRODUCCION ANUAL EN TONELADAS DE LAS RESINAS ALCIDICAS.

C A L C U L O S :

La gráfica No. 7, nos muestra una línea recta, por lo tanto podemos utilizar las ecuaciones: I y II

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$, y $\sum X^2$

AÑO	X	Y	XY	X ²
1965	0	4300	0	0
1966	1	6080	6080	1
1967	2	6870	13740	4
1968	3	7557	22671	9
1969	4	8500	34000	16
1970	5	9100	45500	25
1971	6	10000	60000	36
1972	7	11500	80500	49
1973	8	12200	97600	64
1974	9	13328	119952	81
1975	10	14160	141600	100
1976	11	16050	176550	121
1977	12	16370	196440	144
1978	13	17070	221910	169
1979	14	17500	245000	196
	<u>\sum 105</u>	<u>\sum 170585</u>	<u>\sum 1461543</u>	<u>\sum 1015</u>

Sustituyendo estos datos en: I y II, tendremos:

$$170\ 585 = 15a + 105b \quad \text{y} \quad 461\ 543 = 105a + 1015b$$

Resolviendo estas ecuaciones, encontramos que: $a = 4\ 686.14$

y $b = 955.17$, sustituyendo estos valores en: III, tenemos:

$$y = 4686.14 + 955.17(x)$$

Dando valores a x de 15 hasta 25, obtendremos los valores de y condensados en la tabla No. 24

T A B L A No. 24

AÑO	X(año)	Y(tons./año)
1980	15	19 013.69
1981	16	19 968.86
1982	17	20 924.03
1983	18	21 879.20
1984	19	22 834.37
1985	20	23 789.54
1986	21	24 744.71
1987	22	25 699.88
1988	23	26 655.05
1989	24	27 610.22
1990	25	28 565.39

PROYECCION AL FUTURO DE LA PRODUCCION ANUAL EN TONELADAS
DE LAS RESINAS MALEÍCAS

C A L C U L O S :

Al observar la gráfica No. 8, se puede apreciar que a partir de 1976, los datos no han seguido una secuencia gráfica a la que le podamos hacer una proyección al futuro, aquí entonces no podemos planear la producción del futuro, aunque si consideramos estos últimos años como una laguna en nuestros datos podemos hacer una proyección con los datos de 1965 a 1976, los cuales nos dan una línea recta, por lo tanto podemos utilizar las ecuaciones I y II.

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$

AÑO	X	Y	XY	X ²
1965	0	1800	0	0
1966	1	2090	2090	1
1967	2	2340	4680	4
1968	3	2600	7200	9
1969	4	2812	11248	16
1970	5	2690	13450	25
1971	6	2890	17040	36
1972	7	3125	21875	49
1973	8	3379	27032	64
1974	9	3665	32985	81
1975	10	3985	39850	100
1976	<u>11</u>	<u>3550</u>	<u>39050</u>	<u>121</u>
	$\sum 66$	$\sum 34876$	$\sum 216500$	$\sum 506$

sustituimos estos valores en: I y II y tendremos:

$$34\ 876 = 12 a + 66 b \quad \text{y} \quad 216\ 500 = 66 a + 506 b$$

Resolviendo simultáneamente, encontramos que: $a = 1957.02$ y

$$b = 172.60$$

Sustituyendo estos valores en: III, tendremos

$$y = 1957.02 + 172.60(x)$$

Dando valores a X de 15 a 25, obtendremos los valores de Y condensados en la tabla No. 25

T A B L A No. 25

AÑO	X(año)	Y(tons./año)
1980	15	4 546.02
1981	16	4 718.62
1982	17	4 891.22
1983	18	5 063.82
1984	19	5 236.42
1985	20	5 409.02
1986	21	5 581.62
1987	22	5 754.22
1988	23	5 926.82
1989	24	6 099.42
1990	25	6 272.02

PROYECCION AL FUTURO DE LA PRODUCCION ANUAL EN TONELADAS
DE LAS RESINAS FUMARICAS.

C A L C U L O S :

Aunque la gráfica No. 9 no muestra secuencia homogénea, podemos considerar que se ajusta más a una línea recta y así poder utilizar las ecuaciones I y II.

