

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA.

ESTUDIO TECNICO ECONOMICO DEL CLOROPRENO
PARA LA OBTENCION DEL NEOPRENO.

TESIS PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:

FIDEL LOPEZ BENHUMEA

[4]
SANABRIA ESPINOZA, CARLOS.

MEXICO, D.F.

1974



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.

TESIS 1974
CLAS _____
AUT. M.L. ~~CO~~ 121
FECHA _____
PROG. 168
S. _____



QUINDIO



FACULTAD DE QUIMICA
DEPTO. DE PASANTES Y
EXAMENES PROFESIONALES.

FORMA C

Universidad Nacional Autónoma de México (AUTORIZACION PARA ESCRIBIR DEFINITIVAMENTE EL TEMA REVISADO)

C. Director Gral. de Servicios Escolares
Universidad Nacional Autónoma de México,
Presente.

Me permito comunicar a usted, que el tema de T E S I S.

Titulado: "ESTUDIO TECNICO ECONOMICO DEL CLOROPRENO PARA LA
OBTENCION DEL NEOPRENO". (TEMA MANCOMUNADO)

que presenta: EL SR. FIDEL LOPEZ BENHUMEA

Pasante de la Carrera de: INGENIERO QUIMICO

Fué aceptado por el Jurado nombrado para dicho examen, el cual quedó inte -
grado en la siguiente forma:

Presidente Prof.: JULIO TERAN ZAVALETA
Vocal " : EDUARDO ROWO Y DEL REGIL
Secretario " : JOSE LUI PADILLA DE ALBA
1er. Suplente " : ANTONIO REYES CHUMACERO
2o. Suplente " : FERNANDO ITURBE HERMANN

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cd. Universitaria D.F., a 2 de MAYO de 1974.

EL JEFE DEL DEPTO. DE PASANTES
Y EXAMENES PROFESIONALES.


GEN. JULIO TERAN Z.

A mis padres:

Por su bondad, amor y su gran sacrificio con
todo mi amor de hijo y agradecimiento eterno.

A mis queridos hermanos.

Con todo cariño:

A mi esposa.

Con todo mi amor a lo más hermoso y
noble de esta vida:

A mis hijos.

A la Facultad de Química

A la Universidad Nacional Autónoma
de México.

A mis Maestros y Compañeros.

I N D I C E

Pág.

CAPITULO I

INTRODUCCION.....	1
-------------------	---

CAPITULO II

GENERALIDADES.....	2
2A.- PROPIEDADES FISICAS.....	8
2B.- PROPIEDADES QUIMICAS.....	12
2C.- METODOS DE PREPARACION.....	25
2D.- POLIMERIZACION.....	46
2E.- FACTORES DE SALUD Y SEGURIDAD.....	52
2F.- NEOPRENOS.....	54
2G.- PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.....	69
2H.- TEORIA DE LA VULCANIZACION.....	83
2I.- U S O S.....	87

CAPITULO III

ESTUDIO DE MERCADO

3A.- IMPORTACIONES EN VOLUMEN Y VALOR.....	92
3B.- PRINCIPALES USOS.....	100
3C.- PRINCIPALES CONSUMIDORES.....	100
3D.- DISTRIBUCION GEOGRAFICA.....	101

CAPITULO IV

PROYECCION DE LA DEMANDA

4A.- METODO DE LA REGRESION LINEAL SIMPLE...	103
4B.- METODO CUADRATICO.....	107
4C.- METODO DE LA PROPORCION RELATIVA CON RESPECTO AL CONSUMO.....	112
4D.- SELECCION DE PROCESO.....	116

CAPITULO V

ANALISIS ECONOMICO..... 117

5 A.- ESTIMACION DE INVERSION..... 119

CONCLUSIONES..... 151

APENDICE.....153

BIBLIOGRAFIA.....154

CAPITULO I

INTRODUCCION

México está en pleno desarrollo industrial y económico, y vive un momento en el cuál es necesaria una planeación, es por eso que se requiere de nuevas técnicas y procesos que puedan ser llevados a una escala comercial, es decir analizar el factor humano, y el factor tecnológico con que se cuenta para tratar de eliminar las importaciones, ahorrar divisas y crear nuevas fuentes de trabajo.

Nuestro estudio está encaminado a mostrar los elementos con que contamos para la elaboración del cloropreno... y su polímero neopreno.

Los procesos del cloropreno para la obtención del neopreno son sumamente importantes ya que no hay que olvidar que muchos de los países realmente adelantados, miden el grado de avance tecnológico de los demás por su producción elastómeros sintéticos como los Estados Unidos, Alemania, Francia, Japón, Inglaterra y Rusia. Son únicos productores, por lo que sus tecnologías están en constante evolución y desarrollo ya que éstas crean nuevos elastómeros para cada grupo de necesidades específicas.

Países como México por su gran crecimiento demográfico y por su importancia comercial en la zona latinoamericana, además por la diversidad de usos del neopreno requiere de un estudio inmediato para éste producto.

CAPITULO II

GENERALIDADES

El elastómero más antiguo es el hule, y al parecer, los primeros en encontrar la manera de endurecerlo para su uso, fueron los Mayas y los Aztecas. Sin embargo, el secreto de su utilización se perdió, como tantas otras cosas, después de la conquista y - posteriormente el hombre pudo sintetizar los cauchos.

Se llama caucho sintético a todo polímero artificial que posee en mayor o menor grado las propiedades físicas del caucho natural, según la definición propuesta por - H. L. Fisher es toda substancia que puede ser estirada repetidas veces hasta 300% o más de su longitud primitiva y retorna rápidamente y con fuerza a su forma original aproximada. Esto implica que los polímeros son capaces de pasar de un estado muy plástico a uno muy elástico por medio de una reacción de enlaces cruzados tal como sucede en la vulcanización.

Dícese que fué un descubrimiento accidental (el añadir azufre al hule natu-- ral, con su consiguiente modificación básica), lo que provoco la primera vulcanización; un fenómeno por el que el azufre se combina con las dobles ligaduras de la molécula del hule crudo, creando un nuevo "individuo" de distintas durezas, según la combinación.

Inicialmente, los productos elásticos eran fabricados con hule natural, pero pronto se desarrollo una de las tecnologías más complicadas del mundo, sobre todo a partir del momento en que se logró obtener cauchos sintéticos a partir de los hidrocarburos - del petróleo.

Ninguno de los cauchos sintéticos producidos hasta el presente poseé todos - los caracteres del caucho natural como son: estructura química, peso molecular, distribu - ción, etc. por ésta razón algunos prefieren calificar a éstos polímeros como sustitutos - del caucho, también llamados elastómetros o elastoprenos.

Hay diversos tipos de caucho sintético que tienen nombres registrados como: GRS (Goberment Rubber Styrene) Polysar, GRI (Goberment Rubber Isobutylene), caucho - butílico, neopreno, buna S, buna N, butapreno, Chemigun Hycar, para cril, etc.

En algunos círculos se escuchan todavía polémicas sobre las ventajas del hu - le natural sobre los elastómeros sintéticos y viceversa, sin embargo, las propiedades del - caucho sintéticos lo hacen recomendable en muchas aplicaciones para las que el caucho - natural es inapropiado; el tipo más importante, es el GRS preferido en 30% de las aplica - ciones y el caucho natural en 35% restante pertenece al campo de activa competencia - entre ambos elastómeros para fines generales; las consideraciones económicas determinan la elección de uno u otro. Artículos de transporte (llantas y cámaras) consumen alrede - dor de 2/3 partes del total del caucho usado por la industria.

Hace muchos años que los investigadores científicos trataron de encontrar sus - titutivos para el caucho natural. Hacia 1860, un inglés, Greville Williams descubrió - que por destilación del caucho se obtenía isopreno. En 1879 un francés Gustave Bouchar - dat mezcló ácido clorhídrico con isopreno y obtuvo algo parecido al caucho natural. - - En 1884 Sir William Tilden preparó isopreno con esencia de trementina, fué el primero. - que obtuvo un caucho sintético de una substancia de origen distinto.

Hacia 1909 en Alemania el químico Hoffman comenzó la producción de caucho en pequeña escala. Los resultados no fueron muy halagadores y se volvió la atención al - dimetil butadieno, sintetizado de la acetona, se obtiene el cauce "Metílico" que fué fabricado en Leverkusen durante la primera guerra mundial y se fabricaron alrededor de - - 2350 toneladas.

Y mientras continuas investigaciones y descubrimientos de los alemanes hicieron posible hacia 1930 la obtención del buna S y el buna N, dos descubrimientos tuvieron lugar de mucha importancia en los Estados Unidos de Norteamérica.

Primero, Patrick descubrió que calentando una mezcla de solución de poli - - sulfuro sódico y dicloruro de etileno, se separaba una masa sólida, fué conocida posteriormente con el nombre de tiokol, masa con caracteres del caucho.

Una producción limitada de éste producto comenzó en 1930 y hacia 1933 había alcanzado el promedio anual de 450 toneladas desde entonces se ha empleado en virtud - de sus excelentes propiedades de resistencia a los aceites.

Segundo, el otro descubrimiento, fué el del neopreno (llamado primeramente - Dupreno) hecho por la Dupont Co. el descubrimiento del neopreno tuvo por bases las investigaciones realizadas por el sabio de la Universidad de Notre Dame, señor J. A. Nieuwland que se interesó por el acetileno y sus reacciones. El observó en 1923 que formaba - una substancia elástica cuando un gas obtenido como producto secundario en la formación del acetileno era tratado con dicloruro de azufre. Dos años más tarde, hizo casual mención de este hecho, en una asamblea de investigadores de química orgánica en Rochester, Nueva York.

E. K. Bolton, representante de Dupont, que estaba presente concertó la continuación de los trabajos en su compañía, Carothers y sus colaboradores sintetizaron el - cloropreno por adición del ácido clorhídrico al vinilacetileno y por polimerización lo - convirtieron en neopreno.

COMPARACION DE LAS PROPIEDADES DE VARIOS CAUCHOS

PROPIEDAD	CAUCHO NATURAL	GRS	NEOPRENO
Resistencia a la tracción (sin refuerzo)	Excelente	Muy mala	Excelente
Resistencia a la tracción (con refuerzo)	Excelente	Excelente	Excelente
Resistencia a la abrasión	Excelente	Excelente	Buena
Hinchazón en benceno	Muy mala	Muy mala	Mediana
Hinchazón en hexano	Muy mala	Muy mala	Excelente
Hinchazón en agua	Mediana	Mediana	Mediana
Resistencia a los oxidantes fuertes	Mala	Mala	Mala
Resistencia al Agrietamiento por ozono	Mala	Mala	Muy buena
Histérisis	Excelente	Buena	Buena
Propiedades a bajas temperaturas	Buenas	Buenas	Medianas
Resistencia al calor	Mediana	Buena	Buena

(CONTINUACION)

GRI	CAUCHO NITRILICO	CAUCHO DE ACRILATO	THIOKOL	CAUCHO DE SILICONES
Buena	Muy mala	Mediana	Muy mala	Muy mala
Buena	Excelente	Mediana	Mediana	Mala
Buena	Excelente	Mediana	Mala	Mala
Buena	Buena	Excelente	Excelente	Mala
Muy mala	Excelente	Mala	Excelente	Mala
Buena	Mediana	Mala	Mediana	Mala
Buena	Mala	Mala	Mala	Mala
Muy buena	Mala	Mala	Mediana	Muy mala
Mediana	Buena	Mala	Mediana	Mediana
Mediana	Med. o mala	Mala	Mediana	Excelente
Buena	Buena	Muy mala	Mala	Excelente

2 A.- PROPIEDADES FISICAS

El cloropreno es un líquido incoloro, manejable, volátil, tiene un olor etéreo parecido al bromuro de etilo. Es ligeramente soluble en agua, pero miscible con la mayoría de los solventes orgánicos. En la siguiente tabla mostramos las principales propiedades físicas:

PROPIEDADES FISICAS DEL CLOROPRENO

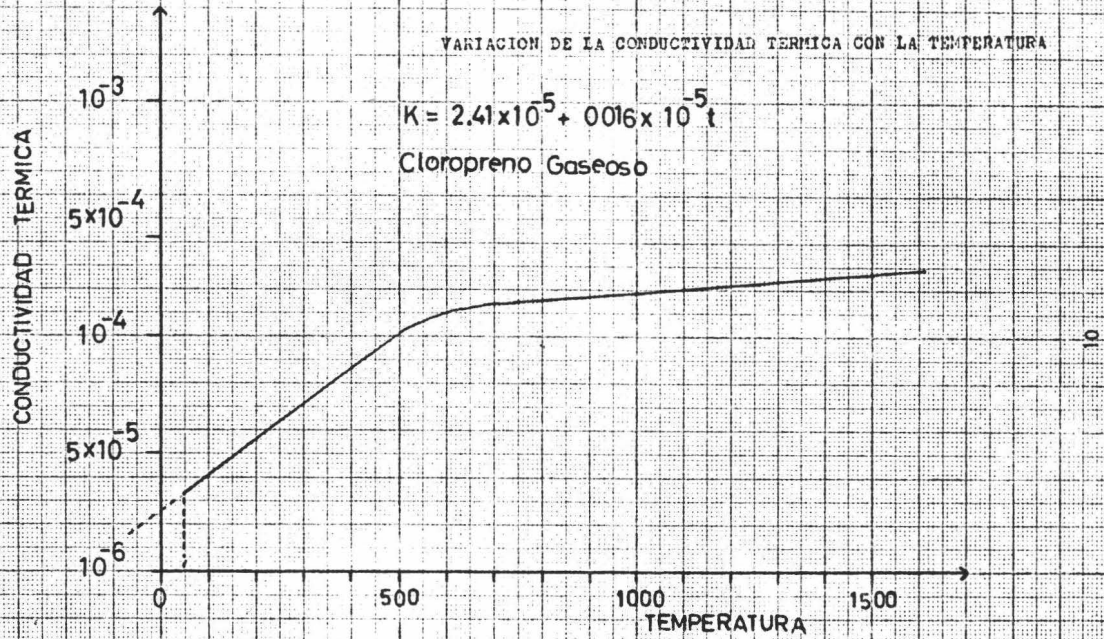
Punto de fusión, °C	-130 + 2
Punto de ebullición, °C	—
100 mm. de Hg.	6.4
300 mm. de Hg.	32.8
400 mm. de Hg.	40.5
500 mm. de Hg.	46.9
745 mm. de Hg.	58.7
760 mm. de Hg.	59.4
1370 mm. de Hg.	80.0
Densidad	
20/4 °C	0.9585
20/20 °C	0.9583
Indice de refracción n , 20/°C	
Linea C	1.4540
Linea D	1.4583
Linea F	1.4690

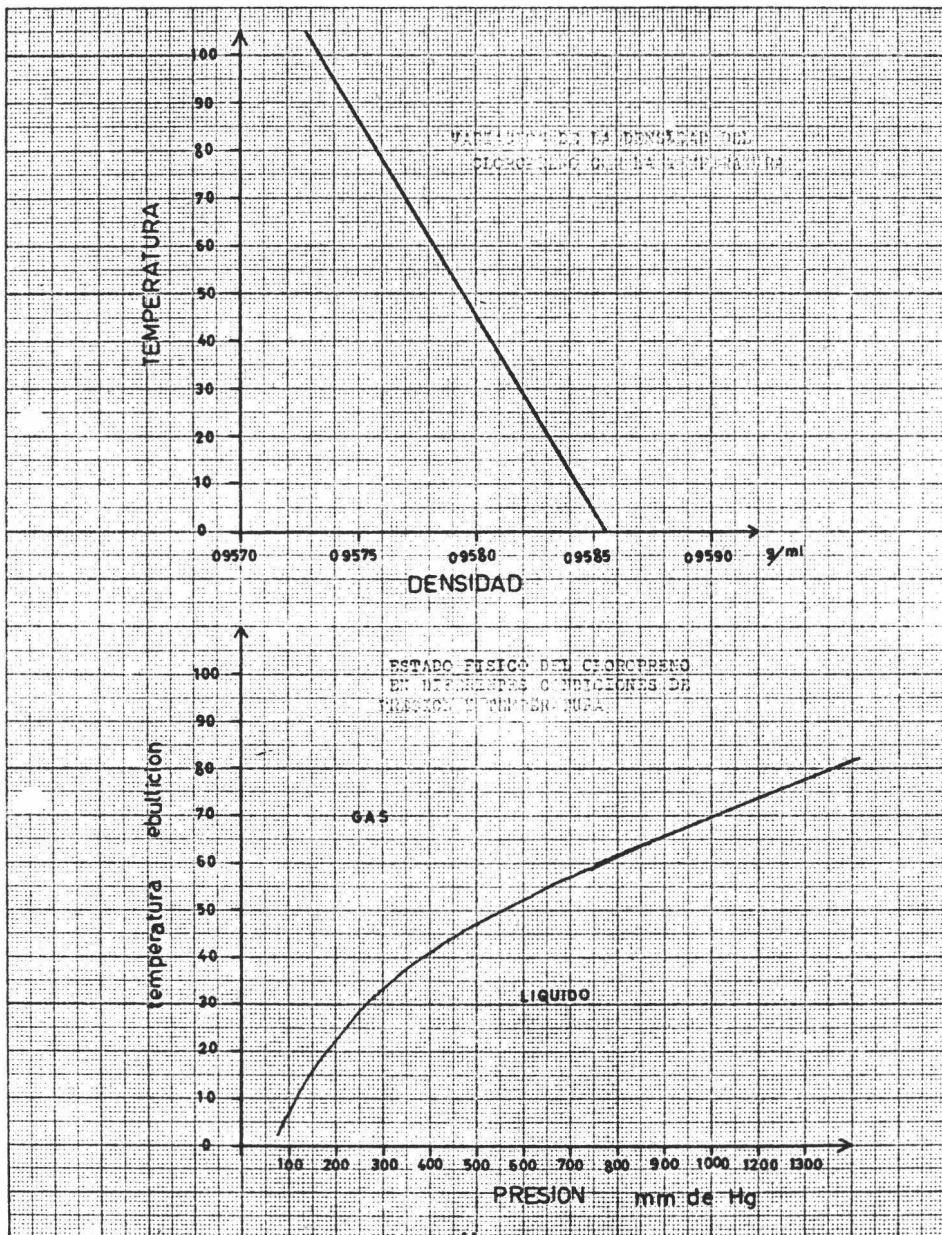
Presión de vapor (T = K) mm. Hg; $\log P = \frac{-1545.3}{T} + 7.527$	
Temperatura crítica, °C.	261.7
Punto de ignición, °C.	-20
Calor latente de vaporización cal/g	
0 °C	79.5
60 °C	72.3
Calor específico, Cal/g °C	
Líquido, 0 °C	0.297
Líquido, 20 °C	0.314
Gas, 0 °C	0.187
Gas, 100 °C	0.248
Conductividad térmica (t = temperatura) gas cal/seg cm ² C/cm	$2.41 \times 10^{-5} + 0.016 \times 10^{-5} t$
Coefficiente promedio de expansión volumétrica	
20-61 °C	0.001235
Viscosidad, 25 °C, cp	0.394
Momento dipolar (en benceno) esu	1.42×10^{-18}
Constante dieléctrica, 27 °C	4.9
Potencial de ionización, V	8.79
Distancia intramolecular (planar), A	
r _{C=C}	1.36
r _{C-C}	1.46 ± 0.04
r _{C-Cl}	1.70 ± 0.02

VARIACION DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA CON LA TEMPERATURA

$$K = 2.41 \times 10^{-5} + 0.016 \times 10^{-5} t$$

Cloropreno Gaseoso





Ángulos intramolecular (planar) (trigonométrico)

c_1c_2Cl	122
$c_1c_2c_3$	122
$c_2c_3c_4$	127 + 3

2 B.- PROPIEDADES QUIMICAS

La gran reactividad del cloropreno es debida a la activación de la doble ligadura por el átomo de cloro. Por eso es que el cloropreno polimeriza espontáneamente formando los dímeros cíclicos de estabilidad prolongada en presencia de inhibidores de polimerización.

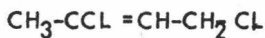
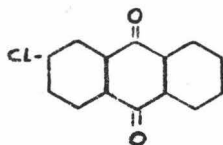
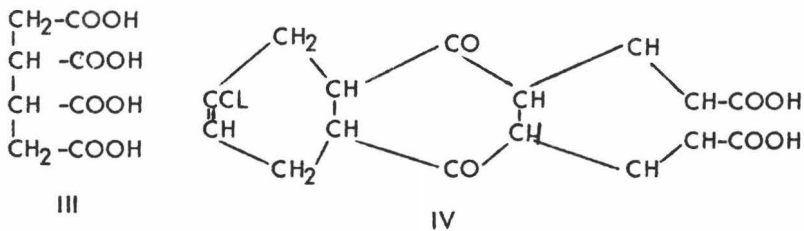
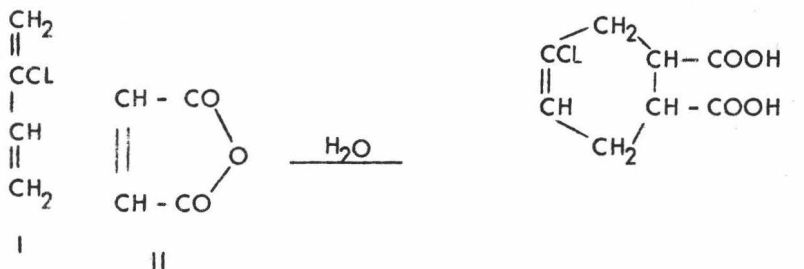
Varios compuestos orgánicos e inorgánicos se adicionan a la doble ligadura generalmente en la posición 1,4 pero hay excepción a esta regla. La reacción ocurre por mecanismo homopolar o heteropolar, el átomo de cloro está fuertemente ligado, y por esto es muy reactivo, similar al átomo de cloro del cloruro de vinilo, el cloropreno no reacciona con el reactivo de Grignard en condiciones de reflujo con concentraciones alcohólicas de hidróxido de sodio, nitrato de plata, o piridina, solamente se encuentran trazas de cloro.

Estructura del Cloropreno

La estructura del cloropreno como 2 cloro 1, 3 butadieno fué establecida por su composición analítica y por las siguientes reacciones.

El cloropreno reacciona rápidamente con anhídrido maléico, después se hace una hidrólisis y nos da un producto cristalino al cual se le asigna la estructura cloro 4 tetrahidro 1, 2, 3, 6, ácido ftálico.

El átomo de cloro de éste producto está en concordancia con su estructura, es muy resistente a la acción de alcalis concentrados hirviendo, se oxida con ácido nítrico hirviendo, cristaliza un compuesto idéntico en punto de fusión y composición al ácido conocido como butano $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ tetracarboxílico (111).



En vista de los estudios de Diels Alder resulta decisivamente demostrada la presencia en cloropreno de un par de ligaduras dobles, y la posición del átomo de cloro.

REACCIONES CON OXIGENO, AZUFRE, DIOXIDO DE AZUFRE Y OXIDO NITRICO

El cloropreno se combina facilmente con el oxígeno a bajas temperaturas, para formar un peróxido polimérico con la siguiente estructura $-CH_2C(Cl) = CHCH_2O-$. Esta reacción de auto-oxidación es catalizada por la luz, peróxidos y ácido clorhídrico, e inhibido por antioxidantes tales como el fenil 2 naftilamina, piragalol, fenotiazina e hidroquinona. En ausencia de luz prácticamente no existe la auto-oxidación abajo de $0^\circ C$ el peróxido de cloropreno puede ser descompuesto, y cataliza la polimerización "espontánea" del cloropreno.

En rigurosa ausencia de aire no ocurre la polimerización "espontánea" del cloropreno.

El cloropreno reacciona con azufre en fase de vapor a $445^\circ C$ para dar 3 cloro tiofeno, el cloropreno también reacciona con dióxido de azufre para dar cloropren-sulfona, por ejemplo: 3 cloro 2,5 dihidrotiofeno 1,1 dióxido, reacciona con el óxido nítrico para formar dos compuestos de adición isomérica, 2 cloro 1,4 dinitro 2 buteno y 3 cloro 1,2 dinitro 3 buteno, los cuáles son usados como inhibidores de polimerización especialmente contra la polimerización granulada (palomitas de maíz).

REACCIONES CON HALOGENOS, HALUROS DE HIDROGENO, ACIDO, HIPHALOGENOS Y ESTERES

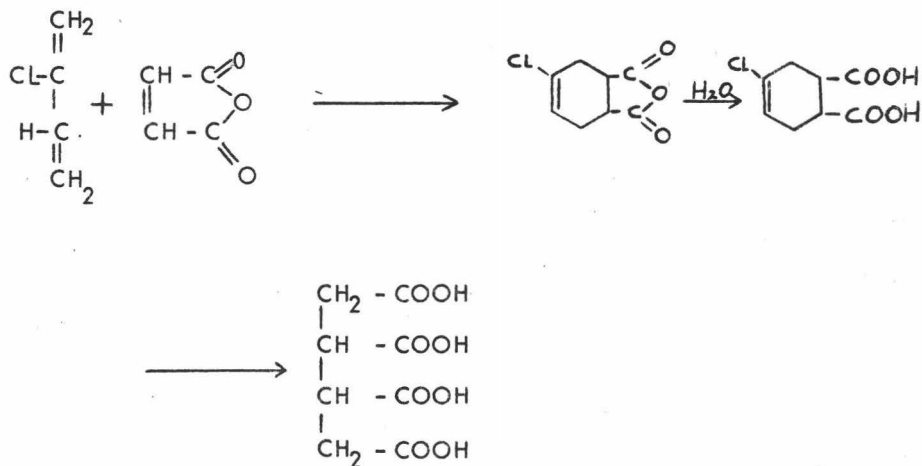
La cloración de cloropreno en solución de cloroformo a -10°C da 80% de -- un producto adicional 1,4 1,2,4 tricoloro 2 buteno y una pequeña cantidad de 3,4 de producto adicional, 2,3,4 tricoloro 1 buteno. La bromación exclusivamente bajo éstas - circunstancias, da productos de adición 1,4 dibromo 2 cloro 2 buteno.

El yodo monoclorado nos presenta un trihaluro 3,4 adicional que actúa en - realidad de deshidrogenador con hidróxido de potasio alcohólico y se forma 2,3 dicloro - 1,3 butadieno. La adición de ácido clorhídrico concentrado al cloropreno en presencia de cloruro de cobre y cloruro de amonio da 1,3 dicloro 2 buteno por adición 1,4 y simi- larmente ácido bromhídrico en ácido acético adicionado al cloropreno a menos 5°C da 1 bromo, 3 cloro 2 buteno. El ácido hipocloroso y sus esteres se adiciona predominantemen- te en 1,4. La predominancia de productos de adición 3,4 observada cuando se adicio- na al cloropreno hipobromuro y 1 bromo 3 cloro 3 buten 2 ol, sobre bromación da 1,3,4, tribromo 3 cloro 2 butanol el cual al ser tratado con hidróxido de potasio a 130°C da clo- ropreno oxidado en la posición alfa.

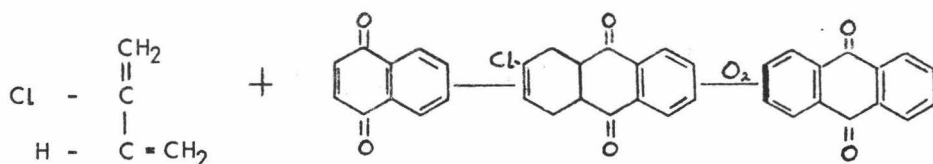
ADICIONES DIELS ALDER Y DIMERIZACION

En contraste a la gran tendencia a polimerizar, la reactividad del cloropreno en reacciones Diels Alder es considerablemente menor que la del isopreno y butadie- no. El cloropreno reacciona con anhídrido maléico y con 1,4 naftoquinina que sirve para su identificación. Es por eso, que al calentar el cloropreno con anhídrido maléico a - 50°C y subsecuente hidrólisis con agua hirviendo se obtiene un 77% de 4 cloro 4 ciclo- hexeno, 1,2 ácido dicarboxílico (punto de ebullición $173-175^{\circ}\text{C}$) una posterior oxida-

ción con ácido nítrico al 70% caliente da butano 1,2,3,4, ácido tetracarboxílico con un punto de ebullición 192°C.



Es similar la reacción de cloropreno con 1,4 naftoquinona en benceno hirviendo para dar 2 cloro 1,4 4a, 9a, tetrahidro 9, 10 antraquinona, la cual con oxidación en presencia de aire de hidróxido de sodio alcoholizado nos da 2 cloro antraquinona.

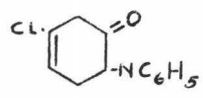
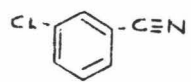
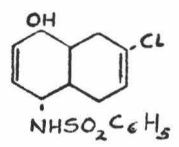
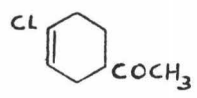
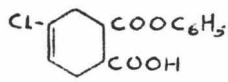


El cloropreno reacciona con el ácido acrílico a 150°C para dar un 83% de una mezcla para y meta de adición en razón 9.3:1.4 y 3 cloro 3 ciclohexeno 1 ácido carboxílico. Los mismos ácidos se obtienen cuando el cloropreno es condensado con metil o etil acrilato, cloruro de acrílo, acrilamida, después, de la hidrólisis con aroléina sufre una oxidación.

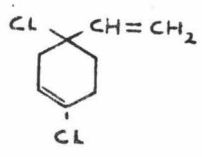
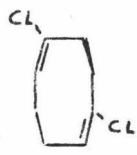
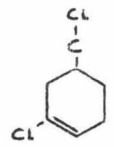
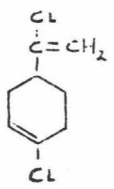
El grupo metilo en el correspondiente ácido metacrílico derivado, reduce la adición en un tercio, y requiere de un incremento de temperatura de 40 a 60°C es por eso que ácido metacrílico a 140 ó 150°C se obtiene solamente 30, 7% de 4 y 3 cloro 1 metil 3 ciclohexeno 1 ácido carboxílico.

El cloropreno reacciona con el ácido propiónico (HCCC-OOH) a 115 y 120°C para formar ácido 4 cloro 2,5 di-hidrobenzoico, el cual con oxidación con ácido nítrico diluido nos da el ácido p-cloro benzoico. Hay reacciones similares que se llevan a cabo con monofenilester del ácido fumárico con cetonas tales como metil vinil cetona, y quinona imida tales como p-quinona mono bencen sulfon imida cianógeno, compuestos nitrosos, como nitroso, benceno y otros difeniles.

Solamente se conoce una de las dos posición posibles del átomo de cloro. En todas las reacciones de Diels Alders de cloropreno una pequeña cantidad de inhibidor de polimerización se usa, ejemplo: hidroquinona, pirogalol, o ácido pícrico.



Las reacciones de Diels Alders de cloropreno con estireno en solución de ben
 ceno a 150°C y en presencia de hidroquinona como inhibidor nos da un 20% de una mezcl
 a de 4 y 3 -fenil 1 cloro ciclohexenos, bajo condiciones similares el cloropreno tambi
 én nos da un codímero con butadieno (C₈H₁₁Cl). En presencia de inhibidores de radica
 les libres el cloropreno dimeriza solo para producir terpenos de olor característico llam
 ado "policloropreno" el cual encontramos consistente de la siguiente mezcla de vinil -
 ciclohexeno y compuestos ciclo octadieno.

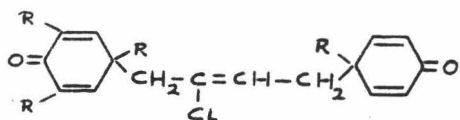


El dímero octadieno tiene predominantemente una configuración de bote, con configuración cis-cis de las dobles ligaduras como resultado de la dimerización cabeza - con cabeza.

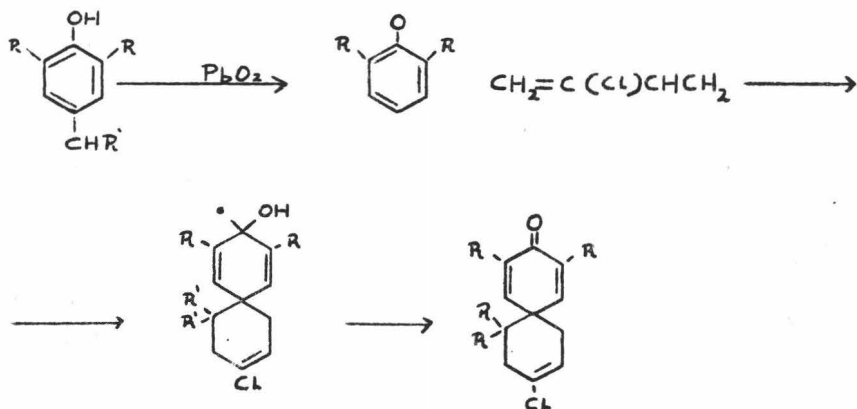
La reacción de dimerización generalmente se conduce a temperaturas 15-80°C sobre un período de tiempo largo, un incremento en la temperatura de reacción acelera - la dimerización de radicales libres por eso al elevar la temperatura de polimerización el olor de los terpenos del dímero es discernible .

REACCIONES DE RADICALES LIBRES

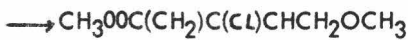
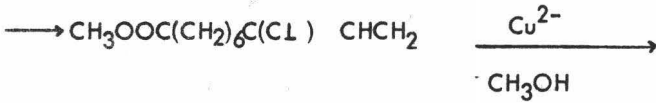
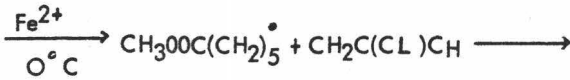
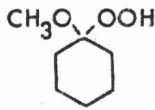
El ataque de radicales libres empieza en el átomo de carbón terminal, preferentemente el átomo de carbón 2. La adición de radicales hidroxil al cloropreno es alrededor de 50% más rápido que el estireno y alrededor de 15 veces más bajo que el acrilonitrilo. La adición de radicales metilo al cloropreno en solución de isoctano es 7540 veces más rápido que los hidrógenos abstraídos del isoctano, esta adición se compara, 2000 veces para butadieno e isopreno. La adición de mercaptanos tales como etanotiol y benzenotiol, nos da las adiciones 1,4 y 4,1 $RSCH_2CCC1=CHCH_3$ y $RSCH_2CH=C(Cl)CH_3$ en razones que varían de 75 a 25 y de 95 a 5, la formación es predominantemente con alifáticos y después con mercaptanos alifáticos, el factor decisivo es la estabilidad de los radicales libres intermedios alifáticos. La oxidación con óxido de plomo al 2,4,6 triterbutyl fenol nos produce radicales libres estables, que adicionándolos al cloropreno nos da un 79% en proporción de 2:1.



Si empleamos radicales menos estables que los átomos de hidrógeno sobre car**bon** alfa como por ejemplo, el 2,6 diterbutil 4, metil fenol de proporción 1:1 obtenemos lo siguiente:



Si hacemos una adición de radicales libres 5 (metoxicarbonil) pentil al clopropeno en presencia de metanol y sulfato cúprico nos da el metil 3 cloro 1 metoxi 2 decenoato en un 20%.



OTRAS REACCIONES QUIMICAS

En presencia de catalizador Friedel Crafts tales como el cloruro férrico, cloruro de aluminio, cloruro estanoso, o cloruro de zinc, el cloropreno nos da principalmente productos de adición 1,4, tales como el 1,3 dicloro 2 buteno 2 cloro 3 penteno y alfa cloro metil eter. Las reacciones precedentes de mecanismos por pasos catiónicos y con exceso de aditivo forman principalmente polímero de bajo peso molecular.

La reacción del cloropreno con el tetrafluoruro de etileno en agua a 100°C nos produce 2 isómeros de cloro vinil tetrafluorociclo butano. La reacción del cloropreno con metil dicloro silano nos da productos alfa y beta butadienil trialquilsilanos, que con tratamientos de alquil Grignards y dicloro fenil fosfina. Obtenemos un producto de 5 anillos el cual hidrolizamos a óxido cíclico de fosfina que tiene una actividad insecticida.

ISOMEROS Y HOMOLOGOS

Existen tres estructuras isómeras con la fórmula C_4H_5Cl nominalmente 2 cloro 1,3 butadieno (cloropreno); 4 cloro 1,2 butadieno (isopreno), un producto intermedio en la producción de cloropreno; y 2 estereoisómeros de 1 cloro 1,3 butadieno (alfa cloropreno) un subproducto en la fabricación de cloropreno.

Isocloropreno. (4 cloro 1,2 butadieno) $CH_2=C=CHCH_2Cl$ (punto de ebullición 87.7-88.1 C; $N_D = 1.4775$; $d_4 = 0.9891$). Es el producto de adición 1,4 de ácido clorhídrico al monovinil acetileno y podemos separarlo como producto principal en ausencia de catalizador de isomerización tales como las sales de cobre. Cuando 50 gr. de monovinil acetileno, 175 c.c. de ácido clorhídrico concentrado y 25 gr. de cloruro de calcio, los ponemos a reaccionar durante 4 hrs. Obtenemos un 30% de rendimiento de isocloropreno. Este compuesto tiene un grupo alílico, es por eso que es muy reactivo el átomo de cloro.

El isocloropreno reacciona rápidamente con nitrato de plata para darnos cloruro de plata, con el ioduro de sodio nos da 4 hidróxi 1,2 butadieno, con reactivos de Grignard obtenemos productos normal y "anormal". Del bromuro de fenil magnesio resulta el 4 fenil 1,2 butadieno y 2 fenil 1,3 butadieno. Con el ioduro de metil magnesio nos da el isopreno y con cloruro de bencil magnesio 4 bencil 1,2 butadieno. Esta formación con cianuro de sodio da 1 ciano 1,3 butadieno, por rearrreglo de una de las dobles ligaduras el isocloropreno reacciona también con acetato de sodio, para darnos el correspondiente acetato, con aminas para formar 4 amino 1,2 butadieno, con el sulfuro de hidrógeno en solución alcohólica de hidróxido de potasio se obtiene el butadienil mercaptano ($CH_2=C=CHCH_2CH_2COCH_3$). El isocloropreno no forma compuestos de adición

Diels Alders. Con el ácido sulfúrico a 5°C. nos da una reacción de productos de hidratación 4 cloro 2 butanona. En presencia de catalizadores como cloruro cuproso lo isomerizamos a cloropreno, pero la reacción reversible no ocurre.

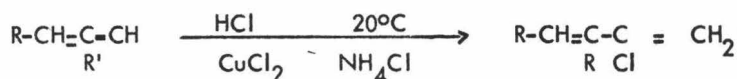
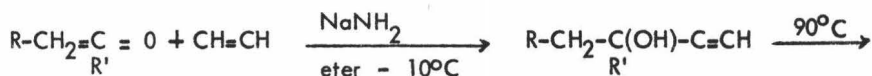
Alfa cloropreno. (1 cloro 1,3 butadieno) $\text{ClCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ (punto de ebullición 66-67°C, $n_D=1.4712$; $d_4=0.9537$ para mezclas que contengan 10% de isomero trans). Lo preparamos por calentamiento de 1,4 dicloro 2 buteno con polvo de hidróxido de potasio a 90°C.

El átomo de cloro en alfa cloropreno está fuertemente enlazado, es por eso que no es reactivo. La reacción Diels Alders ocurre solamente con el isomero trans. El calentamiento con yoduro a 100°C en solución causa la isomerización de 80% de los cis a la forma trans. El alfa cloropreno polimeriza espontáneamente en presencia de catalizador, similar al cloropreno. La reacción con yoduro y óxido mercúrico en metanol nos da 1 cloro 4 iodo 3 metoxi 1, buteno por adición 3,4.

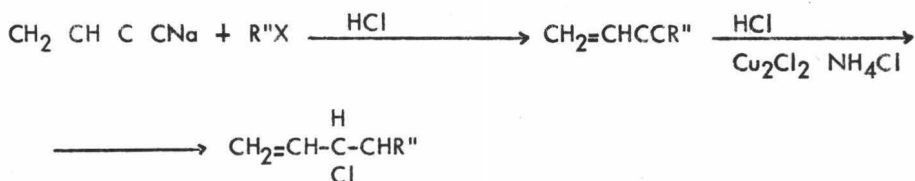
HOMOLOGOS. Tipo $\text{RCH}=\text{R}'\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2$. El acetileno puede reaccionar con aldehidos y cetonas para darnos alcoholes acetilénicos los cuales pueden ser deshidratados a homologos de monovinil acetileno que más tarde pueden ser convertidos a los correspondientes homologos del cloropreno con ácido clorhídrico concentrado conteniendo cloruro cuproso y cloruro de amonio, con acetaldehido los productos son monovinil acetileno y cloropreno con acetona 2 cloro 3 metil 1,3 butadieno $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2$.

Los compuestos producidos en la reacción de Diels Alders en general por polimerización son bajos. Los polímeros son hules pero inferiores en calidad al policloro-

preno.



Tipo $\text{CH}_2\text{CHC(Cl)=CHR''}$. El vinil acetiluro de sodio reacciona con sulfatos o haluros de alquilo en amoniaco líquido para dar alfa sustitutos vinil acetilenos los cuales pueden ser convertidos a alfa cloroprenos con ácido clorhídrico conteniendo cloruro cuproso y cloruro de amonio. Estos compuestos entran en reacción Diels Alders y polimeriza más lentamente que el cloropreno para dar polímeros semejantes al hules los cuales son de inferior calidad comparados con el policloropreno.



Haloprenos. (2 halógeno 1,3 butadienos). Todos los haloprenos se polimerizan en forma de masa, pero ninguno excepto el policloropreno tiene uso comercial.

Fluoropreno. $\text{CH}_2\text{C(F)CH=CH}_2$ (punto de ebullición 11.5 a 12°C -- $d_4=0.843$; $n_D=1.4$). Se prepara con alrededor de 65% de eficiencia por el paso de monovinil acetileno, ácido fluorhídrico y nitrógeno a 50°C bajo condiciones anhidras sobre catalizador de fluoruro de calcio y nitrato mercurioso.

Bromopreno. $\text{CH}_2\text{C}(\text{Br})\text{CH}=\text{CH}_2$ (punto de ebullición de 42-43 a 165 mm.Hg; $d_4=1.397$; $n_D=1.4988$). Se prepara a partir de monovinil acetileno y ácido bromhídrico concentrado en presencia de bromuro de cobalto.

Iodopreno. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{I})\text{CH}=\text{CH}_2$ (punto de ebullición 111-113 $d_4=1.7278$; $n_D=1.5616$). Se prepara por tratamiento de isocloropreno (r cloro 1,2 butadieno) con ioduro de sodio donde 4 iodo 1,2 butadieno se obtiene, el cuál es regresado y convertido a iodopreno por tratamiento con ácido clorhídrico conteniendo cloruro cuproso.

2 C.- MÉTODOS DE PREPARACION.

Se han desarrollado una serie de caminos para obtener cloropreno desde el descubrimiento inicial de Carothers y Collins. Estos caminos incluyen dimerización de molécula C_2 y conversión de varias moléculas C_4 a la estructura clorobutadieno por una serie de reacciones de cloración y de hidroclicación.

CLOROPRENO A PARTIR DE ACETILENO

El monómero de neopreno tipo caucho sintético, se obtiene de acetileno y ácido clorhídrico. Dos reacciones tienen lugar en la producción comercial, síntesis del monovinil acetileno seguido por la adición del ácido hasta cloropreno.



La dimerización del acetileno a monovinil acetileno se cataliza con una solución acuosa de cloruro cuproso y cloruro de amonio y se lleva a un pH alrededor de 6. Un sistema de catalisis similar al que se usa en la síntesis del acrílo-nitrilo en la que la reacción es: $C_2H_2 + HCN \longrightarrow CH_2CHCN$

Esta reacción se lleva a cabo en presencia de un líquido catalizador, el compuesto activo es cloruro cuproso, el cuál se disuelve en agua. Sin embargo, la solubilidad de ésta sal es baja y puede aumentarse con cloruro de amonio ó algún cloruro metálico alcalino.