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$

AÑO	X	Y	XY	X ²
1965	0	100	0	0
1966	1	100	100	1
1967	2	110	220	4
1968	3	175	575	9
1969	4	200	800	16
1970	5	250	1250	25
1971	6	265	1590	36
1972	7	282	1974	49
1973	8	290	2320	64
1974	9	260	2340	81
1975	10	250	2500	100
1976	11	250	2750	121
1977	12	350	4200	144
1978	13	412	5356	169
1979	<u>14</u>	<u>400</u>	<u>5600</u>	<u>196</u>
	$\sum 105$	$\sum 3694$	$\sum 31525$	$\sum 1015$

Sustituyendo estos valores en I y II, tendremos:

$$3\ 694 = 15a + 105b \quad \text{y} \quad 31\ 525 = 105a + 1015b$$

Resolviendo simultáneamente, obtendremos: $a = 104.65$ y $b=20.23$
con lo cual la ecuación de la recta se transforma a:

$$y = 104.65 + 20.23(x)$$

Dándole valores a x de 15 a 25, obtendremos los valores de y ,
los cuales se representan en la tabla No. 26

T A B L A No. 26

AÑO	X(año)	Y(tons./año)
1980	15	408.10
1981	16	428.33
1982	17	448.56
1983	18	468.79
1984	19	489.02
1985	20	509.25
1986	21	529.48
1987	22	549.71
1988	23	569.94
1989	24	590.17
1990	25	610.40

BREAS ESTERIFICADAS

Observando la gráfica No. 10, notaremos que esta resina ha sufrido una gran variación en su producción y por con siguiente no sigue un tipo de curva lógica para poder hacerle una proyección al futuro, por lo tanto nos permitimos no hacer ningún tipo de análisis matemático de esta resina.

RESINAS POLIAMIDAS

El caso anterior se repite, en la gráfica No. 15, y por lo tanto tampoco a esta resina podemos hacerle una proyección al futuro.

PROYECCION AL FUTURO DE LA PRODUCCION ANUAL EN TONELADAS DE POLIESTIRENO.

C A L C U L O S :

Al examinar la gráfica No. 11, notamos que los datos de 1965 a 1968, siguen una secuencia muy diferente al resto de los datos, por lo consiguiente procedimos a ajustar la curva unicamente con los datos de 1968 a la fecha, los cuales siguen una línea recta.

Calculamos: ΣX , ΣY , ΣXY y ΣX^2 .

AÑO	X	Y	XY	X ²
1969	0	16 000	0	0
1970	1	17 500	17 500	1
1971	2	18 900	37 800	4
1972	3	26 500	79 500	9
1973	4	30 400	121 600	16
1974	5	30 001	150 005	25
1975	6	38 420	230 520	36
1976	7	41 575	291 025	49
1977	8	48 749	389 992	64
1978	9	51 402	462 618	81
1979	<u>10</u>	<u>55 000</u>	<u>550 000</u>	<u>100</u>
	$\Sigma 55$	$\Sigma 374 447$	$\Sigma 2 330 560$	$\Sigma 385$

Sustituyendo estos valores en las ecuaciones: I y II, tendremos:

$$374\ 447 = 11a + 55b \text{ y } 2\ 330\ 560 = 55a + 385b$$

Resolviendo este par de ecuaciones, tendremos: $a = 13\ 207.68$
 y $b = 4166.59$, sustituyendo estos datos en: III, tenemos:

$$y = 13\ 207.68 + 4\ 166.59 (X)$$

Si damos valores a x de 11 a 21 obtendremos los valores de
 "y" condensados en la tabla No. 27

T A B L A No. 27

AÑO	x (AÑO)	y (TONS./AÑO)
1980	11	59 040.17
1981	12	63 206.76
1982	13	67 373.35
1983	14	71 539.94
1984	15	75 706.53
1985	16	79 873.12
1986	17	84 039.71
1987	18	88 206.30
1988	19	92 372.89
1989	20	96 539.48
1990	21	100 706.07

PROYECCION AL FUTURO DE LA PRODUCCION ANUAL EN TONELADAS DE
POLIETILENO BAJA DENSIDAD.