Típicamente un litro de solución catalítica fresca para esa reacción contiene 650 gr. de cloruro cuproso, 350 gr. de cloruro de amonio, 560 ml. de agua y 20 ml. de ácido clorhídrico.

La temperatura de operación en el convertidor es de 80° a 90°C. La presión es de 1.045 Kg/cm² más o menos. Es muy importante la razón molar de los reactivos, la óptima encontrada está en el rango de 8 a 10 moles de acetileno por moles de ácido clorhídrico. Se espera la casi completa conversión de ácido cianhídrico y la concentración de éste ácido en el reactor al obtenerse el producto; sirviendo ésto como criterio para el control de la operación y volviendo a la dimerización del acetileno, la reacción formada se acompaña además del producto principal de otros productos de los que el divinil acetileno es el más importante.

La fórmula del catalizador y las condiciones de operación están enfocadas a la reducción al mínimo de lo inconveniente de éstas reacciones.

La conversión se hace entre 50 y 100°C de las consideraciones anteriores, -

es preferible una alta temperatura aunque la desventaja de altas temperaturas es la tendencia hacia la formación de divinil acetileno y otros polímeros del acetileno.

Este efecto adverso de altas temperaturas, que ofrece el monovinil acetileno no tiene lugar, siempre que el catalizador mantenga 2 moles de cloruro de amonio por mol de cloruro cuproso. La siguiente tabulación muestra la sensibilidad de la temperatura de éste sistema de catalizador comparado con uno, en el cuál la razón del cloruro de amonio al cloruro cuproso es:

	Temperatura	Conversión	Razón
	C	MVA	MVA:DVA
Sistema de catalizador I	60	7.6	12.0
	65	12.9	10.0
	75	14.5	8.8
Sistema de catalizador II	60	7.2	14.4
	65	12.8	14.0
	75	14.2	14.3

Mono y divinil acetileno.

El divinil acetileno incluye todos los productos además del monovinil acetileno.

Estos datos nos muestran, que el sistema de catalizador II es capaz claramente de dar mejores resultados que el sistema I.

La baja actividad del sistema II no es de mucha importancia. En virtud -
de estos datos, Carter recomendó un catalizador consistente de:

36 a 38% de cloruro cuproso

19 a 21% de cloruro de amonio

0.6% de agua, ácido clorhídrico

Siendo el resto agua.

Esta composición, es saturada aproximadamente a 65°C y el catalizador -
es recomendable para usarse entre 65 y 75°C.

La formación de otros productos se debe a la polimerización del monovinil
acetileno. Por lo tanto es esencial que el producto deseado no se le permita una alta -
concentración en el reactor. Para llevar a cabo éste objetivo es necesario operar con
baja conversión por paso y eliminar el monovinil acetileno del gas de reciclo.

La conversión por paso no debe exceder de un 20% para lograrlo, el tiem
po de residencia en el convertidor debe mantenerse abajo de 15 segundos generalmente
entre 10 y 15.

Con este tiempo de residencia se puede aumentar el producto por unidad -
de volumen del reactor, sin menos cabo el rendimiento al operar a elevadas presiones.
En el manejo del acetileno, un límite de alrededor de 2 atmósferas, es permitido por -
condiciones de seguridad, si no han sido tomadas otras precauciones.

Más adelante damos una figura, con diagrama de flujo para la producción
de cloropreno a partir de acetileno, en él se muestra la sección del monovinil acetile-
no y se notará que la corriente gaseosa es enfriada en dos etapas, en la primera, el - -

agua y el divinil acetileno (más residuos pesados) se condensan a 0°C. La corriente de gas se lleva a un condensador secundario donde el monovinil acetileno residual se licua entre 65 y 75°C.

El condensado de baja temperatura se lleva a una columna de destilación, operada entre 18 y 25°C, el monovinil acetileno sale por la parte superior. En una variante los residuos pesados pueden ser combinados con divinil acetileno del condensador primario y llevados a una columna de separación por la parte superior, extrayendo el monovinil acetileno. Una corriente de acetileno puede servir como gas de arrastre y es recirculado al condensador de baja temperatura para recuperar el monovinil acetileno contenido.

El monovinil acetileno terminado se almacena y de ahí se pasa a la sección de hidrocloración.

La adición del ácido clorhídrico, al monovinil acetileno se lleva a cabo entre 25 y 50°C, y se cataliza con cloruro cuproso en solución.

Típicamente la solución contiene 17.5% del cloruro cuproso, de 20 a 30% de ácido clorhídrico, el resto viene siendo agua, Carothers reporta lo siguiente:

Vinil acetileno convertido por paso	Monovinil acetileno Cloropreno obtenido
58.8%	93.0%
76.8%	91.2%
79.5%	90.3%
87.4%	86.0%

El producto del reactor se condensa y se lleva a una columna de destilación; aquí el vinil acetileno sale por arriba para ser recirculado. Los fondos van a una columna donde se despojan del monovinil acetileno residual por medio de una corriente de acetileno. Este gas de arrastre se recircula en la etapa de recuperación en la unidad de producción del monovinil acetileno; el cloropreno deja el fondo de la columna y se almacena en presencia de un inhibidor.

Proceso. La torre de reacción (1) contiene el líquido catalizador: una solución clorhídrica de cloruro cuproso y cloruro de amonio, se prepara en el recipiente con agitador (2) y se calienta a 50°C antes de hacerla entrar en el ciclo por la torre. El recipiente agitador trabaja con atmósfera de nitrógeno, para desplazar a cualquier traza de aire que pudiera existir y oxidar al contacto e inactivarlo. En la torre de reacción se calienta el líquido a unos 60°C mediante un manto calefactor, en el ciclo del contacto - hay un filtro para purificar el contacto circulante.

En la torre se introduce acetileno muy puro, que se ha lavado previamente con pírogalol en una torre para liberarlo de todo resto de oxígeno. La formación del mova tiene lugar con un gran desprendimiento de calor (1210 Kcal/Mol), de manera que - después se inicia la reacción, tiene que suprimirse la calefacción por el manto de la torre de reacción y hacerlo actuar como refrigerante. Se mantiene la temperatura de la - reacción entre 60 y 70°C. El mova que se formó sale de la torre junto con acetileno no transformado y el vapor de agua y todos ellos se enfrían en un sistema refrigerante en tres etapas a 50°C, con lo que se separa el agua y los productos secundario de alto punto de ebullición, según la serie de éstos puntos (4). Seguidamente, se enfría el producto bruto en un refrigerante enérgico (5), en el que simultáneamente se introduce metanol a -

80°C, con lo que el mova se licua y pasa después a un cambiador de calor (6) en el que se somete a un calentamiento previo y se conduce luego a la columna (7), mientras que el acetileno se elimina por ebullición. El líquido del fondo de la columna contiene el mova bruto libre de acetileno, que finalmente se purifica por completo en la columna (8). Para eliminar también el acetaldehído, que le acompaña en pequeña cantidad, se lava el destilado en la torre (9) con solución de bisulfito. Como con ello pueden incorporarse fácilmente el gas trazas de dióxido de azufre, se lava con lejía de sosa, con lo que se obtiene finalmente mova muy puro.

El monovinil acetileno es un gas a la temperatura ordinaria su punto de ebullición es 4°C. Es un compuesto lábil, que se descompone con facilidad, por lo que es conveniente emplearlo a medida que se obtiene.

Para convertirlo en cloropreno también se lava el mova con pirogalol, para eliminar todo el oxígeno (12). A continuación se hace circular a través del tubo de reacción (13), también provisto de manto calefactor y refrigerador. El contacto es una solución acuosa de cloruro cuproso y cloruro amónico, que está continuamente en circulación a través del depósito de suministro (14) y se mantiene a una temperatura de 45 a 50°C. Por la parte inferior del reactor se introduce gas clorhídrico junto con el mova. El calor de reacción generado es de 500 Kcal/Mol aproximadamente, se elimina por la corriente de gases y por refrigeración exterior. En la torre de lavado (15) se separa el exceso de ácido clorhídrico mediante una lluvia de hidróxido de sodio. Después el producto bruto llega a la primera columna de destilación (16), en la que se le priva de los productos secundarios de mayor punto de ebullición. En la segunda columna (17) se recoge entre los gases el mova restante, mientras que el fondo se retira el cloropreno (22)

que, finalmente, se destila hasta conseguir una mayor pureza (23) en la columna de vacío (21). El mova que sale por la cabeza de (17) se purifica en un refrigerante energético (19) y en un evaporador (20) y retorna al ciclo del mova. A las dos columnas (16 y 17) se les añade continuamente tiodifenilo como estabilizador, para impedir una polimerización prematura del cloropreno formado (18).

ESPECIFICACIONES Y METODOS DE PRUEBA

El grado de polimerización de cloropreno es por lo menos del 48% de pureza, es claro, líquido blanco con ligero color verde. El contenido de cloro en el cloropreno se puede determinar por fusión con peróxido de sodio, con posterior titulación de ión cloro; el contenido de monovinil acetileno se puede determinar con la reacción de nitrato de plata y titulado el ácido nítrico producido; los peróxidos presentes si pueden determinar por reacción con sulfato ferroso, se titula después con cloruro de titanio.

El espectro infrarojo y especialmente la cromatografía de gases con excelentes para el análisis de cloropreno y sus impurezas. La identificación positiva del cloropreno es posible por preparación de adición de Diels Alders con anhídrido maléico o 1,4 naftoquinona.

El cloropreno contenido en el aire se puede determinar por cromatografía de gases o colorimétricamente por el color amarillo formado en la reacción con sulfato diazotice p-fenilenediamina en ácido acético glacial.

Desde que fué introducido al mercado por E.I. Dupont de Nemours en 1931, el 2 cloro 1,3 butadieno (cloropreno) se ha producido por la clásica síntesis de W.H. Carothers. Síntesis que incluye la dimerización catalítica de acetileno a vinil acetile

no, y la adición de ácido clorhídrico más tarde. Mientras que más de 300,000 ton/ - anuales del monomero cloropreno se producen en el mundo por el proceso del acetileno, éste método es altamente costoso, así como también es de alto costo la materia prima. - La mayor parte de la producción de cloropreno se utiliza en la industria hulera.

La idea de obtener cloropreno a partir de butadieno proviene de la fácil y barata halogenación del butadieno, mucho más económica que la del acetileno, a pe-- sar de que esta forma incluye la halogenación del butadieno y deshalogenación.

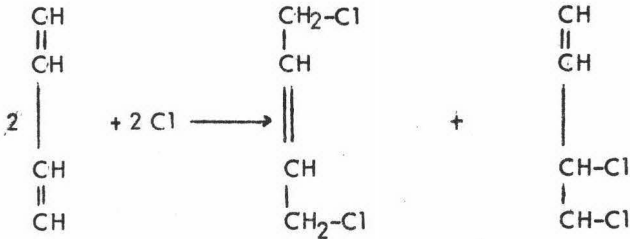
Y no fué sino hasta después de una exhaustiva investigación y desarrollo - que fué emprendido por The Distillers Co. Ltd, a mediados de 1950 que fué puesto en práctica, por ser un proceso más económico y seguro. B. P. Chemicals Ltd, adquirió todos los derechos relativos a este proceso en 1968, incluyendo la química e intereses - Distillers.

Materia Prima.- Es químicamente posible usar butadieno ó 1 y 2 butenos, ó la mezcla de todos éstos, como materia prima para este proceso. Sin embargo si se - usa butano más saturado que butadieno la producción de ácido clorhídrico como subpro- ducto harán bajar la eficiencia, y todos los factores económicos de este proceso no po- drán ser muy satisfactorios.

El butano puede ser también utilizado si es necesario, pero nuevamente - existe el problema de la producción de ácido clorhídrico, el isobuteno e isobutano pue- den estar parcialmente ausentes de la alimentación; la presencia de cloruro se adiciona a la cadena de los compuestos de 4 carbono, y nos da por resultado otras impurezas que complicarán después la purificación.

CLORACION DE BUTADIENO

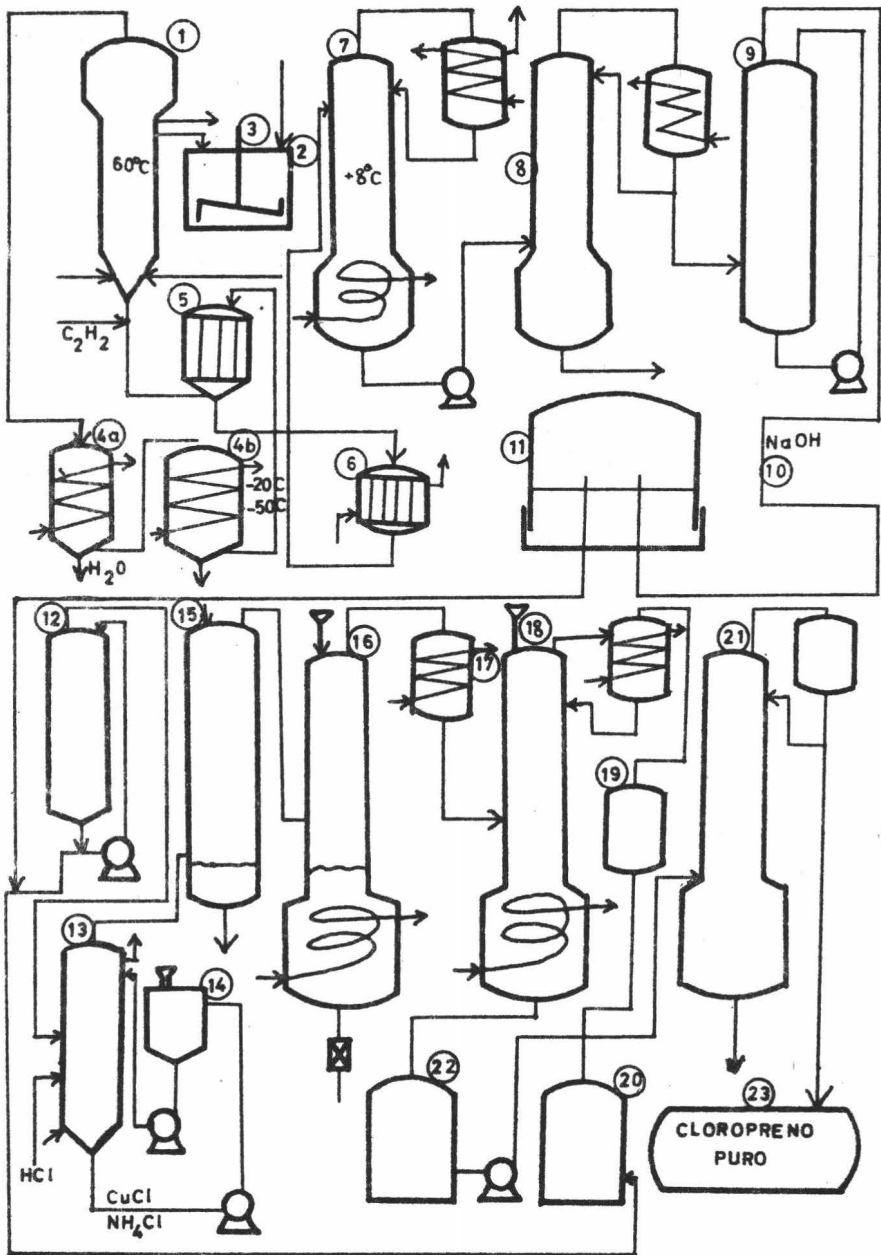
El butadieno se halogena en fase gaseosa bajo condiciones cuidadosamente reguladas, a una temperatura aproximada de 300 grados. Se obtiene una mezcla de 1,4 diclorobuteno 2 y 3, 4 diclorobuteno 1.

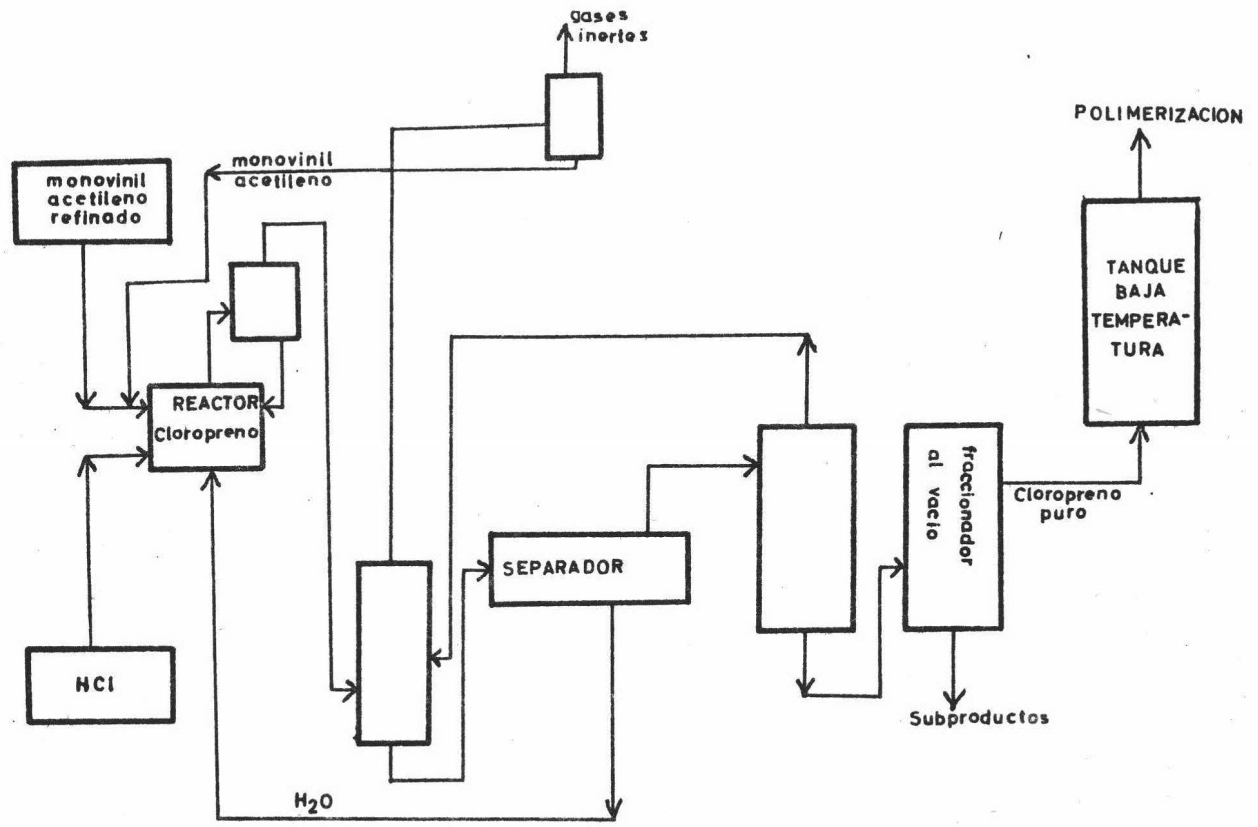


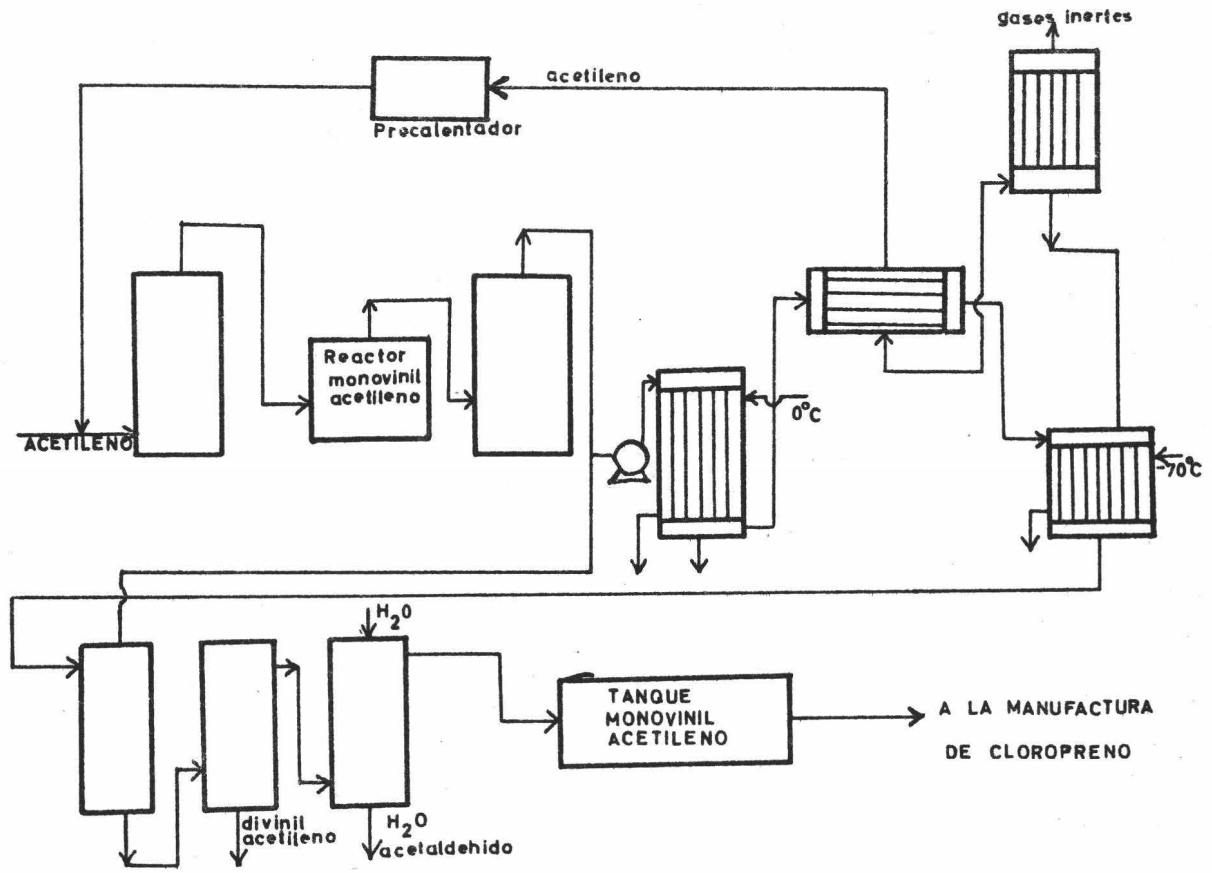
El butadieno y el cloro, deben estar secos y libres de oxígeno, se aprecia que la reacción requiere de un proceso en cadena, las reacciones principales, pueden en ciertas circunstancias acompañadas de halogenación sustitutiva, sobre halogenación y deshalogenación térmica que producen ácido clorhídrico y residuos pesados incluyendo brea y hollín.

Los factores que controlan la eficiencia del proceso son:

- 1.- Diseño del reactor
- 2.- Temperatura
- 3.- Relación molar de butadieno a cloro
- 4.- Temperatura de precalentamiento de los reactantes
- 5.- Control instrumental del flujo
- 6.- Tiempo de reacción (tiempo de residencia)







La halogenación se lleva a cabo continuamente, con mucha limpieza para tener una formación mínima de impurezas.

Los materiales de construcción para la etapa de halogenación no presenta grandes dificultades al seleccionarlos, debe prevenirse que la humedad sea excluida del sistema.

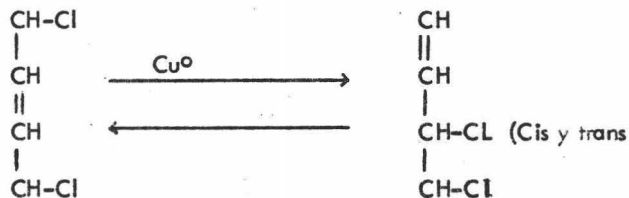
Los diclorobutenos se separan por destilación del butadieno que no ha reaccionado y también las pequeñas cantidades de ácido clorhídrico y productos halogenados.

ISOMERIZACION DE LOS CLOROBUTENOS

La mezcla de diclorobutenos de la primera etapa está constituida de tres isómeros.

- 1). 3,4 diclorobuteno 1
- 2). cis 1,4 diclorobuteno 2
- 3). trans 1,4 diclorobuteno 2

Los isómeros cis y trans 1,4 diclorobuteno 2, se convierten fácilmente (por remoción de un átomo de cloro) en 3,4 diclorobuteno 1, esto se logra por calentamiento de la mezcla y en presencia de cobre y otras sales metálicas.

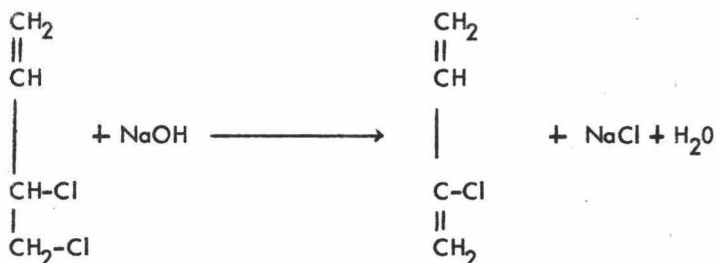


En el presente caso el 3,4 diclorobuteno 1, es el producto deseado y tiene un punto de ebullición de 123°C a una presión ordinaria mientras, que la mezcla de cis y trans del otro isómero hierve alrededor de 155°C.

Por fraccionamiento de la mezcla es posible separar el 3,4 diclorobuteno 1, por la parte superior, pequeñas cantidades de residuos pesados se eliminan, esta mezcla de diclorobuteno no es polimerizable si se expone a la catalisis tipo Friedel Crafts, y debe ejercerse cuidadoso control sobre la acumulación de impurezas, por ejemplo: productos de corrosión.

DESHALOGENACION DEL 3,4 BUTADIENO 1

El isómero purificado en la etapa de isomerización es deshalogenado continuamente por calentamiento con álcali acuoso, con lo que se remueve un átomo de cloro como cloruro de álcali.



La selección de materiales de construcción para esta etapa es crítica ya que ha de evitarse la corrosión y la polimerización.

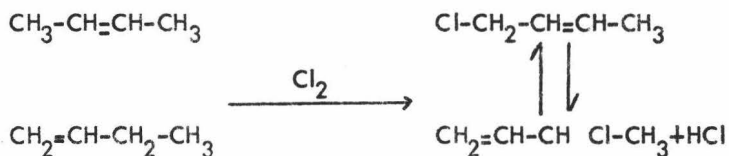
El manejo del monómero cloropreno el cuál es extremadamente propenso a la oxidación y a la polimerización, requiere atención cuidadosa en el proceso, así como también del uso de una atmósfera inerte, e inhibidores adecuados.

La experiencia sobre plantas comerciales han demostrado que si estas condiciones se siguen no habrá problemas con polimerizaciones no deseadas.

CONDICIONES DE LA MEZCLA

En ciertas circunstancias donde una mezcla de vapor (esencialmente libre de isobuteno e isobutano) disponible, y ácido clorhídrico pueden ser usados, es una variante del proceso que puede ser económico. La determinación de las condiciones óptimas llevaron mucho tiempo de ser probadas en plantas piloto y por un tiempo no pudo ser llevado el proceso a una escala comercial por no establecerse las condiciones óptimas de operación y diseño. Este proceso se basa en las siguientes condiciones:

1.- Controlada la halogenación en fase de vapor de butenos a 400°C da como resultado una buena proporción de 1 clorobuteno 2 y 3 clorobuteno 1 como una mezcla en equilibrio.



2.- La reacción anterior se lleva a cabo en paralelo si existen butadienos presentes. La presencia de ácido clorhídrico no tiene un apreciable efecto sobre la reacción y se pueden hacer las condiciones más controlables.

3.- Los monoclorobutenos de la reacción anterior pueden ser térmicamente deshalogenados en un reactor tubular a 600°C para darnos butadieno y ácido clorhídrico los butadienos así formados se pueden recircular al halogenador en la primera etapa.

Cualquier n-butano presente en la alimentación también puede ser eventualmente convertido pasando de halogenación, dehidrohalogenación a diclorobutenos.

Por interposición de separación en un ciclo de halogenación dehidrohalogenación, una mezcla de productos de dicloro butenos pueden ser disponibles por isomerización y después de hidrohalogenados a cloropreno (como en el proceso con base de butadieno).

ESPECIFICACIONES DEL CLOROPRENO

En general el proceso basado en el butadieno produce pocas impurezas, como compuestos acetilénicos y además se obtiene un monómero de cloropreno de muy alta pureza.

La especificación típica para producir una gama de hules es:

2, clorobutadieno	98.5 % mínimo
1, clorobutadieno	1.0 % máximo
aldehidos (como CH_3CHO)	0.2 % máximo
dímeros	0.01 % máximo
3,4, diclorobuteno 1	0.01 % máximo
peróxidos	1.0 ppm
etonas, polímero y vinilacetileno	no detectables.

El cloropreno es un líquido tóxico inflamable, volátil y es particularmente susceptible como ya se mencionó a la oxidación y a la polimerización, su almacenaje es por lo tanto una materia de cuidado escrupuloso.

La peroxidación tendrá lugar en el monómero es expuesto a bajas concentraciones de oxígeno, la estabilidad de los peróxidos formados pueden acelerar la polimerización, la polimerización es exotérmica y resulta de la formación de polímeros ahulados y también puede resultar por la formación de un polímero en forma de "palomitas"; este polímero es particularmente defectuoso, desde que se forma en la fase de va por absorbe el monómero del líquido o vapor, y continúa la polimerización con un considerable incremento en el volumen para dar "masas", las cuales han llegado a romper tambores, tanques de almacenamiento y destileras.

Es por eso que el cloropreno se almacena en una atmósfera inerte a baja presión en presencia de una concentración adecuada de inhibidores especiales. El monómero que se almacena puede ser regularmente chequeado por la concentración de inhibidor y la evidencia de polimerización.

Este proceso fué investigado en laboratorios, semitécnicamente y en plantas piloto en 1954. La primera planta comercial para la fabricación de cloropreno es por butadieno y cloro fué construída por Distugil S.A. (ahora pertenece 50% para B. P. 25% para Plastugil, 15% Rhone y 10% a E.R.A.P) a mediados de 1966 cerca de Grenoble Francia.

Esta planta tiene ahora una capacidad de 20,000 toneladas anuales y casi en su totalidad Distugil la utiliza para producir su variedad de hules de Cloropreno.

CLOROPRENO A PARTIR DE BUTANOS Y BUTENOS

La cloración de butano, 1 buteno y 2 buteno, se puede regular para dar 1, 2, 3 y 2, 2, 3 triclorobutanos los cuales se pueden dehidroclorar para dar cloropreno o

sus precursores. La pirólisis sin catalizador de 2,2,3 triclorobutano a 450-650°C da cloropreno, en 65% y en alto grado en presencia de cobre, pero 1,2,3 triclorobutano dá una mezcla de cloropreno y alfa cloropreno; 1,2,3 triclorobutano se puede calentar alrededor de 150-220°C en presencia de ciertos catalizadores tales como termina hidro cloruros (tributil amina hidrocloruro) donde 1,2 dicloro 2 buteno, 2,3 dicloro 1 buteno, se forman como productos principales.

La formación se isomeriza más tarde por reflujo en presencia de cobre y cloruro cuproso y la subsecuente pirólisis de 2,3 dicloro 1 buteno a 500-530°C da cloropreno en buenas proporciones alternativamente el 2,3 dicloro 1 buteno se puede convertir a cloropreno en fase líquida por calentamiento a 200°C en nitrobenzeno o tricresil fosfato, como solvente y cloruro cúprico o cloruro de zinc como catalizador, también 2 cloro 2 buteno se puede convertir a cloropreno.

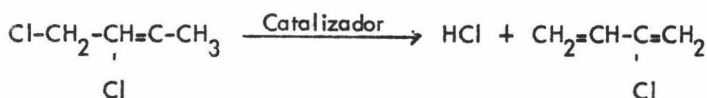
El 2,3 diclorobuteno y 1,2 dicloro 2 buteno por cloración a 500°C y en presencia o ausencia de catalizador como el carbón activo, cloruro férrico o cloruro estanco nos da también cloropreno.

Dependiendo de la temperatura de cloración del 2 cloro 2 buteno, se obtiene en varias proporciones, el 2, 2,3 triclorobutano, 2,3 dicloro 1 buteno, y 1,2 dicloro 2 buteno. Es de hacer notar que cualquier diclorobuteno teniendo un átomo de cloro en la posición del átomo de carbono alílico, o uno tal como 3,3 dicloro 1 buteno se puede isomerizar por cada compuesto, que puede ser convertido a cloropreno.

La pirólisis de 2,3 y 2,2 diclorobutanos a 540-480°C en presencia de ácido clorhídrico y aire con cloruro de magnesio fundido como catalizador, nos ha dado

como resultado un 70% de cloropreno.

Cloropreno a partir de 1,3 dicloro 2 buteno.- La dehidrohalogenación - de 1,3 dicloro 2 buteno a cloropreno, es interesante porque es uno de los principales - productos (1-10%) en la manufactura de cloropreno a partir de monovinil acetileno, la dehidrohalogenación se puede hacer a 180-190°C con hidróxido de potasio, con cloruro de bario y cloruro cuproso en piedra pómez o alternativamente con virutas de cobre, vapor y cloruro de calcio a 350-400°C, otro proceso utiliza la pirólisis a 200°C con cloruro cuproso como catalizador y tricresil fosfato como solvente, trazas de óxido nítrico en vapor de nitrógeno se usa para prevenir la polimerización.



OTROS METODOS QUIMICOS PARA OBTENER CLOROPRENO

El monovinil acetileno ("Dilute") conteniendo gran cantidad de hidrógeno se convierte a cloropreno por la adición normal en fase líquida de ácido clorhídrico o por la adición en fase de vapor de ácido clorhídrico sobre un catalizador sólido que contenga cloruro mercurioso o plomo sobre carbón activo. La conversión directa de acetileno en cloropreno usando un líquido de cloruro cuproso y cloruro de amonio con una concentración de ácido clorhídrico de 6 a 15%, da un cloropreno pobre o de baja proporción. La reacción en fase de vapor de acetileno con ácido clorhídrico a 200°C sobre cloruro cuproso sólido y carbón activado da cloropreno en cantidad de 80-90%.

El cloropreno también se prepara por la reacción del acetileno en cloruro -

de vinilo y con catalizador acuoso de cloruro cúprico a 88°C , en fase de vapor una pirólisis de cloruro de vinilo a 600°C . La síntesis de cloropreno por clorometilación de cloruro de alilo ha resultado satisfactoria el cloropreno puro se puede sintetizar a partir de butadieno impuro del formado de sulfona, clorando, recristalizando, y descomponiendo el 3,4 dicloruro de butadien sulfona.

También por calentamiento o por calentamiento en presencia de catalizador como trietanolamina. La síntesis de cloropreno por degradación tipo Hoffman da compuestos terciarios y cuaternarios de amonio, conteniendo el 3 cloro 2 (63) butenil.

Cloropreno a partir de diclorobuteno usando una resina aniónica. El 3,4 - dicloro 1 buteno o una mezcla de éste con 1,4 diclorobuteno se deshalogena por una resina tipo OH (Amberlite IRA) en presencia de dioxano o etanol para dar cloropreno de alta pureza. Es por eso, que se mezcla la resina con el 3,4 dicloro 1 buteno en razón de un equivalente de resina a 2 equivalentes de diclorobuteno, el dioxano se agrega a razón de 5 volúmenes por 2 volúmenes de 3,4 diclorobuteno, y la mezcla se agita por 5 horas a 45°C para dar un 12.4% de conversión de diclorobuteno a cloropreno de 100% de pureza, que se puede determinar por cromatografía de gas. A razón de 4:1 de resina y diclorobuteno y 12:1 dioxano y diclorobuteno da 83.3% conversión de diclorobuteno a 99.9% de cloropreno, mientras 4:1 de resina diclorobuteno y 12:1 etanol-diclorobuteno da 100% conversión de diclorobuteno a 100% cloropreno. En una comparación la deshalogenación de dicloro buteno con solución acuosa de sosa al 10% a 70°C da 73.5% conversión de diclorobuteno para formar 95.5% de cloropreno 3.2% de 1 cloro 1,3 butadieno y 1.3% de polímero.

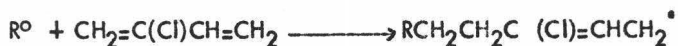
Petro-Tex Chemical Corp. preparó clorobutadieno por tratamiento en cloruro

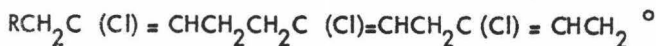
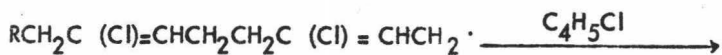
ruro de alkilo en fase de vapor con oxígeno en presencia de un sistema catalizador con-
 teniendo Fe, V, Mo, o Ce, y Li, Na, Mg, K, Ca, Sr, o Ba. Por eso un 3.86; 15.4; -
 1 de 0-N-2-3 diclorobutano se introdujo a 500°C a un reactor conteniendo 87% - -
 Fe_2O_3 y 3% LiOH sobre Al_2O_3 para dar 22.5% de 1 cloro 1,3 butadieno y 38.4% de -
 cloropreno. El cloropreno se obtuvo en proporción de 11.3% cuando Fe_2O_3 se uso no
 conteniendo LiOH. A 1;0.95; 15.4; 0.02 de I-O-N-Br, esta mezcla se calentó a -
 475°C en presencia de 97; 3 de Fe_2O_3 -LiOH para dar 47.3% de cloropreno y 15.9% -
 de clorobutadieno. El 2 cloro 2 buteno se transformó a 500-600 a cloropreno en pre--
 sencia de MoO_3 , $MnCl_2$, $FeCl_3$, $Cu(NO_3)_2$ o Di_2O_3 , MgO , Li_2O , o Na-K-Ca-Ba
 óxidos, y Br. o Cl.

El cloropreno se preparó en 75.2% selectivamente de 2 cloro 2 buteno a -
 500 en presencia de 99.1 de $\frac{1}{2} O_5$ ($Na_2 O-K_2 O-CaO BaO$) y 0.1 mol de ioduro por mol
 de cloro buteno.

2 D.- P O L I M E R I Z A C I O N

El cloropreno se polimeriza espontaneamente con temperatura y un mecanis-
 mo de radicales libres a una mezcla de 700 veces tan rápido como el isopreno, un plásti-
 co polímero soluble se forma primero (alfa policloropreno) el cuál continúa polimerizan-
 do a un polímero insoluble (mu policloropreno). La polimerización procedente de la -
 adición de cabeza con cola se sujeta a una catálisis con luz, peróxidos y otros inicia--
 dores de radicales libres y retardos por inhibidores tales como quinonas, marcaptanos y
 compuestos nitro aromáticos





Polímero pesado.

Las propiedades de los elastómeros de alto peso molecular conocidos como neoprenos, se pueden regular por ajuste de la temperatura de polimerización, polimerización media, nivel de conversión, y mezcla de agentes que transfieren cadenas y como números. El hule policloropreno se obtiene como latex y subsecuentemente se aísla en forma seca. El calor de polimerización es de 16.2 ± 0.3 Kcal/mol de monómero a 334.5 K (170 cal/g).

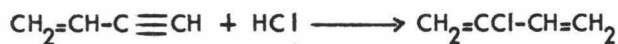
En ciertas condiciones, especialmente bajo rayos ultravioleta y en presencia de ciertos metales tales como el sodio y particularmente en presencia de "semillas" de cloropreno se polimeriza autocatalíticamente en la fase de vapor y líquido a una forma insoluble de masa granulada, llamada "omega policloropreno" posteriormente tiene una estructura tridimensional, presenta serias dificultades para el equipo y la seguridad, si se presenta en el hule final afecta la calidad de polímero, ciertos compuestos de óxido nítrico actúan como inhibidores en la formación de polímero "granulado". El cloropreno se puede también polimerizar por mecanismos de radicales no libres.

La fabricación del neopreno comprende 4 etapas básicas generalmente:

1). Dimerización del acetileno a monovinilacetileno.



- 2). Hidrocloración del vinilacetileno a cloropreno.



- 3). Polimerización del cloropreno a neopreno.



- 4). Aislamiento del neopreno de látex.

El vinil acetileno se forma haciendo pasar continuamente acetileno por un catalizador que consiste en una solución clorhídrica débil de cloruro cuproso y potásico a 55-65°C. Contenida en una celda de cobre agitada horizontalmente.

El gas procedente del reactor se hace pasar por un condensador, donde se separa la mayor parte del agua, luego se seca en contacto con carburo de calcio y se pasa por condensadores a bajas temperaturas y por un sistema de fraccionamiento, donde se separan los productos de la reacción. El vinilacetileno es un líquido incoloro que tiene un marcado olor dulzaino y hierve a 5.5°C a presión de 760 mm Hg.

El vinilacetileno gaseoso es un peso equivalente de ácido clorhídrico en presencia de una solución acuosa de cloruro cuproso forma un compuesto de adición, 1 cloro 1,3 butadieno, el cuál se transforma por transposición en 2 cloro 1,3 butadieno, el cloruro metálico catalizador está en un reactor agitado horizontalmente y se mantiene a 35-40°C.

Los gases de salida se condensan, el agua separada se devuelve al reactor y la capa orgánica se seca. El vinilacetileno que no reaccionó se recupera en una colum

na de despojo con nitrógeno y el cloropreno se separa de los productos secundarios de - punto de ebullición elevado por un fraccionamiento continuo en vacío. El residuo es - esencialmente cloropreno polimerizado y 1,3 dicloro 2 buteno. El cloropreno es un lí- quido incoloro, de olor etero caracterfstico y punto de ebullición de 59.4°C a 760 mm. de presión.

La polimerización del cloropreno empleada para obtener el neopreno GN de uso común (idéntico al caucho GR-M de mono vinilacetileno, nombre con que fué cono- cido durante la segunda guerra mundial) es un proceso típico usado por los demás tipos - secos y los látex del neopreno.

El cloropreno se emulsiona en agua con ayuda de un jabón sódico de Colofonia y se polimeriza por la acción del persulfato potásico (peroxidisulfato) en presen- cia de un agente modificador que hace el polímero más plástico.

Para obtener el neopreno tipo GN se disuelve azufre y Colofonia en cloro- preno y se emulsiona esta solución a 38°C con agua que contiene sosa caústica y la sal - sódica del producto de condensación del ácido naftalen sulfónico con formaldehído.

La colofonia y la sosa caústica forman un jabón que estabiliza la emulsión. El producto de condensación estabiliza la emulsión polimerizada cuando ésta es subsi- guientemente acidificada y el azufre sirve como agente modificador. La emulsión con- tiene 38% de cloropreno y se obtiene mediante la recirculación de la citada mezcla de cloropreno y agua a través de una bomba centrífuga donde las partículas se dividen al tamaño de tres micras de diámetro. Entonces se hace pasar la emulsión a una caldera - revestida de vidrio provista de camisa de enfriamiento y de un agitador también revesti- do de vidrio. El persulfato potásico se añade en forma de solución acuosa para iniciar

y mantener la polimerización. Puesto que la polimerización es exotérmica, 15.1 ± 0.8 Kca 1/mol de cloropreno, se mantiene la temperatura en $40 \pm 0.8^\circ\text{C}$. Haciendo circular salmuera a -15°C , por la envoltura de la caldera y variando la velocidad del agitador. Al avanzar la polimerización varía la densidad de la emulsión. Cuando la densidad de la emulsión es de 1.069, correspondiendo a una conversión de cloropreno de 91%, se obtiene la polimerización añadiendo disulfuro de tetraetiltiouram (como emulsión acuosa de su solución en xileno), y la emulsión polimerizada se enfría hasta 20°C . Se deja el látex a esta temperatura 8 hrs para plastificar el polímero por la acción del disulfuro de tiouram sobre los enlaces del azufre.

El disulfuro de tiouram obra también como estabilizador en el polímero seco final, después de la plastificación, el látex alcalino se acidifica hasta un pH 5.5.-5.8 por medio de ácido acético al 10%. Este detiene la acción alcalina de plastificación, precipitada la colofonia y se prepara el látex para aislar el polímero, el cual retiene la colofonia.