C A L C U L O S.

La gráfica No. 12, puede ajustarse a una recta, por lo tanto podemos utilizar las ecuaciones normales de la recta.

Calculamos : $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$.

AÑO	X	Y	XY	X ²
1966	0	6 107	0	0
1967	1	16 358	16 358	1
1968	2	22 663	45 326	4
1969	3	27 127	81 381	9
1970	4	25 712	102 848	16
1971	5	35 603	35 603	25
1972	6	65 245	391 470	36
1973	7	86 716	607 012	49
1974	8	89 258	714 064	64
1975	9	99 287	893 583	81
1976	10	93 705	937 050	100
1977	11	95 043	1 045 473	121
1978	12	96 411	1 156 932	144
1979	<u>13</u>	<u>100 000</u>	<u>1 300 000</u>	<u>169</u>
	$\sum 91$	$\sum 859 235$	$\sum 7 469 512$	$\sum 819$

Al sustituir estos datos en las ecuaciones normales de la recta tendremos:.

$$859\ 235 = 14a + 91b \quad \text{y} \quad 7\ 469\ 512 = 91a + 819b$$

Resolviendolas simultaneamente tendremos:

$a = 7531.5$ y $b = 8283.44$, si sustituimos estos valores en: III, tendremos:

$$y = 7\ 531.5 + 8283.44 (X)$$

Dándole valores a x de 14 hasta 24, obtenemos los valores de y , condensados en la tabla No. 28.

T A B L A No. 28

AÑO	x (AÑO)	y (TONS./AÑO)
1980	14	123 499.66
1981	15	131 783.10
1982	16	140 066.54
1983	17	148 349.98
1984	18	156 633.42
1985	19	164 916.86
1986	20	173 200.30
1987	21	181 483.74
1988	22	189 767.18
1989	23	198 050.62
1990	24	206 334.06

PROYECCION AL FUTURO DE LA PRODUCCION ANUAL EN TONELADAS DE POLIURETANO.

C A L C U L O S .

La gráfica No. 14, presenta las características de una parábola, por lo tanto podemos utilizar las ecuaciones normales de la parábola.

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$, $\sum X^2$, $\sum X^2Y$, $\sum X^3$ y $\sum X^4$.

AÑO	X	Y	XY	X ²	X ² Y	X ³	X ⁴
1965	0	2000	0	0	0	0	0
1966	1	1850	1850	1	1850	1	1
1967	2	3000	6000	4	12000	8	16
1968	3	3900	11700	9	35100	27	81
1969	4	4550	18200	16	72800	64	256
1970	5	4915	24575	25	122875	125	625
1971	6	5846	35076	36	210456	216	1296
1972	7	7644	53508	49	374556	343	2401
1973	8	9428	75424	64	603392	512	4096
1974	9	16274	146466	81	1318194	729	6561
1975	10	21732	217320	100	2173200	1000	10000
1976	11	27290	300190	121	3302090	1331	14641
1977	12	28090	337080	144	4044960	1728	20736
1978	13	32750	425750	169	5534750	2197	28561
1979	<u>14</u>	<u>30450</u>	<u>426300</u>	<u>196</u>	<u>5968200</u>	<u>2744</u>	<u>38416</u>
	$\sum 105$	$\sum 199719$	$\sum 2079439$	$\sum 1015$	$\sum 23774423$	$\sum 11025$	$\sum 127687$

Sustituyendo estos datos en las ecuaciones antes mencionadas, tendremos:

$$199719 = 15 a_0 + 105 a_1 + 1015 a_2$$

$$2079439 = 105 a_0 + 1015 a_1 + 11025 a_2$$

$$23774423 = 1015 a_0 + 10947 a_1 + 127687 a_2$$

Resolviendo estas ecuaciones simultaneamente, tendremos que:

$a_0 = 902.73$; $a_1 = 299.78$; y $a_2 = 152.415$; sustituyendo estos valores en la ecuación de regresión para la parábola, obtenemos:

$$y = 902.73 + 299.78 (x) + 152.415 (x)^2$$

Dando valores a X de 15 a 25 (años), obtendremos los valores de y (Tons./año), representados en la tabla No. 29