El neopreno se aísla del látex por coagulación continua de una película de polímero enfriado; después se lava y se seca. El polímero seco se corta en trozos en forma de cuerda y se empaqueta. El éxito de este proceso depende de un látex que no se coagula completamente en unos pocos segundos a temperatura de -10 a -15°C y que se forma una película fuerte que resiste los esfuerzos a que a de ser sometida durante el lavado y el secado.

El látex ácido que contiene colofonia y el agente de dispersión estable en medio ácido se hace pasar por tubos de porcelana a una caldera en que un cilindro frío de acero inoxidable, de 2.70 m diámetro gira, sumergido en parte en el látex a una ve

locidad periférica de 11 metros por minuto. El cilindro se enfría hasta -15°C con salmuera en circulación.

En menos de una vuelta del cilindro por medio de una cuchilla fija y se coloca en una banda continua de tela de acero inoxidable, donde se deshiela y se lava. La película se rocía con agua y después se hace pasar ésta a través de la película reduciendo la presión por debajo.

La película después de lavada se pasa por entre rodillos de expresión, donde una presión de poco más de 1 kg/cm^2 reduce el contenido de agua a 25-30% del peso seco. La película se seca por medio de una corriente de aire a 120°C . Según es transportada continuamente a través de un secador de paso múltiple en una banda sin fin de tiras de aluminio cubiertas de tela. La banda se mueve con velocidad inferior a $1.80\text{--}240\text{ m/seg}$ a la de los rodillos de expresión, puesto que la película se contrae durante el secado de las dos últimas secciones del secadero se mantiene a 50°C para el enfriamiento de la película. Al salir ésta del secador se descarga sobre un rodillo giratorio que la cede a un rodillo, de éste, pasa la película a una máquina formadora de cuerda y finalmente la cuerda de neopreno es transportada al departamento de corte y empaclado.

Los otros tipos de neoprenos secos se hacen de una manera semejante, con variaciones en las condiciones de polimerización esto es, en naturaleza y cantidad del agente modificador, el uso de un comonomero, la temperatura de polimerización, la conversión y la estabilidad del polímero. Modificaciones semejantes en la polimerización se hacen en los látex de neopreno sin acidificación del mismo y sin aislamiento del polímero, con el fin de obtener dispersiones estables en almacén y apropiadas para la elabo

ración del látex.

La polimerización y la dimerización del cloropreno se examina por cromatografía. Estas reacciones térmicas fueron hechos en Alemania y la temperatura determinada para la dimerización fué de 50-70°C. La dimerización inicial fué de orden 2- decreciendo durante ésta. La polimerización fué inhibida por difenilpicrilhidrazil.

2-E.- FACTORES DE SALUD Y SEGURIDAD.

El cloropreno es tóxico, inflamable, y en concentraciones de 4 a 20% con aire explosivo. El punto de ignición es -20°C (ASTM tapa abierta). A una concentración de 83 partes por millón es tóxico por inhalación y la concentración máxima en el aire debe ser de 20 a 25 partes por millón. Los efectos fisiológicos del cloropreno son estudiados extensivamente y solamente un breve resumen presentamos aquí.

Los primeros síntomas del cloropreno los cuáles pueden ocurrir por ingestión, inhalación o absorción a través de la piel son, baja presión, pérdida de apetito, ingestión y la aparición de albúmina, y reducción de sustancias y pigmentos biliosos en la orina.

El cloropreno es un anestésico y causa depresión en el sistema nervioso central, puede causar deficiencia en los órganos vitales, pero existe un reporte acerca de todos los daños causados. Puede ser dermatitis, conjuntivitis, necrosis corneal y pérdida de cabello. El primer efecto a la exposición del cloropreno es irritabilidad de las vías respiratorias seguido de una dificultad de respiración y finalmente causa la asfixia.

El cloropreno puro debe ser almacenado en atmósfera libre de oxígeno, y en

presencia de inhibidor, a temperaturas de -15° o menos.

El cloropreno con un tiempo de almacenamiento largo debe ser manejado con mucho cuidado porque existe la posibilidad de tener peróxidos presentes. La polimerización espontánea de cloropreno una vez empezada es difícil de controlarla.

El cloropreno debe ser resguardado al calor, las flamas y las chispas. Una ventilación adecuada es necesaria cuando se está trabajando con cloropreno. El contacto con los ojos, piel y ropa debe ser evitado, son recomendables ropas protectoras y lentes de seguridad.

Al contacto accidental con la piel debe ser lavada vigorosamente con agua y jabón, cuando hay contacto con los ojos deben ser lavados con agua y requiere atención médica inmediata.

En la Unión Soviética en una fábrica de guantes protectores contra álcalis, se ha tenido que eliminar el fenol en el baño de preparación, y el ambiente es bien ventilado, ésta y otras medidas reducen la concentración de cloropreno, metanol y fenol que producen dermatitis.

En la Unión Soviética también se ha descubierto un efecto embriotrópico de sustancias volátiles de látex de neopreno. En el aire de una fábrica de látex de neopreno contiene aproximadamente 0.015 mg/lit. de cloropreno y 0.005 mg/lit. de amoníaco, fué probada sobre ratas preñadas, embriones del primer al diecinueveavo día -- fueron expuestos 4 hrs. diariamente a una mezcla de aire con 0.0148 kg/lit de cloropreno y 0.0048 kg/lit de amoníaco, el examen patológico revela que 6 de 11 casos muestran desintegración parcial o total de los embriones. Los embriones sobrevivientes muestran

signos de hamatoma o cianosis. Otro grupo fué expuesto a solo 0.006 mg/lit de amoníaco, no mostraron daño alguno sobre los embriones, los animales que inhalaron cloropreno tienen baja concentración de proteínas en la orina. Por lo tanto no es recomendable emplear mujeres jóvenes en las fábricas de cloropreno.

El neopreno está exento casi por completo de toxicidad como lo indican las pruebas de alimentación realizadas con los animales para investigar sus efectos sobre el organismo y la prueba del parche en las personas para averiguar las probabilidades de que produzca dermatitis.

Con neopreno se hacen arandelas para tarros, cierres, botones, tapones, de frascos, guantes, botas, máscaras, contra gas y otros artículos que mantienen intimo contacto con la piel. Es claro que para tales servicios los ingredientes que se unen al neopreno para formar las composiciones deben ser seleccionados cuidadosamente y la composición final debe ser ensayada.

2 F.- LOS NEOPRENOS

El policloropreno fué el primer gran elastómero sintético comercial. Fué introducido al mercado bajo el nombre de Duprene, y más tarde cambiado el nombre genérico de neopreno, neopreno es un término formado del griego Neos nuevo y la partícula preno tomado de isopreno (2 metil butadieno 1,3) unidad básica del hidrocarburo del caucho natural. Por analogía con el isopreno y 2 cloro 1,3 butadieno es llamado cloropreno, que es producido y vendido a la industria huleña por E.I. Dupont de Neomours & Co. INC. en varias formas disponibles, en forma simple y en forma de látex. Las plantas de fabricación están localizadas en Louisville Kentucky y Montague, Michigan,

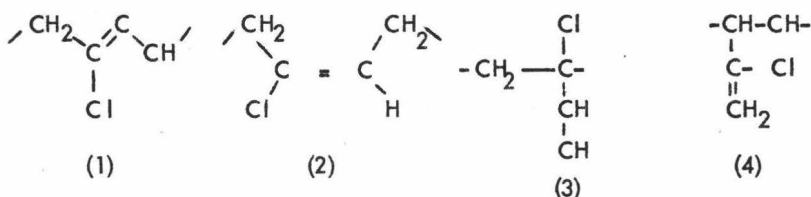
en los Estados Unidos; Londonderry Northern Ireland; y Kamasaki, Japón. El cloropreno en sus dos formas simple y látex son también producidas al Este de Alemania por Farbenfabriken Bayer A.G. en Leverkusen y bajo el nombre de Perbunan C. Detrás de la cortina de hierro, la unión de repúblicas Soviéticas Socialistas ha producido policloropreno por algunos años, bajo el nombre de Souprene o Nairit. Un producto llamado Svitpren cuyas características son similares, se han venido fabricando en Checoslovaquia. En Japón Denqui Kagaku recientemente empezó a producir policloropreno a escala comercial en Aomi.

La siguiente tabla muestra algunos de los tipos de policloropreno producidos en el mundo bajo sus correspondientes claves:

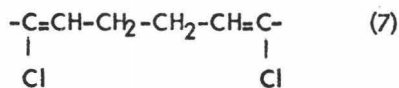
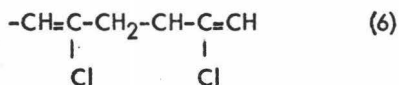
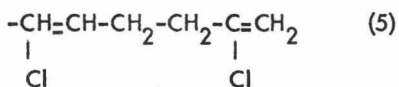
PRODUCTOS CORRESPONDIENTES

Neopreno Dupont	Baypren Alemania	Butaclor Francia	Denka Cloropreno	Petro-Tex U.S.A.	Perbunan C
WM-1	211	MC-31	M-30	M 1.1	-
W	210	MC-30	M-40	M 1	C-210
WHV	-	MH-30	M-120	M 2	C-230
WHV	230	MH-100	M-100	M 2.7	-
WRT	110	MC-10	S-40V	M 3.2	-
WB	214	ME-20	EM-40	M 6.2	C-214
WK	124	ME-20	ES-70	-	-
GNA	-	SC-21	PM-40	S 2	-
GS	710	SC-22	PM-40NS	-	-
GT	-	SC-11	PT-60	S 4	-
AD-10	-	-	A-70	-	-
AD-20	320	MA-40S	A-90	-	C-330
AD-30	330	MA-40T	A-100	-	-
AD-40	-	-	A-120	-	-
AC-blando	321	MA-41H	TA-85	-	-
AC-medio	331	MA-41K	TA-95	-	-

ESTRUCTURA. El policloropreno preparado por el proceso de radicales libres, generalmente no es uniforme en su estructura. En la serie Maynard y Mochel establecen que la estructura del policloropreno consiste primeramente en una forma lineal de trans 2 cloro 2 butileno (1) aumentando la polimerización por adición 1,4. La estructura cis 1,4 de polimerización (2) de 1,2 polimerización (3) y de 3,4 polimerización (4) están presentes. La proporción de estructuras (2) y (4) se incrementan con la temperatura en un total de aproximadamente 5% policloroprenos polimerizados a -40°C y alrededor de 30% si éste es preparado a 100°C .



Ha sido encontrado recientemente por resonancia magnética nuclear para una secuencia de isomería en unidades 1,4 policloropreno como una consecuencia de (cabeza-cola) (5), "cabeza-cabeza" (6) y "cola-cola" (7) adicionando unidades de monómeros sucesivos.



La concentración de isómero para policloropreno típico es de aproximadamente 75% (5) y 10-15% de (6) y (7).

El efecto del incremento estereo regulizado resultante de la polimerización a temperatura reducida sobre la cristalinidad del polímero y el punto de fusión ha sido demostrada.

Los cálculos del incremento en grados de cristalinidad del polímero fueron hechos a partir del conocimiento de la densidad amorfa (líquida $d_{25} C=1.23$) y la densidad de la fase cristalina ($d_{25} C=1.35$) de policloropreno. La estructura cristalina de todos los cloroprenos muestran una difracción de rayos X similar con un período idéntico 4.7 Å, a lo largo del eje, correspondiendo a la estructura de trans 2 cloro 2 butileno 1,4.

Policloropreno omega. Bajo condiciones especiales, polimeriza cloropreno en el estado líquido o en el estado de vapor a una forma dura, masa insoluble granular la cual es llamada policloropreno omega o policloropreno "palomitas de maíz". El proceso se cree es autocatalítico, promovido por la presencia de "semillas de maíz" las cuales pueden contener radicales ocluidos. La luz ultravioleta también activa la reacción y los compuestos del tipo del óxido nítrico actúan como inhibidores.

NEOPRENOS SECOS. Los tipos de neoprenos secos se pueden dividir convenientemente en 2 grandes clasificaciones, neoprenos tipos generales y neoprenos tipos especiales. Los tipos para requerimientos generales se usan en una amplia variedad de productos elastómeros. Este neopreno especialmente utilizado con alguna otra clase de productos terminado. Los tipos especiales son designados primeramente para una aplicación particular (adhesivos, recubrimientos, soleras, etc.)

NEOPRENOS SECOS

EMPLEO GENERAL

	T I P O S G		
Margen de viscosidad	Media	Media	Media
Antioxidante	Sin	Manchante	No manchante
Color	Ambar	Ambar	Ambar
Estabilidad del polímero	Regular	Buena	Buena
Rapidez de cristalización	Media	Media	Lenta
Peso específico 25/4 C	1.23	1.23	1.23
Características de elaboración.			
Despeque de cilindros	Regular	Bueno	Bueno
Nervio	Bajo	Bajo	Bajo
Homogeneidad	Buena	Buena	Buena.

	T I P O S W				
W, WM1	WHV	WX	WRT	WD	WB
Media	Muy alta	Media	Media	Muy alta	Media
Sin	Sin	Sin	Sin	Sin	Sin
Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco
Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Rápida	Rápida	Media	Muy lenta	Muy lenta	Media
1.23	1.23	1.24	1.25	1.25	1.23
Características de elaboración					
Excelente	Bueno	Excelente	Excelente	Bueno	Excelente
Medio	Bajo	Medio	Alto	Bajo	Excelente
Regular	Buena	Regular	Regular	Buena	Excelente

NEOPRENOS PARA REQUERIMIENTOS GENERALES

Estos tipos se clasifican a su vez en 2 grupos, el grupo G y el grupo W. la diferencia entre éstos 2 grupos es la forma de polimerizarlos y la forma de usar el azufre y el disulfuro de tiouram estabilizados.

Mientras que ambos tipos tienen características similares de neopreno, comprobada resistencia a una gran variedad, se utiliza en la vulcanización por su alta y buena resistencia de influencias deteriorantes (calor, aceite, solventes, oxígeno, ozono, clima, fuego, etc.) y la diferencia subsecuente existe, con la procesibilidad, vulcanización y propiedades vulcanizantes, las cuales son de gran importancia para la manufactura de buenos hules y en los cuales se usa neopreno.

Neopreno GN. Fué el primero producido en 1939 y el neopreno general más producido hasta hoy. El neopreno GN, se prepara rápidamente y tiene características altamente vulcanizantes.

Neopreno GNA. (introducido en 1944) Es similar al GN en la mayoría de las propiedades, contiene colorante de amina aromática secundaria para que resulte un polímero estable. Por eso es que, primeramente es un compuesto negro y al ser sometido a otras condiciones, la decoloración es un índice de las condiciones, que deben prevalecer.

Neopreno GRT. (Introducido en 1952) Fué descubierto específicamente para tener gran resistencia a la cristalización tanto como GN y GNA, contiene un estabilizador no decolorante, por eso es que resulta más estable que GN, pero es menos que GNA. El neopreno GRT es especialmente para resistir la fricción, recubrimientos, o -

algunos otros productos en los cuales las propiedades de GN son iguales pero con menos resistencia a la cristalización.

Neopreno GT. (Introducido en 1964) Tiene buena estabilidad al quedar almacenado, y tiene resistencia de cristalización similar a la de neopreno GRT. No es coloreado. Las características del proceso y la propiedad de vulcanización son generalmente similares a los otros tipos G. Es aplicable a características correosas, polímero de alta viscosidad que normalmente debe ser peptizado para obtener buenas características de proceso, y generalmente son adicionados aceleradores para el mejoramiento de las propiedades vulcanizantes.

El otro grupo es el W que incluye los siguientes neoprenos: W, W-M1, - - WHV-100, WHM, WX, WRT, WD y WB.

Neopreno W. (Introducido en 1949) Contiene estabilizador no coloreante, azufre, disulfuro de tiouram, u otro compuesto capaz de descomponer otro compuesto que contenga azufre o un acelerador de vulcanización. El neopreno W, como todos los tipos G y estos vulcanizantes tienen substancialmente mejor resistencia al calor y a la compresión.

Neopreno W-M1. (Introducido en 1959) Es una forma W con baja viscosidad. Neopreno WHV-100, otra variación, tiene un rango intermedio de viscosidad entre W y WHV. La alta viscosidad de WHV hace posible que el proceso sea más fácil, - y requiere compuestos de bajo costo. WHV se usa en mezcla con otros neoprenos, cuando la viscosidad del polímero se incrementa es necesario para facilitar el proceso. Neopreno WHV (introducido en 1963) tiene peso molecular y viscosidad arriba del neopreno

WHV. Con una carga equivalente, es significativamente, de alta resistencia a la tensión, el neopreno WHV puede ser alargado con carga y plastificante.

Neopreno WRT. (Introducido en 1952) Es el neopreno de más alta resistencia a la cristalización, tiene la misma viscosidad estandar del neopreno W, pero marcada menor resistencia a la tensión y el desgarre. El neopreno WRT requiere de aceleradores orgánicos de 25-50% más que el W.

Neopreno W-M1. (Introducido en 1959) Es una forma W con baja viscosidad. Neopreno WHV-100, otra variación.

El neopreno WD. (Introducido en 1960) Es de alta viscosidad más que WRT, está estrechamente relacionada a WRT, el neopreno WD es equivalente a WRT en resistencia a la cristalización vulcanización y propiedades. Es especialmente hecho para compuestos que requieren máxima resistencia a la cristalización y los cuales contienen una gran cantidad de esteres plastificantes para dar flexibilidad a temperaturas extremadamente altas. La alta viscosidad de WD acelera tanto como los compuestos para ser procesados sin que se peguen.

Neopreno WX. (Introducido en 1954) Tiene una resistencia intermedia de cristalización entre las que tiene la W y WRT y aproximadamente igual a la de GN y GNA. El proceso y las propiedades vulcanizantes de WX están entre las de W y WRT.

Neopreno WB. (Introducido en 1958) Tiene buenas propiedades de proceso, fabricado a la misma viscosidad de la orden de W, límite de deformación, más compuestos de baja resistencia, los cuales se extruyen en frío, más moldeable y más rápido que cualquier otro neopreno. La resistencia de cristalización de WB es equivalente a -

la de WX.

WB vulcanizado es equivalente o mucho mejor a W en resistencia al calor, aceite, ozono y compresión; pero es de baja resistencia a la tensión, al desgarre y al esfuerzo de flexión al corte y a la abrasión. Porque si tiene propiedades de baja resistencia física, WB es la más usada en mezcla (20-40%) con otros procesos para mejorar el proceso.

NEOPRENOS PARA REQUERIMIENTOS ESPECIALES

Neopreno AC: Usos, en soluciones de rápido cuajado y adhesivos.

Color, ambar claro.

Estabilidad, muy buena.

Rapidez de cristalización, muy rápida.

Peso específico, 1.24.

Neopreno AD: Usos, en soluciones de rápido cuajado y adhesivos.

Color, ambar claro.

Estabilidad, excelente

Rapidez de cristalización, muy rápida

Peso específico, 1.24.

Neopreno CG: Usos, en soluciones de rápido cuajado y adhesivos

Color, ambar o verde claro.

Estabilidad, regular.

Rapidez de cristalización, muy rápida.

Peso específico, 1.24

- Neopreno FB: Usos, auxiliar de elaboración para neopreno de empleo general y otro elastómetros.
- En soluciones con elevada solidez y como aglutinante para materiales fibrosos o granulares.
- Color, pardo oscuro.
- Estabilidad, regular.
- Rapidez de cristalización, medio.
- Peso específico, 1.23 *
- Neopreno FC: Usos, auxiliar de elaboración para neoprenos de empleo general y otro elastómeros.
- Color, Castaño
- Estabilidad, excelente.
- Rapidez de cristalización, muy rápida
- Peso específico, 1.23
- Neopreno HC: Usos, cubiertas de pelotas de golf, adhesivos en caliente y composición extruccionable para enmasillar.
- Color, blanquecino.
- Estabilidad, excelente.
- Rapidez de cristalización, rápida.
- Peso específico, 1.25
- Neopreno IIA: Usos, aplicaciones en resistencia al aceite.
- Color, castaño claro
- Estabilidad, buena.

Rapidez de cristalización, no cristaliza.

Peso específico, 1.22

Neopreno KNR: Usos, soluciones en elevados sólidos, pastas y masillas.

Color, pardo.

Rapidez de cristalización, media.

Peso específico, 1.23.

Neopreno S: Usos, suela de crepe

Color, ambar.

Estabilidad, buena

Rapidez de cristalización, no cristaliza.

Peso específico, 1.20.

Estos tipos de neoprenos son los que generalmente se usan en cementos adhesivos, AC, AD, AF, CG, también existe otra variedad como: KNR, FB, FC, S, HC, y ILA.

Los neoprenos AC, AD, AF, y CG son polímeros de rápida cristalización desarrollados especialmente para ser usados en solventes adhesivos.

La velocidad y extensión de su cristalización da como resultado un producto de rápido agarre y alta tensión sin endurecimiento.

Los neoprenos KNR, FB y FC son polímeros de baja viscosidad. KNR y FB son como los neoprenos del tipo G en que pueden ser interpolimerizados con azufre, un estabilizador con disulfuro de tiouram. El neopreno FC, no lo es, KNR, tiene el peso

molecular más alto de los tres y FC el más bajo.

El neopreno S es correoso, altamente elástico, no cristizable con alto peso molecular. Se utiliza principalmente en la vulcanización, y en suela para calzado.

El neopreno HC elastómero altamente cristalino especialmente usado en recubrimientos de pelotas de golf y en adhesivos sensibles al calor.

Neopreno ILA. Es un copolímero de cloropreno y acrilonitrilo y tiene una gran resistencia al hinchamiento, aceite y solventes hidrocarburos. Es de gran interés en conjuntas mecánicas y usado en adhesivos de cloruro de polivinilo.

LATEX DE NEOPRENO

Así como los neoprenos secos se clasifican, también los latex de neopreno tienen una clasificación, para requerimientos especiales y requerimientos generales.

LATEX DE REQUERIMIENTO GENERAL. Todos los latex de este tipo son aniónicos, cuando se fabrican tienen un pH arriba de 12.0 pero éste decrece al estar almacenado, por que el comportamiento alcalino es neutralizado por el tiempo que desprende ácido clorhídrico del polímero de neopreno, provocando un decrecimiento gradual con el paso del tiempo.