T A B L A No. 29

AÑO	x(año)	y (Tons./año)
1980	15	39692.8
1981	16	44717.45
1982	17	50046.9
1983	18	55681.23
1984	19	61620.36
1985	20	67864.33
1986	21	74413.125
1987	22	811266.75
1988	23	88425.2
1989	24	95888.49
1990	25	103656.6

PROYECCION AL FUTURO DE LA PRODUCCION ANUAL EN TONELADAS
DE POLIMETACRILATO DE METILO

C A L C U L O S :

La gráfica No. 16, nos muestra claramente una tendencia de línea recta, por lo tanto podemos utilizar las ecuaciones: I y II.

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$ y $\sum X^2$

AÑO	X	Y	XY	X ²
1965	0	915	0	0
1966	1	1379	1379	1
1967	2	1798	3596	4
1968	3	2038	6114	9
1969	4	2713	10652	16
1970	5	3140	15700	25
1971	6	3795	22770	36
1972	7	4160	29120	49
1973	8	5131	41048	64
1974	9	5588	50292	81
1975	10	4850	48500	100
1976	11	6350	69850	121
1977	12	7990	95880	144
1978	13	7300	94900	169
1979	14	7500	105000	196
	$\sum 105$	$\sum 64647$	$\sum 595001$	$\sum 1015$

Sustituyendo estos valores en: I y II; tenemos:

$$64\ 467 = 15a + 105b \quad \text{y} \quad 595\ 001 = 105a + 1015b$$

Resolviendo simultáneamente, encontramos: $a = 748.06$ y $b = 508.82$ con lo cual la ecuación de la línea recta se transforma en: $y = 748.06 + 508.82(x)$

Dando valores a x de 15 a 25, obtendremos los valores de y , representados en la tabla No. 30

T A B L A No. 30

AÑO	x(año)	y(tons./año)
1980	15	8 380.36
1981	16	8 889.18
1982	17	9 398.00
1983	18	9 906.82
1984	19	10 415.64
1985	20	10 924.46
1986	21	11 433.28
1987	22	11 942.10
1988	23	12 450.92
1989	24	12 959.74
1990	25	13 468.56

PROYECCION AL FUTURO DE LA PRODUCCION ANUAL EN TONELADAS DE LAS RESINAS EPOXICAS.

C A L C U L O S .

La gráfica No. 17, presenta las características de una parábola, por lo tanto podemos utilizar las ecuaciones normales de la parábola.

Calculamos: $\sum X$, $\sum Y$, $\sum XY$, $\sum X^2$, $\sum X^2Y$, $\sum X^3$ y $\sum X^4$

AÑO	X	Y	XY	X ² ,	X ² Y	X ³	X ⁴
1963	0	300	0	0	0	0	0
1964	1	422	422	1	422	1	1
1965	2	600	1200	4	2400	8	16
1966	3	675	2025	9	6075	27	81
1967	4	710	2840	16	11360	64	256
1968	5	820	4100	25	20500	125	625
1969	6	815	4890	36	29340	216	1296
1970	7	990	6930	49	48510	343	2401
1971	8	1020	8160	64	65280	512	4096
1972	9	1100	9900	81	89100	729	6561
1973	10	1220	12200	100	122000	1000	10000
1974	11	1820	20086	121	220940	1331	14641
1975	12	2300	27600	144	331200	1728	20736
1976	13	2475	32175	169	418275	2197	28567
1977	14	2484	34776	196	486864	2744	38416
1978	15	3556	53340	225	800100	3375	50625
1979	<u>16</u>	<u>4000</u>	<u>64000</u>	<u>256</u>	<u>1024000</u>	<u>4096</u>	<u>65536</u>
$\sum 136$	$\sum 25313$	$\sum 284644$	$\sum 1496$	$\sum 3676372$	$\sum 18496$	$\sum 243848$	

$$25313 = 17 a_0 + 136 a_1 + 1496 a_2$$

$$284644 = 136 a_0 + 1496 a_1 + 18496 a_2$$

$$3676372 = 1496 a_0 + 18496 a_1 + 243848 a_2$$

Resolviendo simultaneamente estas ecuaciones simultaneamente tendremos que: $a_0 = 572.8$ - $a_1 = 76.44$ y $a_2 = 17.36$; sustituyendo estos valores en la ecuación de regresión para la parábola obtenemos:

$$y = 572.8 - 76.44 (x) + 17.36 (x^2)$$

Dando valores a x de 17 a 27 (años), obtendremos los valores de y (Tons./año), representados en la tabla No.31