Los polímeros correspondientes a éste grupo son látex extremadamente viscosos, tienen la exorbitante viscosidad de 200. Todos los polímeros de éste tipo son en forma de gel; la mezcla de diferentes geles da como resultado otro polímero.

Latex 400, es muy superior a otros latex para resistir el calor, clima, resistencia al ozono y esfuerzo al desgarre. Es un polímero de alto módulo, tiene general-

mente resistencia al aceite y a la temperatura. El polímero en forma de latex 400 cris taliza rápidamente, pero en película flexible.

Latex 571. Fué uno de los primeros latex de neopreno que fueron introducidos al mercado y ahora es ampliamente usado en baños recubridores para formar una película de resistencia a la tensión.

Latex 650. (La forma concentrada del latex) es altamente resistente a la cristalización. Las películas de latex 750 y 650 generalmente tienen más bajo módulo de elasticidad y más baja resistencia a la tensión que la que tiene el latex 571.

Los latex 750 y 650 son usados para dar baños recubridores porque ofrecen buena resistencia a la humedad y tienen bajo módulo de elasticidad, también son usados en adhesivos, particularmente en los de contacto para la manufactura de expulsores y empaque de tornillo.

Latex 842A y 601A, contienen el mismo polímero, viene a ser una forma concentrada, ambos son similares al latex 571, excepto porque éstos son más fácilmente vulcanizados y tienen menos tendencia a cristalizar. El latex 842 es ampliamente usado en la industria textil y en la industria del papel.

LATEX DE REQUERIMIENTO ESPECIAL. Estos productos son utilizados específicamente sobre productos terminados.

El latex 950 es catiónico; todos los demás son aniónicos. Los latex 735, 635 y 736 contienen un coloide polímero con relativa baja viscosidad, ya que es del orden de 42. Los otros latex contienen polímeros gel predominantemente en forma natural

y tienen altísima viscosidad que pasa de 200.

El latex 60 es usado solamente para hacer espumas de neopreno, el latex 450 es una emulsión de un copolímero de cloropreno y acrilonitrilo. El copolímero es excepcionalmente resistente al aceite, tiene buen aroma y no es cristalizabile. Las películas son usadas principalmente como ribeteador de materiales fibrosos.

Latex 572. Fué desarrollado originalmente para adhesivo se producen películas las cuales cristalizan rápidamente en una cámara con temperatura, es fuerte, cohesivo y elástico, especialmente cuando se descompone. Usado para pequeñas extensiones y recubrimientos.

Latex 735, 635 y 736. Contienen el mismo polímero, el latex 635 es la forma concentrada y 736 tiene un estabilizador adicionado. El polímero es más bien un coloide cuando está recién polimerizado, pero después de estar almacenado se convierte en gel.

El latex 735, es usado primordialmente como aditivo para mejorar la resistencia a la humedad y secado del papel, y en mezcla con otros latex de neopreno para perfeccionar la coagulación de la película. Es también un aditivo para el asfalto. El latex 635 se usa en baños recubridores y en mezcla con otros latex de neopreno. El 736 contiene estabilizadores extras que permiten la adición a la mezcladora de fibra.

El latex 950 es el único latex que lleva partículas cargadas positivamente. Es estable en un amplio rango de pH y no coagula con muchos de los materiales que coagulan con los latex aniónicos. El latex 950, es catiónico, altamente eficiente sobre fibras aniónicas. Puede usarse en baños recubridores para muchos materiales los cuales

son incompatibles con los latex convencionales, forma una película pobre y no tiene resistencia.

2 G.- PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL NEOPRENO. -

Para cualquier tipo de necesidades, el hule sintético neopreno nos ofrece un rango amplio de propiedades físicas y químicas, de tal manera que podemos escoger alguno de los tipos de neopreno, ya que los compuestos de neopreno propiamente resisten la exposición al sol, ozono y acción climatológica, además de resistir el contacto con aceites y muchos productos químicos.

Los métodos de prueba han sido establecidos por The American Society For - Testing Materials (ASTM) y The Society of Automotive Engineers (SAE) para medir las - características de los productos elastómeros tales como el neopreno.

Entre algunas de las propiedades generales del neopreno tenemos: esfuerzo - a la tensión, la mayoría de los neoprenos generalmente tienen entre 1000 y 2500 psi - - (70-175 Kg/cm²), con elongación al rompimiento de 200 a 600%. La dureza de los neoprenos está entre 40 y 95 durometro A, y se pueden producir productos de mayor dureza, pero su uso es más limitado y por supuesto más blandos también se pueden hacer con espumas de neopreno.

La elasticidad de los neoprenos es ligeramente mayor que la del hule natural cuando la dureza es arriba de 55 durómetro A. El buen recobre de su forma original - después de haber permanecido por un período largo de tiempo es importante en el diseño de muchos productos. El grado de deformación es relativamente bajo.

El neopreno puede ser compuesto para satisfacer un número de necesidades en aplicaciones eléctricas. No es combustible, resiste a la flama y no propaga el fue

El neopreno es relativamente impermeable a los gases cuando se compara - - con el hule natural.

El neopreno puede aceptar pigmentación y puede ser producido en casi todos los colores. Sin embargo, expuestos al sol y a la luz ultravioleta sufren una ligera decoloración, es por eso, que cuando se va a utilizar en exteriores se hace en color negro, gris pálido, marrón o café. Los colores brillantes como el amarillo, rojo, azul y otros pueden usarse cuando la exposición al sol es mínima.

Las constantes físicas del neopreno vulcanizado depende de la composición. Los datos que presentamos a continuación son presentados para establecer un rango - - aproximado de constante físicas y no representan a un neopreno en especial.

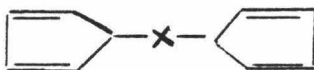
Peso	1.40
Calor específico	0.40
Conductividad térmica	1.45 BTU/hr/ft ² /pul/F
Coefficiente de expansión térmica	725 x 10 ⁻⁶ /C

Las propiedades físicas del neopreno sufren un cambio mínimo con el tiempo, es por eso que se usa en cables, teléfonos y aparatos que tienen muchos años en servicio.

El ozono en concentraciones atmosféricas, tienen un pequeño efecto sobre - los compuestos de neopreno cuando es expuesto a condiciones más severas (cerca de un - equipo eléctrico, por ejemplo), los productos de neopreno pueden ser probados y se verá

que resisten miles de partes por millón de ozono por horas (como punto de referencia el hule natural solo aguanta una concentración de ozono de solamente 50 partes por millón durante algunos minutos).

Los polímeros del cloropreno son estabilizados contra los efectos del ozono cuando estos son doblados a altas temperaturas y adicionando de 1 a 15% de un compuesto cuya fórmula es:



donde x es para -xileno o meta-xileno.

Los neoprenos prácticamente pueden estar en servicio continuo a 180-200°F (82-93°C) a esta temperatura tiene buenas características físicas ("propiedades calientes").

Los productos de neopreno fueron hechos especialmente para los lugares húmedos, por su comprobada resistencia a la absorción de agua, porque resisten continuas inmersiones en agua normal como salada. Son resistentes a los abusos mecánicos como la abrasión, impacto, continua flexión y torsión, resistencia a los aceites y solventes.

La siguiente tabulación está basada en pruebas de laboratorio, y deben ser usadas únicamente como guía. Los grados de compatibilidad del neopreno con otros fluidos particulares en una aplicación dada, depende varios factores variables, tales como temperaturas, aereación, velocidad del flujo, duración de la exposición estabilidad del fluido, grado de contacto, etc.

GUIA DEL EFECTO DE ALGUNOS FLUIDOS SOBRE EL NEOPRENO

- A.- Fluido que tiene poco o ningún efecto sobre el neopreno.
- B.- Fluido que tiene menor o moderado efecto sobre el neopreno.
- C.- Fluido que tiene severo efecto sobre el neopreno.
- T.- Ningún dato parece ser compatible.
- X.- Ningún dato, parece no ser compatible.
- ++ 75°F (24°C)

F L U I D O	TEMPERATURA	CLASE
Acido acético, 30	RT++	A
Acido acético, glacial	RT	B
Anhidrido acético	RT	A
Acetona	RT	B
Acetileno	RT	B
Soluciones de dicloruro de aluminio	RT	A
Soluciones de sulfato de aluminio	RT	A
Amoníaco anhidro	RT	A
Soluciones de hidróxido de amonio	158F(&)(C)	A
Soluciones de cloruro de amonio	RT	A
Alcohol amílico	158F(&)(C)	A
Anilina	RT	C
Asfalto	RT	X
ASTM Hidrocarburo de prueba	RT	X
ASTM aceite número 1	RT	X

ASTM aceite número 3	158F(70C)	B
ASTM combustible A	RT	A
ASTM combustible B	RT	C
ASTM combustible C	RT	C
Soluciones de hidróxido de bario	158F(70C)	A
Benzaldehído	RT	C
Benceno	RT	C
Cloruro de benzoilo	RT	C
Soluciones de borax	RT	C
Soluciones de ácido bórico	158F(70C)	A
Bromuro líquido anhidro	158F(70C)	A
	RT	C
Butano	RT	A
Acetato de butilo	RT	C
Butiraldehído	RT	B
Acido butírico	RT	C
Soluciones de bisulfito de calcio	158F(70C)	A
Soluciones de cloruro de calcio	RT	A
Soluciones de hidróxido de calcio	158F(70C)	A
Hipoclorito de calcio, 5%	RT	B
Hipoclorito de calcio, 20%	RT	X
Bisulfuro de carbono	RT	C
Dióxido de carbono	RT	A
Monóxido de carbono	RT	A
Tetracloruro de carbono	RT	C

Aceite de recino	158F(70C)	A
Cloro gaseoso, seco	RT	B
Cloro gaseoso, húmedo	RT	A
Acido cloroacético	RT	A
Clorobenceno	RT	X
Cloroformo	RT	C
Acido clorosulfónico	RT	C
Acido crómico, 10-50%	RT	C
Soluciones de ácido cítrico	RT	A
Soluciones de cloruro de cobre	RT	A
Soluciones de sulfato de cobre	RT	A
Aceite de semilla de algodón	RT	A
Aceite de creosóta	RT	C
Ciclohexano	RT	C
Ftalato de dibutilo	RT	C
Dietel sebacato	RT	C
Ftalato de dióctilo	RT	C
Acetato de etilo	RT	C
Alcohol etílico	158F(70C)	A
Eter etílico	RT	B
Dicloruro de etileno	RT	C
Etilen glicol	158F(70C)	A
Oxido de etileno	RT	X
Soluciones de cloruro férrico	RT	A
Acido fluosilícico	158F(70C)	A

Formaldehido, 40%	RT	A
Formaldehido, 20%	158F(70C)	C
Acido fórmico	RT	A
Freón 11	RT	A-B
Freón 12	RT	A
Freón 11	130F(54C)	B
Freón 12	130F(54C)	A
Freón 22	RT	A
Freón 22	130F(54C)	A
Freón 113	RT	A
Freón 113	130F(54C)	A
Freón 114	RT	A
Freón 114	130F(54C)	T
Furfural	RT	B
Gasolina	RT	B
Cola	158F(70C)	A
Glicerina	158F(70C)	A
n-hexano	RT	A
Aceites hidráulicos	RT	A
Acido hidroclicóricó, 20%	RT	A
Acido hidroclicóricó, 37%	RT	A
Acido hidrocianico	RT	A
Acido hidroflicóricó, 48%	RT	A
Acido hidroflicóricó, 75%	RT	A
Hidrógeno	RT	A

Peróxido de hidrógeno, 88%	RT	B
Sulfuro de hidrógeno	RT	A
Isooctano	RT	A
Alcohol isopropílico	RT	A
Eter isopropílico	RT	C
JP-4	RT	C
JP-5	RT	X
JP-6	RT	X
Kerosena	RT	B
Solventes de barniz	RT	C
Acido láctico	RT	A
Aceite de linaza	RT	A
Aceites lubricantes	158F(70C)	B
Soluciones de cloruro de magnesio	158F(70C)	A
Soluciones de hidróxido de magnesio	158F(70C)	A
Soluciones de cloruro mercurico	RT	A
Mercurio	RT	A
Alcohol metílico	158F(70C)	A
Metil etil cetona	RT	X
Cloruro de metileno	100F(38C)	C
Aceite mineral	RT	A
Mezcla de ácidos	RT	X
Nafta	RT	C
Naftaleno	176F(80C)	C
Acido nítrico, 10%	RT	B
Acido nítrico, 30%	RT	C

Acido nítrico, 60%	RT	X
Acido nítrico, 70%	RT	C
Acido nítrico, humeante	RT	X
Nitrobenceno	RT	C
Acido oléico	RT	B
Oleum, 20%	RT	C
Acido palmítico	158F(70C)	B
Percloroetileno	RT	X
Fenol	RT	B
Acido fosfórico, 20%	RT	T
Acido fosfórico, 60%	RT	A
Acido fosfórico, 70%	RT	T
Acido fosfórico, 85%	RT	A
Solución picklin (HNO ₃ 17%, HF 4%)	RT	B-C
Solución picklin (HNO ₃ 20%, HF 4%)	RT	X
Acido pícrico	RT	A
Soluciones de dicromato de potasio	RT	A
Soluciones de hidróxido de potasio	158F(70C)	A
Piridina	RT	X
Aceite SAE número 10	RT	C
SKYDROL 500	RT	C
Soluciones de jabón	158F(70C)	A
Soluciones de cloruro de sodio	RT	X
Dicromato de sodio, 20%	RT	A
Hidróxido de sodio, 46%	158F(70C)	A

Hidróxido de sodio, 50%	RT	A
Hidróxido de sodio, 73%	RT	T
Hipoclorito de sodio, 5%	RT	T
Hipoclorito de sodio, 20%	RT	B
Soluciones de peróxido de sodio	RT	A
Aceite de soya	RT	A
Cloruro estánico	RT	B
Cloruro estanoso, 15%	158F(70C)	A
Acido esteárico	158F(70C)	B
Azufre fundido	RT	A
Dióxido de azufre, gas	RT	A
Dióxido de azufre líquido	RT	A
Trióxido de azufre	RT	C
Acido sulfúrico, más de 50%	158F(70C)	A
Acido sulfúrico, 60%	RT	B
Acido sulfúrico, 90%	RT	X
Acido sulfúrico, 95%	RT	C
Acido sulfúrico, humeante (20% oleum)	RT	C
Acido sulfuroso	RT	X
Acido tánico, 10%	RT	A
Acido tartátrico	158F(70C)	A
Tolueno	RT	C
Fosfato de tributilo	RT	C
Tricloroetileno	RT	C

Fosfato de tricresilo	RT	X
Trietanolamina	158F(70C)	A
Soluciones de fosfato trisódico	RT	T
Turpentina	RT	C
Agua	212F(100)	A
Xileno	RT	X
Soluciones de cloruro de zinc	RT	A



DISOLVENTES PARA NEOPRENO

Los neoprenos crudos y las composiciones no vulcanizadas son solubles en hidcarburos aromáticos como el tolueno, en compuestos clorados como el tetracloruro de carbono y ortodichloro benceno, y ciertas cetonas como la metil etil cetona, los neoprenos S y W B que tienen gran cantidad de gel, son excepciones pues no son solubles en estos disolventes orgánicos. El neopreno ILA, aunque es un polímero sol, difiere algo de las características de solubilidad debido a que es un copolímero con acrilonitrilo. El neopreno no es soluble en acetona, alcoholes, y ésteres o la mayoría de hidrocarburos alifáticos, pero es soluble en mezcla de hidrocarburos aromáticos y alifáticos.

Dos o más disolventes que individualmente no disolverían al neopreno pueden muchas veces emplearse en combinación para formar soluciones homogéneas. La acetona y el queroseno son una combinación típica, otra es el acetato de etilo y el hexano. Todas las soluciones de neopreno GN y CG preparadas con combinaciones que contengan acetona son inestables. Algunas de ellas gelifican después de 24 Hrs, a 50°C, mezclas de acetato de metilo, acetato de etilo, metil etil cetona o cetonas más elevadas con hexano producen, no obstante, soluciones estables. Las soluciones de neoprenos AC, AD, W, WRT y WHV en disolventes que contengan acetona son todas estables.

La viscosidad de las soluciones de neopreno se pueden regular en cierto grado mediante la selección del disolvente, como vemos adelante. En general las combinaciones de disolventes dan viscosidad menores que las que dan los hidrocarburos aromáticos puros.

MEZCLAS DISOLVENTES PARA NEOPRENO

Componentes		Cantidad de componente A* % en volumen
A	B	
Acetona	ciclohexano	30 a 60
Acetona	hexano	30 a 60
Acetona	heptano	30 a 60
Acetona	keroseno	30 a 60
Metil etil cetona	hexano	30 a 100
Metil isobutil	hexano	30 a 100
Acetato de metilo	hexano	30 a 60
Acetato de etilo	hexano	40 a 80
Benceno	hexano	40 a 100
Tolueno	hexano	40 a 100

* Proporción que da soluciones homogéneas

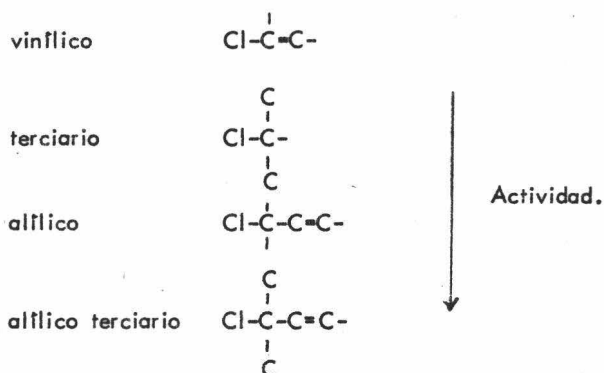
EFECTO DEL DISOLVENTE SOBRE LA VISCOSIDAD

Mezcla disolvente empleada	* viscosidad de la solución				
	Neopreno	AC	W	CG	GN
Tolueno		2700	1600	2200	1100
Tolueno/acetato de etilo	(20/80)	1500	1200	500	300
Tolueno/metil etilcetona	(20/80)	1500	1100	400	300
Tolueno/acetato de metilo	(30/70)	1500	1100	500	400
Acetona/hexano	(40/60)	1200	800	400	300

* Contiene 180 gr., de base seca en un litro de solución. La base seca contiene 100 partes en peso de neopreno, 4 partes de magnesia y 5 partes de óxido de zinc.

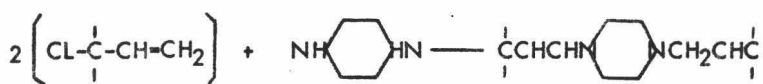
2 H.- TEORIA DE LA VULCANIZACION.

La reactividad del átomo de cloro varía de acuerdo con su posición relativa frente a los otros átomos de una molécula orgánica. Se ha establecido que la reactividad aumenta en el orden siguiente:



El cloro terciario alílico es altamente reactivo, está presente en el neopreno como resultado de su polimerización en 1,2. Este cloro lábil que abarca casi 1.6% del cloro total en el neopreno W hace posible la rápida vulcanización del neopreno con muchas clases de acelerantes orgánicos (difenilaminas, fenodiolos, o sus derivados, aminofenoles, tioureas y tioamidas).

Se ha propuesto la teoría de que los acelerantes bifuncionales del neopreno se transforman realmente en enlaces entre las cadenas poliméricas del neopreno -- como resultado de su bisalquilación por las cadenas del polímero en las posiciones del cloro activo. Con la piperazina la reacción se efectúa como sigue:

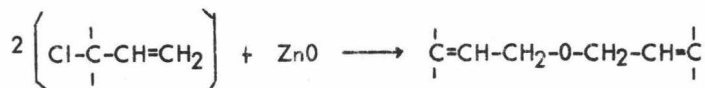


Los dos moles de ácido clorhídrico que se forman de la bisalquilación se neutralizan por la magnesia y el óxido de zinc normalmente presentes en las composiciones de neopreno, dando los correspondientes cloruros, el cloruro de zinc, un ácido de Lewis fuerte, cataliza la reacción de enlazamiento.

Las composiciones de neoprenos que no contienen óxido de zinc no vulcaniza fácilmente aún cuando esté presente un acelerante orgánico. Una confirmación complementaria que aboga por la naturaleza catalizadora del óxido de zinc, es proporcionada por los tipos de retardantes de vulcanización que tienen eficacia en el neopreno. Pueden clasificarse en dos grupos, los que rivalizan con el óxido de zinc para el ácido clorhídrico, tales como la magnesia y los que reducen la actividad catalítica del cloruro de zinc por coordinación, como el agua y la aminas aromáticas secundarias.

Cuando no está presente un acelerante orgánico el neopreno W únicamente ocurre una vulcanización parcial con los óxidos metálicos.

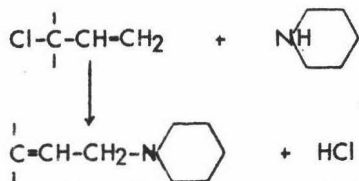
La naturaleza de los enlazamientos transversales que forman no es, sin embargo, conocida. La siguiente ecuación representada una posible reacción, pero no hay testimonio que pruebe la existencia de estos tipos eter.



Otro cambio puede implicar la formación de cloruro de zinc, primero por reacción del ZnO con el HCl que se libera de una oxidación del neopreno, después por una reacción tipo Friedel Crafts que incluya el cloruro de zinc.

Han sido llevados a cabo varios experimentos que apoyan la teoría de la

vulcanización por bisalquilación. Por ejemplo, se ha comprobado que en el neopreno solo se desarrollan vulcanizaciones muy débiles cuando productos químicos mono funcionales, como el fenol o la piperidina reemplazan los productos bifuncionales afines - como el catecol o la piperazina. Obviamente los productos monofuncionales pueden - completar un enlazamiento por bisalquilación aunque son capaces de ser monoalquilados y formar cadenas laterales como se indica a continuación.



El neopreno al estado de latex que se ha hecho reaccionar con piperidina - antes de separarlo, no puede ser vulcanizado satisfactoriamente por los acelerantes convencionales del neopreno como el NA-22 visto que el cloro activo unido a la cadena del polímero ha sido eliminado. Sin embargo cosa bastante interesante, el azufre - vulcaniza el neopreno tratado con piperidina produciendo vulcanizados resistentes. Esto sugiere que hay en el neopreno todos sitios de vulcanización disponibles además del cloro lábil. Es completamente probable que el azufre vulcanice el neopreno mediante las porciones insaturadas de la cadena en una reacción similar a la vulcanización del caucho natural con azufre.