T A B L A No. 31

AÑO	x(año)	y(Tons./año)
1980	17	4290.36
1981	18	4821.52
1982	19	5387.4
1983	20	5988.00
1984	21	6623.32
1985	22	7293.36
1986	23	7998.12
1987	24	8737.6
1988	25	9516.8
1989	26	10320.72
1990	27	11164.36

CONCLUSIONS

C O N C L U S I O N E S

La Industria de las resinas sintéticas en MEXICO, tiene un gran futuro por delante, aunque su desarrollo sea - lento, sus pasos son firmes y seguros, más ahora que nuestro país se convierte en una fuente de materias primas para esta industria.

La producción en México de fenol-formaldehido aún no satisface completamente las necesidades del país, pero poco a poco se va reduciendo la importación, podemos también decir que la participación de esta resina es muy baja, pero así lo requieren nuestras necesidades.

La fabricación de urea-formaldehido, satisface completamente nuestras necesidades y podemos decir que no necesitamos importar esta resina, que cada vez se hace más indispensable en nuestro México.

La melamina-formaldehido, que produce la industria nacional aunque ínfima es suficiente para cubrir las necesidades actuales.

Actualmente la industria nacional tiene que exportar el sobrante de cloruro de polivinilo que el mercado nacional no puede consumir y aunque esta es uno de los plásticos que - más consumimos también es amplia la producción.

Aunque en menor proporción el acetato de polivinilo es uno de los plásticos que tienen tanta demanda en el país, la producción, satisface la demanda.

Actualmente, aunque baja sea la producción de resinas poliester, se cumple con la demanda nacional, hubo años atrás que se importó pequeñas cantidades para satisfacer las necesidades pero ahora todo está normalizado.

Las resinas alídicas tienen una demanda un poco superior a la producción nacional y esto hace que se importen pequeñas cantidades.

Las resinas maléicas y las fumaricas, su consumo esta sujetado a la cantidad producida por la industria mexicana.

Las breas esterificadas, tienden a desaparecer del mercado nacional ya que la demanda es bajísima.

El poliestireno es uno de los plásticos más importantes en nuestro mercado y se tienen que importar pequeñas cantidades para satisfacer la demanda nacional.

El polietileno de baja densidad, es sin duda el de más demanda en el país y la producción nacional no satisface la demanda, siendo por eso que se tenga que importarse grandes cantidades de este plástico, PEMEX lo importa totalmente y él lo distribuye a los consumidores.

El polietileno de alta densidad apenas se inicia su producción y es por eso que se tenga que importar casi en su totalidad.

El poliuretano es otro plástico de regular importancia en el país su demanda es ligeramente superior a la producción.

Las poliamidas del ácido dimérico son de las pocas resinas - que se exportan pequeñas cantidades ya que su consumo nacional también es bajo.

A últimas fechas las resinas epoxi han tenido un gran auge y aunque baja su participación en el mercado se importan pequeñas cantidades.

El polimetacrilato de metilo, la demanda esta a la par con la producción.

En lo que respecta a los precios por kilogramo de los plásticos que se fabrican en México, NUNCA es la producción superior a la demanda es quizá por eso que NUNCA se observa una baja sensible en ellos, los productores dan los precios que siempre conviene a su compañía y los consumidores se tienen que sujetar a ese precio, con el consabido aumento en el producto terminado.

B I B L I O G R A F I A

B I B L I O G R A F I A .