El 1.6% de cloro terciario alílico en el neopreno W representa un punto de enlazamiento por cada 63 unidades cloroprénicas aproximadamente 36 sitios para una - molécula de neopreno con un peso molecular medio de 200,000.

De acuerdo con la teoría de la bisalquilación el grado de vulcanización alcanzaría un máximo dando la cantidad de acelerante usada sea estequiométricamente -

equivalente al cloro lábil de neopreno, cantidades mayores de acelerante causarán una disminución del grado de vulcanización ya que tiene lugar una saturación de los puntos de enlazamiento más que un real enlazamiento transversal.

La cantidad estequiométrica de catecol necesaria es 0.9 partes, suponiendo que son requeridos dos puntos de cloro activo para reaccionar con una mezcla de catecol (con una molécula) para formar un enlace transversal. El módulo aumenta hasta una concentración de acelerante de 0.9 partes y desciende rápidamente más allá de esta proporción de catecol.

Con los acelerantes de neopreno de la clase de las tioureas, debe buscarse un mecanismo de vulcanización, otro para la bisalquilación para explicar ciertas observaciones experimentales más recientes, por ejemplo, se ha demostrado que no hay disminución del grado de vulcanización cuando la concentración de NA-22 (etileno-tiourea) se aumenta considerablemente más allá de las cantidades requeridas por la estequiometría para reaccionar en el cloro terciario alílico. Además muchas tioureas tetrasustituidas, que son incapaces de ser bisalquiladas, se han encontrado que son vulcanizantes fuertes para el neopreno. Un mecanismo detallado sirviéndose aún del cloro activo, pero no incluyendo bisalquilación se ha propuesto para explicar la vulcanización del neopreno por las tioureas.

En éste mecanismo el acelerante tiourea se convierte en urea como resultado de la vulcanización, aproximadamente dos cloros alílicos se combinan con una tiourea para formar un puente o enlace. Empleando la aceleración con NA-22 (etileno tiourea) se ha demostrado la formación de etilen urea. Esto apoya en parte la teoría, pero son necesarios ulteriores estadios verificar éste mecanismo.

21.- U S O S.

En general las aplicaciones comerciales del neopreno son semejantes a las del caucho natural y caucho GRS de fines generales. Sin embargo, en condiciones normales del mercado, el neopreno es más caro y solo se usa cuando tiene ventajas comerciales que compensan el mayor precio. El neopreno se prefiere normalmente al caucho natural y al GRS en aquellos servicios donde se necesita resistencia a los aceites, a los disolventes, a muchos productos químicos y donde hay necesidad de un producto que no se degrade por la acción del calor, la luz solar, el ozono y los agentes atmosféricos.

La aplicación más importante del neopreno es la formación de una cubierta protectora de alambres y cables eléctricos. El objeto es proteger el alambre y al aislante contra daños mecánicos durante la instalación, contra la corrosión y la acción de la intemperie durante el servicio.

La propiedad de aislamiento eléctrico del neopreno es tan deficiente que el uso de este polímero como aislante es limitado. Sin embargo su excelente resistencia a los agentes atmosféricos, sus buenas cualidades de envejecimiento y sus buenas propiedades mecánicas han dado como resultado que se use algo como recubrimiento aislante en los conductores de las líneas aéreas para la transmisión de energía y para las comunicaciones. Parece probable que el neopreno se use también como aislante en los conductores y los cables de bajo voltaje de los edificios, donde sus excelentes propiedades mecánicas suprimen la necesidad de un recubrimiento protector. Se hace la composición de neopreno, se aplica a los conductores y vulcaniza por los mismos métodos empleados para el aislamiento de caucho.

El neopreno se usa para el recubrimiento protector de los conductores y los cables en proporción mucho mayor que el caucho u otros sucedáneos del caucho. Los compuestos de neopreno de mejor calidad se hacen con aproximadamente 50% de neopreno en peso. Por lo general se mezclan con negro de humo salvo cuando se quiere obtener compuestos coloreados.

Para mezclar los compuestos de neopreno se emplea la misma maquinaria que para los compuestos de caucho. Los revestimientos sobre cordones y cables portátiles y sobre cables subterráneos se aplican por extrusión. Se vulcanizan en un molde metálico; por lo general, una envoltura de plomo.

Los revestimientos de los cables más pequeños, de calidad algo inferior, se aplican y se curan por el método de vulcanización continua. La mayoría de los conductores y los cables hechos con una capa delgada de un compuesto de neopreno aplicada directamente sobre el aislamiento de caucho, recibe el compuesto de neopreno durante la operación de aplicar el aislamiento en forma de cinta con respaldo de lámina de estaño, que sirve de molde para la vulcanización. Este método de la cinta de estaño, permite controlar el grosor de la capa del compuesto de neopreno y asegura un buen enlace con el aislamiento de caucho.

Los compuestos de neopreno poseen buenas propiedades para envolturas de cables. No se deterioran por exposición prolongada a la luz solar y a los agentes atmosféricos, ni tampoco en los sitios húmedos, como cuando se instalan enterrados. Los compuestos de neopreno no son atacados por la mayoría de las sustancias que es probable se encuentren en servicio. Los cables portátiles de servicio fuerte se hacen casi exclusivamente con envolturas de neopreno. Una cantidad considerable de cables subterráneos

aislados con caucho se hacen en la actualidad con envolturas de neopreno. El uso de una capa relativamente delgada de un compuesto de neopreno aplicada directamente sobre el aislamiento de caucho de los conductores ha adquirido un desarrollo considerable y es probable que en el futuro reemplace a los trenzados de algodón y otros recubrimientos fibrosos en los conductores y los cables de mejor calidad.

Se emplean grandes cantidades de neopreno en la fabricación de mangueras, bandas transportadoras y bandas de transmisión que están expuestas a la acción de aceites, calor, intemperie a hidrocarburos combustibles.

Tiene uso en llantas de camiones, suelas de calzado, empaquetaduras de asiento, revestimiento de tanques de palastro, cierres por extrusión y multitud de moldes industriales, como arandelas monturas de motores y diafragmas para bombas. Se hacen composiciones de neopreno en forma de esponja para su empleo en cierres y amortiguadores y composiciones con un disolvente para formar cementos adhesivos y revestimientos protectores.

El latex de neopreno se usa para hacer adhesivos, telas revestidas con nylon, rayón, orlón, fibras acrílicas y dacrón, en guantes quirúrgicos e industriales, y otros artículos formados por inmersión como aditivos de papel que le da resistencia a la mojadura.

El neopreno también empieza a entrar en otro campo como en los cosméticos, se fabricó un jabón limpiador con neopreno. Este limpiador de manos consistente de un detergente y agua polímero sólido orgánico insoluble, con ángulo 60-110 con aceite mineral-agua; se utilizó 20% de hule de neopreno de 30 micras de diámetro a 100 micras -

de diámetro máximo formando un ángulo de contacto de 105-75 con la progresión y regresión de fase de aceite, fué adicionado a 80% en peso de jabón de sodio (80% de ácido -- de cebo y 20% de ácido de aceite de coco) en 1000% en peso de agua caliente. La dispersión fué secada pulverizada y presionada para dar jabón, el cual limpia las manos de emulsión de aceite, grafito mineral, sin frotar.

Los elastómeros con óxidos o hidróxidos de Cd, In, Zn, o Pb, o sus mezclas y formando películas. Los compuestos mecánicos reducen la electroquímica a metales. Por eso una solución de policloropreno (neopreno AD) en una mezcla solvente de heptano 50, tolueno 25, benceno 15, y cloro fenol 10% en volumen fué mezclado con 20-60% en volumen (basado en sólido total) CdO, de granulado a una dispersión homogénea, y recubriendo con una película de 1 mm. a platos de policarbonatos.

Los platos recubiertos fueron usados como cátodo en una solución acuosa con teniendo 10 g/l de KOH y fué reducido a 2.5-3 V. La razón de reducción depende - del contenido de CdO, con 38 cm² de superficie siendo reducido en 30 min. con 40% - en vol de CdO, y en menos de 12 hrs. a 25%. A 6 cm² de recubrimiento conteniendo 20% en vol. requirió 16 hrs. para ser reducido.

COMPOSICION DE NEOPRENO PARA GUANTES INDUSTRIALES

Neopreno (latex tipo 842A).....	100.0
Oxido de zinc.....	5.0
(a) Neozono D.....	2.0
(b) Tiouram M.....	1.0
(c) Tepidono.....	1.0
(d) Aquarex SMO.....	3.0
(e) Aquarex WAO.....	1.5
Arcilla dura.....	10.0
Negro SRF.....	5.0
(f) Parflux.....	3.0
Webnix (agente contra arrugamiento).....	Cant.Sufic.

(a) N-fenil -1-naftilamina

(b) Disulfuro de tetrametil tiouram

(c) Solución acuosa de n-butilditiocarbamato de sodio

(d) Solución acuosa de sal monosódica del oleato metílico

(e) Ingrediente activo, sulfato de Laurilo sódico

(f) Plastificante petrólico.

CAPITULO III

ESTUDIO DE MERCADO

Como ya hemos mencionado anteriormente, en México no se lleva a cabo la producción del monómero cloropreno y, en consecuencia, tampoco se lleva a cabo la polimerización de éste para obtener el neopreno, esto es debido a altos costos de fabricación, a un mercado incipiente, y a la falta de una tecnología propia para nuestro país.

En estudios anteriores se llegaba a la conclusión, que utilizando los métodos tradicionales, la materia prima debería ser importada. Ahora se está iniciando la fabricación de cloropreno partiendo del butadieno, esto abre una posibilidad para México, debido a que Pemex empezará a producir butadieno. La capacidad de la planta será aproximadamente de 55,000 toneladas anuales.

3.a. - IMPORTACIONES EN VOLUMEN Y CALOR. - Hasta 1965 se tienen registradas las importaciones de cloropreno neopreno, se establece un permiso para su importación y se les asigna una fracción arancelaria, que son las siguientes:

Cloropreno	2902B002
Neopreno (Latex)	4002B001
Neopreno (Sólido)	4002A001

Para nuestro estudio es necesario sumar las tres fracciones arancelarias como si se tratase de un solo producto, en las siguientes tablas aparece en forma condensada la importancia de dichos productos expresados en kilogramos brutos y su valor en pesos.

Hay que hacer notar que las tablas se dispusieron de la siguiente forma, - la primera tabla corresponden al neopreno en forma de Latex, la segunda al neopreno en forma sólida, y la tercera a la forma de cloropreno.

TABLA I

LATEX

AÑOS.	KILOGRAMOS BRUTOS	VALOR EN PESOS
1965	133 869	646 532
1966	56 572	354 991
1967	46 362	280 317
1968	102 754	600 650
1969	541 918	4 796 077
1970	230 018	1 279 451
1971	139 384	200 938
1972	686 397	4 516 195
1973	659 664	3 626 898

TABLA II

SOLIDO

AÑOS	KILOGRAMOS BRUTOS	VALOR EN PESOS
1965	1 017 338	12 805 349
1966	1 274 139	14 540 952
1967	1 358 293	16 659 781
1968	2 029 901	24 306 406
1969	1 606 428	18 912 987
1970	2 122 446	25 466 551
1971	2 043 803	24 768 140
1972	2 579 645	31 127 187
1973	2 990 105	35 562 854

TABLA III

CLOROPRENO

AÑOS	KILOGRAMOS BRUTOS	VALOR EN PESOS
1965	35 809	77 046
1966	160 909	342 680
1967	70 417	144 292
1968	19	900
1969	15	538
1970	230 018	425 680
1971	139 384	200 938
1972	1 767	35 860
1973	3 136	69 408

TABLA I (Sólido)

AÑO	PAIS DE PROCEDENCIA	CANTIDAD KG. BRUTOS.	VALOR EN PESOS	PRECIO POR KG.
1965	Estados Unidos	922 236	11,703 933	12.60
	Rep. Fed. Alemana	84 936	939,125	11.05
	Japón	10 166	162,291	11.95
1966	Estados Unidos	1,028 044	11,569 402	11.25
	Rep. Fed. Alemana	151 839	1,875 506	12.30
	Japón	94 256	1,096 044	11.60
1967	Estados Unidos	1,226 107	15,175 434	12.30
	Rep. Fed. Alemana.	27 828	345 100	12.40
	Japón	104 358	1,139 247	10.90
1968	Estados Unidos	1,559 001	19,040 350	12.20
	Rep. Fed. Alemana	76 588	1,027 723	13.40
	Francia	74 400	836 925	11.20
	Japón	319 914	3,401 408	10.60
1969	Canadá	52 948	585 263	11.07
	Estados Unidos	1,158 153	13,846 541	11.90

1970	Rep. Fed. Alemana	108 960	666 136	6.10
	Estados Unidos	121 058	613 315	5.10
1971	Rep. Fed. Alemana	284 993	3,499 848	12.15
	Estados Unidos	1,532 962	19,167 969	12.50
	Francia	12 675	128 308	10.20
	Japón	213 173	1,972 015	9.35
1972	Rep. Fed. Alemana	326 690	4,043 296	12.40
	Estados Unidos	1,994 359	24,405 622	12.15
	Francia	5 500	56 250	10.20
	Japón	253 096	2,622 019	10.30
1973	Rep. Fed. Alemana	376 920	4,355 652	11.60
	Estados Unidos	2,484 470	29,794 138	12.00
	Francia	13 200	135 000	10.25
	Japón	115 620	1,278 064	11.10

TABLA II

LATEX

AÑO	PAIS DE PROCEDENCIA	CANTIDAD KG. BRUTOS.	VALOR EN PESOS	PRECIO POR KG
1965	Estados Unidos.	85 889	351,014	4.08
	Rep. Fed. Alemana	12 685	115,682	9.11
	Reino Unido.	35 295	179,836	5,09
1966	Estados Unidos	55 022	332,620	6,04
	Rep. Fed. Alemana	3 549	22,203	6.02
	Francia	1	168	1.68
1976	Estados Unidos	41,967	243 596	5.80
	Rep. Fed. Alemana	4,395	36,721	8.30
1968	Estados Unidos	102,644	600,462	5,80
	Rep. Fed. Alemana	110	188	1.70
1969	Estados Unidos	409 036	3,800 161	9.20
	Rep. Fed. Alemana	86 922	515 978	5.90
	Japón.	45 960	479,938	10.40

1970	Estados Unidos	88 808	491,725	4.90
	Rep. Fed. Alemana	137 147	1,733 484	12.70
	Japón	258 180	2,747 699	10.60
1970	Francia	4 297	45 723	10.80
	Polinesia Francesa	5 080	52 500	10.50
1971	Rep. Fed. Alemana	284 993	3,499 848	12.25
	Estados Unidos	1,532 962	19,167 969	12.50
	Francia	12 675	128 308	10.20
	Japón	213 173	1,972 015	9.35
1972	Rep. Fed. Alemana	326 690	4,043 296	12.40
	Estados Unidos	1,994 359	24,405 622	12.25
	Francia	5 500	56 250	10.20
	Japón	253 096	2,622 019	10.30
1973	Rep. Fed. Alemana	376 920	4,355 652	11.60
	Estados Unidos	2,484 470	29,794 138	12.00
	Francia	13.200	135,000	10.25
	Japón	115 620	1,278 064	11.10

TABLA III

CLOROPRENO

AÑO	PAIS DE PROCEDENCIA	CANTIDAD KG. BRUTOS	VALOR EN PESOS	PRECIO POR KG.
1965	Estados Unidos	35 809	77 046	2.15
1966	Estados Unidos	160 909	342 680	2.12
1967	Estados Unidos	70 417	144 292	2.04
1968	Estados Unidos	19	900	47.00
1969	Estados Unidos	15	538	35.00
1970	Estados Unidos	154 613	425 680	2.75
1971	Estados Unidos	139 384	200 938	1.45
1972	Rep. Fed. Alemana	1 767	35 860	20.00
1973	Rep. Fed. Alemana	3 136	69 408	22.20

3.b.- PRINCIPALES USOS. - Se tomó una lista de las compañías principales que importaron éstos productos y se procedió a investigar el ramo de actividad de cada una de estas compañías, obteniéndose así una diversidad de usos, los principales en México son los siguientes:

- a).- Cemento de contacto.
 - b).- Industria de calzado.
 - c).- Industria de la construcción.
 - d).- Industria mueblera.
 - e).- Industria de artes gráficas.
- 1).- Se emplea en el pegado de hule a láminas metálicas.
 - 2).- En adhesivos de suelas y cueros.
 - 3).- Pegado y acabados en construcción.
 - 4).- Acabado y ensamblado de maderas.
 - 5).- Laminación, encuadernación y cintas adhesivas.

3.c.- PRINCIPALES CONSUMIDORES. - A continuación presentamos una lista representativa de los más importantes consumidores de neopreno en nuestro país.

- 1.- Henkel Onymex, S. A.
- 2.- Industrias Químicas Formex, S. A.
- 3.- I. Chemical de México, S. A. de C. V.
- 4.- Pegamentos y Aprestos, S. A.
- 5.- Pond's Sharp de México, S. A.
- 6.- Probst, S. A.

- 7.- Industrias Resistol, S. A.
- 8.- Industrias de Calzado Canada, S. A.
- 9.- Parker Seal de México, S. A.
- 10.- Hule Industrial, S. A.
- 11.- Citla, S. A.
- 12.- Ramón Peypoch Sucs, S. A.
- 13.- H.T.M.S.A.
- 14.- Ingeniería en Elastómeros, S. A.
- 15.- Hulva, S. A.
- 16.- Gommex, S. A.
- 17.- Servistol, S. A.
- 18.- Condumex, S. A.
- 19.- Unidol, S. A.
- 20.- Casco Química, S. A.
- 21.- Industrias Rino, S. A.
- 22.- Industrias Tuck, S. A.
- 23.- Qualitas de México, S. A.
- 24.- Monquímica, S. A.

Es de hacer notar que tanto el cloropreno como el neopreno no necesitan de permiso de importación, por esa razón resulta difícil recabar datos aproximados de cantidades que consumen éstas compañías.

3.d.- DISTRIBUCION GEOGRAFICA DE LOS CONSUMIDORES.- Con datos proporcionados por la Asociación Nacional de la Industria Química, Secretaría de Indus --

tría y Comercio y la Cámara Nacional de la Industria y la Transformación, se determina que la localización regional de los principales consumidores es casi en su totalidad en el Valle de México, por lo tanto, una posible localización para la planta de neopreno sería en el Estado de México que cuenta con todos los elementos de infraestructura necesarios. Otra segunda posibilidad nos la ofrece el Estado de Jalisco que también reúne los elementos necesarios y algunos de los principales consumidores.

Importadores principales de neopreno.- Algunos consumidores lo importan directamente, pero los más importantes son los siguientes:

- 1.- E. I. Dupont de Neumors I. Co.
- 2.- González Deloy, S. A.
- 3.- Química Hoechst, S. A.
- 4.- East Asiatic de México, S. A.
- 5.- Química Bayer, S. A.
- 6.- Mitsui de México, S. A.

CAPITULO IV

PROYECCION DE LA DEMANDA

Para proyectar una demanda es necesario partir de algunos datos y aplicar métodos estadísticos para verificar que éstos tengan una tendencia, que puede ser positiva o negativa, a continuación desarrollamos tres métodos estadísticos que nos indican el consumo de neopreno en los próximos años.

4.a.- METODO DE LA REGRESION LINEAL SIMPLE.- La ecuación base de este método representa matemáticamente una recta que es la siguiente:

$$Y = \alpha + \beta X$$

En donde Y representa las toneladas brutas de neopreno importado, X representan los años correspondientes, α y β representan constantes de proporcionalidad.

X	Y	X ²	Y ²	XY
1	1 187.016	1	1 408 969.0	1 187.0
2	1 491.620	4	2 224 870.5	2 983.2
3	1 475.072	9	2 175 831.5	4 425.2
4	2 132.674	16	4 547 982.7	8 530.7
5	2 148.361	25	4 615 193.2	10 741.8
6	2 507.077	36	6 285 049.0	15 042.4
7	2 700.222	49	7 291 080.0	18 901.5
8	3 267.808	64	10 668 516.8	26 142.4
0	3 653.010	81	13 344 409.0	32 877.1
46	20 563.060	285		120 831.3

$$XY = \frac{(\sum X)(\sum Y)}{n}$$

$$\beta = \frac{\frac{n}{\sum X^2} - \frac{(\sum X)^2}{n^2}}{n}$$

$$\beta = \frac{120\ 831 - \frac{(45)(20\ 563)}{9}}{285 - \frac{(45)^2}{9}}$$

$$\beta = 300$$

Para el cálculo de la otra constante de proporcionalidad tenemos la ecuación:

$$\alpha = \bar{Y} - \beta \bar{X}$$

En donde \bar{Y} y \bar{X} son las medias aritméticas de las toneladas brutas y los años respectivamente.

$$\bar{Y} = \frac{\sum Y}{n} = \frac{20\ 563}{9} = 2\ 284,8$$

$$\bar{X} = \frac{\sum X}{n} = \frac{45}{9} = 5$$

Sustituyendo valores en la ecuación:

$$\alpha = 2284,8 - (300)(5) = 2\ 284,8 - 1\ 500$$

$$\alpha = 784,8$$

Regresando a la ecuación inicial y sustituyendo valores de X, por ejemplo para X = 1

$$Y = 784,8 + (300)(1) = 1\ 084,8$$

Así sucesivamente obtenemos la siguiente tabla:

X	Y
1	1 084.8
2	2 384.8
3	1 684.8
4	1 984.8
5	2 284.8
6	2 584.8
7	2 884.8
8	3 184.8
9	3 484.8
10	3 784.8
11	4 084.8
12	4 384.8
13	4 684.8
14	4 984.8

Estos valores se encuentran graficados en la gráfica No. 1 que se puede consultar en el apéndice.