- 1.- Víctor Aguilar Loyola Estudio comparativo entre las espumas de uretano de alta resiliencia y las convencionales
Tesis Fac. de Química, UNAM.
México 1976.
- 2.- Alamillo F. Héctor Estudio monográfico de las resinas epóxicas en adhesivos
Monografía Fac. de Química, UNAM
México 1977.
- 3.- ANIQ Anuario Estadístico de la Asociación Nacional de la Industria Química.
México 1973 - 1979.
- 4.- Apan Rufz Borjon Panorama General sobre el desarrollo científico y tecnológico de los polimeros en México.
Tesis Fac. de Química, UNAM.
México 1973.
- 5.- Arkin, Herbert Métodos Estadísticos
CECSA, México
1977, 5a. Edición
- 6.- Balleza Pulido Daniel Tecnologías de Resinas Epoxi.
Tesis Fac. de Química, UNAM .
México 1972.
- 7.- Barragán Muñoz Jesus I. Estudio preliminar Técnico-económico para la producción de resinas poliamidas reactivas en México.
Tesis Fac. de Química UNAM.
- 8.- Bernal Medina Daniel Estudio Técnico-económico en la recuperación de monómero de metacrilato de metilo a partir de polímero residual.
Tesis Fac. de Química, UNAM
México 1974.

- 9.- Berthier Villaseñor Martha Determinación de Pesos moleculares de polietileno
Tesis Fac. de Química UNAM
México 1971.
- 10.- Calzada Bejar Fernando Contribución al estudio de los materiales plásticos
Tesis Fac. de Química UNAM
México 1975.
- 11.- Carballo C. Jorge Fabricación de recipientes de polietileno por el método de Rotomoldeo
Tesis Fac. de Química, UNAM
México 1973
- 12.- Castillo A. Raul Estudio Técnico-económico de la fabricación de resinas poliéster no saturadas
Tesis Fac. de Química UNAM
México 1970
- 13.- De la Torre Gómez Tagle Ma. Estela Estudio Técnico-económico sobre el PVC
Tesis Fac. de Química, UNAM
México 1970.
- 14.- Hefferan Jaime Estudio Técnico de los procesos de obtención de melamina
Tesis Fac. de Química UNAM
México 1975
- 15.- Márquez Corona Gabriel Estudio monográfico de las resinas de urea-formaldehído en la industria mexicana
Monografía Fac. de Química, UNAM
México 1972
- 16.- Martínez Jorge Noe Revista de la Sociedad Química de México
Volumen I No. 3
Sept. 30, 1957
México 1957

17. Merido Ojeda Héctor
Hugo
Estudio de innovaciones Tecnológicas de estireno
Tesis Fac. de Química, UNAM
México 1975.
- 18.- Miller, Irwin
Probabilidad y Estadística para Ingenieros
Reverte
México 1973.
- 19.- Mondragón Ruiz
Leopoldo
Contribución al estudio de las resinas Fenol-Formaldehido modificadas con acéite de cáscara de la nuez de Anacardo
Tesis Fac. de Química UNAM
México 1970.
- 20.- P E M E X
Memoria de labores de PEMEX
México 1960 - 1979.
- 21.- Riegel, Emil
Raymond
Riegelis Handbook of Industrial Chemistry
Van Nostrand N. Y.
7a. Edición
N.Y. U.S.A. 1974
- 22.- Rodríguez Navarro A.
Resinas Epoxi
Monografía Fac. de Química, UNAM
México 1972.
- 23.- Ruíz Rosales Armando
La brea en la fabricación de tintas
Tesis Fac. de Química UNAM
México 1971.
- 24.- Schalch S. Arnold
Estudio de los procesos de elaboración de cuerpos moldeados de poliestireno expandido
Tesis Fac. de Química UNAM
México 1970

- 25.- Terán Zavaleta Julio Apuntes de plásticos y Silicones I
Fac. de Química UNAM
México, 1976.
- 26.- Terán Zavaleta Julio Apuntes de Plásticos y Silicones II
Fac. de Química UNAM
México 1976.
- 27.- Vázquez de Lomo Estudio de las Resinas Termo -
M. Enrique fijas
Tesis Fac. de Química, UNAM
México 1970.