Enseguida necesitamos verificar si este método es confiable, y para eso vamos a calcular el coeficiente de correlación:

$$r = \beta \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{\sum (Y - \bar{Y})^2}}$$

X	Y	$X - \bar{X}$	$(X - \bar{X})^2$	$Y - \bar{Y}$	$(Y - \bar{Y})^2$
1	1 187.0	-4.0	16	-1097.8	1 204 284.8
2	1 491.6	-3.0	9	- 793.2	629 156.2
3	1 475.0	-2	4	- 809.8	655 776.0
4	2 132.6	-1	1	- 152.2	23 164.8
5	2 148.3	0	0	- 136.5	18 632.2
6	2 507.0	1	1	222.2	49 372.8
7	2 700.2	2	4	415.4	172 557.1
8	3 267.8	3	9	983.0	966 289.0
9	3 653.0	4	<u>16</u>	1368.2	<u>1 871 971.2</u>
			60		5 591 204.1

$$\rho = 300 \times \frac{60}{5\,591\,204} = 300(3.26 \times 10^{-3})$$

$$\rho = \underline{0.978}$$

El coeficiente de correlación es casi la unidad eso indica que el método es bueno y confiable.

$$1 - 0.958 = 0.042$$

$$(0.042) (100) = 4.2\%$$

El 4.2% nos indica la desviación que hay entre lo real y lo calculado, enseguida calculamos el error o ruido, utilizando las toneladas consumidas con respecto a las calculadas.

AÑOS X	TONELADAS BRUTAS IMPORTADAS	TONELADAS BRUTAS CALCULADAS	ERROR RUIDO
1	1 187.0	1 084.8	102.2
2	1 491.6	1 384.8	106.8
3	1 475.0	1 684.8	-209.8
4	2 132.6	1 984.8	147.8
5	2 148.8	2 284.8	-136.5
6	2 507.0	2 584.8	- 77.8
7	2 700.2	2 884.8	-184.6
8	3 267.8	3 184.8	83.0
9	3 653.0	3 484.8	<u>168.2</u>
			0.1

En la tercera columna está representando el error anual, si sumamos algebraicamente todos estos datos tenemos un error global de 0.1 toneladas, es decir - que de las ventas de 1965 a 1973 únicamente tendríamos 100 kgs almacenados.

4.b.- METODO CUADRATICO.-

Este método tiene como base la siguiente ecuación:

$$Y = A_0 + A_1x + A_2x^2$$

En donde Y representa las toneladas brutas de neopreno importado, y X -- los años correspondientes a dichas importaciones, A_0 , A_1 , A_2 , son constantes de --- proporcionalidad.

X	Y	X ²	X ³	X ⁴	XY	X ² Y
1	1187.0	1	1	1	1187.0	1187.0
2	1491.6	4	8	16	2983.2	5966.4
3	1475.0	9	27	81	4425.0	13275.0
4	2132.6	16	54	216	8530.4	34121.6
5	2148.3	25	125	625	10741.5	53707.5
6	2507.0	36	216	1296	15042.0	90252.0
7	2700.2	49	343	2401	18901.4	132309.8
8	3267.8	64	512	4096	26142.4	209139.2
9	3 653	81	729	6561	32877.0	295893.0

Para calcular las constantes de proporcionalidad es necesario establecer un sistema de tres ecuaciones, por haber tres incógnitas, por lo tanto:

$$Y = NA_0 + A_1 + X^2A_2 \text{ -----(1)}$$

$$XY = X^1A_0 + X^2A_1 + X^3A_2 \text{ -----(2)}$$

$$X^2Y = X^2A_0 + X^3A_1 + X^4A_2 \text{ -----(3)}$$

Sustituyendo los valores correspondientes en las ecuaciones anteriores tenemos:

$$20563.0 = 9A_0 + 45A_1 + 285A_2$$

$$120829.9 = 45A_0 + 285A_1 + 2015A_2$$

$$835851.5 = 285A_0 + 2015A_1 + 15293A_2$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones obtenemos los valores de las constantes de proporcionalidad

$$A_2 = 0.513$$

$$A_1 = 295$$

$$A_0 = 793.4$$

Una vez que tenemos los valores de las constantes regresamos a la ecuación inicial del método para dar valores a X, por ejemplo cuando $X = 1$:

$$Y = 793.4 + 295 X + 0.513 X^2$$

$$Y = 793.4 + 295 (1) + 0.513(1)^2$$

$$Y = 1\ 088.9$$

Tabulando de esta manera podemos calcular la demanda aparente de los --
próximos años, haciendo el cálculo para los próximos cinco años obtenemos:

X	X _{est}
1	1 088.9
2	1 385.4
3	1 683.0
4	1 981.6
5	2 281.2
6	2 581.6
7	2 883.4
8	3 186.0
9	3 490.0
14	5 021.0

La demanda para el año 1978 será de 5021 toneladas, la demanda es función lineal como lo muestra la gráfica número 3 que se encuentra en el apéndice, - para comprobar la confiabilidad de este método, calculamos el coeficiente de correlación lineal.

De la ecuación básica que es:

$$r^2 = \frac{(Y_{est} - \bar{Y})^1}{(Y_{est} - \bar{Y})^2}$$

Donde \bar{Y} y \bar{Y}_{est} son las medias aritméticas del consumo real y consumo aparente

rente

X	Y	X - \bar{Y}	(Y - \bar{Y}) ²	Y _{est}
1	1 187.0	+ 97.7	9 545.3	1 088.9
2	1 491.6	-793.1	629 087.6	1 385.4
3	1 475.0	-809.7	653 614.1	1 683.0
4	2 132.6	-152.1	23 134.4	1 981.6
5	2 148.3	-136.4	18 604.9	2 281.2
6	2 507.0	222.3	49 417.3	2 581.6
7	2 700.2	415.5	172 640.2	2 883.4
8	3 267.8	983.1	966 495.6	3 186.0
9	3 653.0	1368.3	1 872 244.9	2 490.0
			<u>4 396 784.3</u>	<u>20 561.1</u>

$(Y_{est} - \bar{Y}_{est})$	$(Y_{est} - \bar{Y}_{est})^2$
-1 195.6	1 429 319.3
- 899.1	808 380.8
- 601.5	361 802.2
- 302.9	91 748.4
- 3.3	10.9
297.1	88 268.4
598.9	358 681.2
901.5	812 702.2
1 205.5	<u>1 453 230.2</u>
	5 404 143.6

Sustituyendo valores en la ecuación del coeficiente de correlación tenemos:

$$r^2 = \frac{4\,396\,784.3}{5\,404\,143.6} = 0.813$$

$$r = 0.9$$

Por ser menor de la unidad y próximo a éste podemos decir que éste método también es aceptable, analizando un poco, tenemos una relación que nos indica la proporción inexplicable entre el consumo real y el consumo aparente.

$$1 - r^2 = \text{inexplicabilidad}$$

$$1 - 0.813 = 0.187$$

Esto quiere decir que existe una diferencia de 18.7% entre consumo real y consumo estimado.

CALCULO DEL ERROR.- Este cálculo sirve para hacer la comparación --

entre los cálculos y lo que se ha consumido realmente, obtenemos:

$$E = Y - Y_{est}$$

Así es que la diferencia para 1965 es:

$$E = 1\ 187.0 - 1\ 088.9 = 98.1$$

Haciéndolo de igual forma hasta 1973 obtenemos lo siguiente:

Años	Error
1965	98.1
1966	106.2
1967	-208.0
1968	151.0
1969	-132.9
1970	- 74.6
1971	-183.2
1972	81.8
1973	163.0
	<hr/>
	1.4

Como en el método de regresión lineal simple, si sumamos aritméticamente el error obtenemos una diferencia de solamente 1.4 toneladas de neopreno.

4.c.- METODO DE LA PROPORCION CON RESPECTO AL CONSUMO.-

Este método es útil para analizar la variación del consumo del volumen-importado. Este método prácticamente también nos proporciona una proyección de -

la demanda, es de gran ayuda, pues establece un criterio para verificar el aumento en el consumo en los años venideros.

Años	Importación	% Importación.
1965	1 187.0	5.78
1966	1 491.6	7.25
1967	1 475.1	7.15
1968	2 132.7	10.35
1969	21 148.4	10.20
1970	2 507.1	12.42
1971	2 700.2	13.10
1972	3 267.8	15.90
1973	3 653.0	17.70
	<hr/>	<hr/>
	20 563.1	99.85

La proporción relativa se calcula de la manera siguiente:

$$\text{Proporción Relativa} = \frac{\% \text{ del año siguiente}}{\% \text{ del año base}}$$

$$P_r \quad 1965/1966 = \frac{7.25}{5.75} = 1.25$$

$$Pr \times 100 = 125\%$$

$$Pr \ 1966/1967 = \frac{7.15}{7.25} = 0.985$$

$$Pr \times 100 = 98.5\%$$

$$Pr \ 1967/1968 = \frac{10.35}{7.15} = 1.44$$

$$Pr \times 100 = 144\%$$

$$Pr \ 1968/1969 = 10.20 = 0.985$$

$$Pr \times 100 = 98.5\%$$

$$Pr \ 1969/1970 = \frac{12.42}{10.20} = 1.22$$

$$Pr \times 100 = 122\%$$

$$Pr \ 1970/1971 = \frac{13.10}{12.42} = 1.06$$

$$Pr \times 100 = 106\%$$

$$Pr \ 1971/1972 = \frac{15.90}{13.10} = 1.215$$

$$Pr \times 100 = 121.5\%$$

$$Pr \ 1972/1973 = \frac{17.70}{15.90} = 1.105$$

$$Pr \times 100 = 110.5\%$$

Cálculo de la proporción relativa para el tiempo comprendido entre 1965 a 1973.

$$Pr \ L965/1973 = \frac{(7.25) (7.15) (10.35) (10.20) (12.42)}{(5.78) (7.25) (7.15) (10.35) (10.20)}$$

$$\frac{(13.10) (15.90) (17.70)}{(12.42) (13.10) (15.90)} = 3.04$$

Pr 1965/1973 = 304%

Analizando estos valores obtenidos en porciento tenemos que:

Para el período de 1965/1966 hubo un aumento en el consumo de un 25%

Para el período de 1966/1967 hubo un decremento de 1.5%.

Para el período de 1967/1968 hubo un aumento en el consumo de un 44%.

Para el período de 1968/1969 hubo un decremento de 1.5% en el consumo

Para el período de 1969/1970 hubo un aumento en el consumo de 22%.

Para el período de 1970/1971 hubo un aumento en el consumo de 6%

Para el período de 1971/1972 hubo un aumento en el consumo de 22.5%.

Para el período de 1972/1973 hubo un aumento en el consumo de 10.5%.

En total el aumento en el consumo de neopreno en el tiempo comprendido - entre 1965 a 1973 ha sido de un 304%, es decir, en menos de diez años el consumo se ha triplicado.

Capacidad de planta. - Después de analizar cada uno de los métodos estadísticos, podemos predecir cuales serán las necesidades de nuestro país para los próximos años; para 1984, se estará consumiendo aproximadamente 7000 toneladas de neopreno, además tomando en cuenta que una planta no se debe trabajar al 100% de su capacidad recomendamos la instalación de una planta para producir 10,000 toneladas anuales.

4.d.- SELECCION DE PROCESO.-

Existen varios factores que son determinantes y no permiten dudar al hacer la selección del proceso. La primera planta comercial para producir neopreno a partir del butadieno, empezó a trabajar recientemente en Grenoble, Francia con una -- capacidad de 20,000 toneladas anuales (20).

E.I. Dupnt de Neumors a declarado obsoleto el proceso que utiliza el acetileno(*) y toma medidas para fabricar el neopreno a partir del butadieno, modificando y utilizando sus plantas productoras de neopreno.

(*) Revista Hules y Plásticos Mexicanos, Septiembre 1972.

CAPITULO V

ANALISIS ECONOMICO

Para hacer un análisis económico es necesario partir de ciertas bases, que pueden ser establecidas o calculadas, nuestras bases son las siguientes:

- 1).- Tomamos el costo de producción de un mes.
- 2).- Se otorgan créditos a 30 días, por lo tanto las cuentas por cobrar corresponden a un mes de ventas.
- 3).- La inversión en inventarios se calcula tomando un mes de consumo de materia prima y un mes de producción en producto terminado.
- 4).- La inversión en inventarios, inmuebles, planta y equipo será para producir 10,000 toneladas anuales de neopreno en turno de ocho horas.
- 5).- Las ventas netas se calculan como el 96% de ventas brutas, el 4% son impuestos sobre ingresos mercantiles para la federación y gobiernos estatales.
- 6).- La inversión total se obtiene de la siguiente manera: 60% son acciones, y el 40% restante es un préstamo financiero a largo plazo pagando un interés del 13% para pagar en 10 años.
- 7).- Los gastos de administración y ventas se estiman en un 8% de las ventas netas.
- 8).- La depreciación se consideró en edificios y construcción de 5% anual, en maquinaria y equipo de 10%.

9).- La amortización de los gastos preoperativos es de 10%, también la --
amortización es de 10% en los gastos de arranque.

10).- El mantenimiento anual se consideró el 5% del capital fijo (incluye -
mano de obra y refacciones).

11).- La mano de obra directa es el salario mínimo vigente más 10% en --
prestaciones.

12).- A la supervisión se le asigna un sueldo de \$ 5,000.00 mensuales más
15% de prestaciones.

13).- Los gastos del laboratorio o investigación se fijan en 0.9% de las ven-
tas (1).

14).- Los costos por concepto de agua y energía eléctrica, son: el agua -
\$ 1.50 el metro cúbico, y la electricidad a 0.75 centavos el KWhr.

15).- El impuesto sobre la renta gravará las utilidades antes del impuesto -
en un 41%.

16).- El reparto de utilidades es del 10% sobre la utilidad neta después --
del impuesto.

17).- Se estima que hay un aumento del 5% anual en la mano de obra, --
supervisión, laboratorio y almacenes.

18).- Se considera constante el precio de venta del neopreno.

Petroleos Mexicanos tiene en la refinería de Ciudad Madero, Tamps, una capacidad instalada de 55,000 toneladas anuales de butadieno que arrancará a fines de 1974. Por lo tanto el proceso que debemos utilizar en México es el que utiliza butadieno y cloro como materia prima.

5.a.- ESTIMACION DE INVERSION.

Para estimar la inversión hemos tomado como base el libro Chemical Engineering Cost Estimations editado por Mc. Graw Hill y calculamos lo siguiente:

Capital fijo.

(1) Equipo e instrumentación	=	19,950,000
Instalación (80%0)	=	16,000,000
Edificios.	=	3,000,000
Terreno (10,000 m ²)	=	2,000,000
Servicios auxiliares (30%)	=	6,000,000
COSTO FISICO DE PLANTA	=	<u>46,950,000</u>
Ingeniería y construcción (10%)	=	<u>4,700,000</u>
COSTO DIRECTO DE PLANTA	=	51,650,000
Imprevistos (15% C.D.P)	=	<u>7,700,000</u>
CAPITAL FIJO.	=	69,350,000
Gastos Preoperativos.	=	<u>5,600,000</u>
		74,950,000

(1).- Panamericana de Evaluación - Mariano Escobedo # 752.

Capital Circulante

Materia Prima (1 mes)	=	2,230,000
Inventario de producto terminado.	=	965,000
Efectivo para operación (1 mes costo producción).	=	965,000
Cuentas por cobrar.	=	<u>6,000,000</u>
		10,160,000

Inversión total.

Capital fijo.	=	69,350,000
Gastos preoperativos	=	5,600,000
Capital circulante.	=	<u>10,160,000</u>
		85,110,000

Costos de Materia Prima.

Butadieno:

No requiere permiso de importación.

Fracción arancelaria: 29.01.B 003

(1) Precio: 8.30 por kilogramo.

Cloro:

No requiere permiso de importación.

Fracción arancelaria: 28.01.A 002

(2) Precio: 42.00 por kilogramo.



Peso molecular butadieno = 54

Peso molecular del cloro = 70 (71)

Peso molecular clorobutadieno = 88.5

Consideramos que la reacción es de 90% de eficiencia:

4,000 toneladas de neopreno anual.

335 toneladas de neopreno/mes.

Materia Prima necesaria:

Butadieno = 205 toneladas = 1,700,000

Cloro = 265 toneladas = 530,000
2,230,000

- (1) Shell de México, S. A. Durango # 199
- (2) Pennwalt, S. A. de C. V. Melchor Ocampo # 445

* Precios del Neopreno.

Lista de precios vigentes a partir del 1o. de Mayo de 1974.

TIPOS DE NEOPRENO	CANTIDAD	PRECIOS POR KG. PESOS
WRT, TRT, WK	Cualquier cantidad	18.63
TW, TW-100, WM-1	Hasta 500 kg.	17.25
	Más de 500 kg.	16.63
GRT, S, LD-2655	Hasta 2 toneladas	18.25
	Más de 2 toneladas.	17.63
GNA, WB, WX, GT	Hasta 500 kg.	16.88
	Más de 500 kg.	16.38
FB	Cualquier cantidad.	27.50
AC, AD, AF, AG.	Hasta 1 tonelada	13.13
	De 1 a 9 toneladas.	22.13
	Más de 9 toneladas.	21.63

Más el 4% de Ingresos Mercantiles.

* Dupont, S.A. de C. V. División de Elastomeros.

Costos de Servicios de La Ley de Hda, del D. D. F.

Agua.

Consumo bimestral en m³

Más de 500	=	\$ 1.50
Hasta 500	=	1.25
Hasta 250	=	1.00
Hasta 150	=	0.75
Hasta 100	=	0.50
Hasta 50	=	0.30

Costos de Energía Eléctrica (C.F.E)

Energía Eléctrica.

Tarifa # 2

1-50 KWhr.	=	\$ 0.50
101-200	=	0.60
201-500	=	0.75
501-6000	=	0.50
6000 ó más.	=	0.35

Más un impuesto para electrificación.

Costos directos de producción.

1975 = 4,000 toneladas de neopreno.

Materia Prima.	=	2,230,000
Mano de obra (40 hombres x 60x30x12)	=	8,650,000
Supervisión.	=	550,000
Mantenimiento.	=	3,467,500
Agua (50 lb/lb producto 20,000 mts cúbicos)	=	30,000
Energía Eléctrica (0.05 Kwhr/lb producto 44,250 x 0.90)	=	40,000
Vapor (21b/lb producto) 3.62 x 106 kgs de vapor	=	38,000
		<hr/>
		15,005,500

26 760 000
950 400
864 000
35.2 000

Costos Indirectos.

Laboratorio	=	6,500,000
Almacén (8 operarios x 2,000 x 12 meses)	=	192,000
Empaque (0.050 pesos/Kg. de producto)	=	200,000
		<hr/>
		6,892,000

Seguro (1% capital fijo)	=	700,000
Depreciación Anual equipo, instrumentación instalación 10%	=	4,356,600
Edificios (5%)	=	150,000
Servicios Auxiliares (10% 5 millones)	=	600,000
Amortización anual.	=	560,000
Gastos Financieros.	=	<u>3,850,000</u>
		17,108,000

Origen del Capital.

Activo circulante

Efectivo operación	=	965,000
Cuentas por cobrar	=	6,000,000
Inventario mat. prima.	=	2,230,000
Inventario prod. terminado.	=	<u>965,000</u>
		10,160,000

Activo fijo.

Capital fijo.	=	69,350,000
---------------	---	------------

Activo diferido.

Gastos preoperativos.	=	<u>5,600,000</u>
		74,950,000

CAPITAL SOCIAL 60%

85,110,000 = 51,066,000

Crédito a largo plazo 40%

13% interés anual. = 34,044,000

Pagos anuales por crédito = 3,850,000

Balance contable inicial 1975

Activo Circulante.

Efectivo disponible = 965,000

Efectivo en caja = 6,955,000

Inventario mat. prima. = 2,230,000

7263750
3262400

Activo fijo.

Inversión fijo. = 69,350,000 ✓

Activo diferido

Gastos preoperativos = 4,700,000

85,100,000

Pasivo.

A largo plazo (13%) 34,044,000

35 381 06

Capital contable.

Capital social = 51,066,000

85,100,000

3071590
32452650

Estado de Pérdidas y Ganancias.

1975

Unidades vendidas: 4,000 toneladas 4,000 x 18,000 \$/tonelada.	=	72,000,000
4% Ingresos Mercantiles	=	<u>2,900,000</u>
VENTAS NETAS.		59,100,000
Costos de producción	=	27,890,000
Gastos de administración	=	5,550,000
Financiamiento.	=	3,850,000
Depreciación.	=	5,106,600
Amortización	=	<u>560,000</u>

SUPERAVIT = 26,143,400

Flujo de Efectivo.

Ingresos.

Ventas - Cuentas por cobrar

72,000,000 - 6,000,000 = 66,000,000

Egresos

Costos directos (1 mes)

11,538,000 - 2,230,000 = 9,308,000

Costo indirecto.	=	6,892,000
Seguro	=	700,000
Ingresos mercantiles	=	2,900,000
Gastos adm. y ventas	=	5,550,000
Financiamiento	=	<u>3,850,000</u>
		29,206,000
Impuesto sobre la renta	=	10,718,794
Reparto de utilidades	=	<u>1,542,460</u>
		41,467,254
INGRESOS - EGRESOS	=	<u>24,532,746</u>

BALANCE CONTABLE FINAL 1975

Activo circulante.

Excedente efectivo	=	29,508,400
Efectivo operaci3n	=	4,550,000
Cuentas por cobrar	=	6,000,000
Inventario mat. prima.	=	2,230,000
Inventario producto	=	<u>4,550,000</u>
		46,838,400

Activo fijo.

Inmuebles y equipo	=	69,360,000
Depreciación.	=	<u>6,935,000</u>
		62,415,000

Activo diferido

4,700,000-470,000	=	4,230,000
-------------------	---	-----------

<u>Activo Total</u>	=	<u>113,483,000</u>
---------------------	---	--------------------

Pasivo

Proveedores mat. prima	=	2,230,000
A largo plazo.	=	34,044,000

Capital contable.

Capital social	=	51,066,000
Superávit.	=	26,143,400

<u>PASIVO TOTAL</u>	=	<u>113,483,400</u>
---------------------	---	--------------------

Análisis Económico 1976

La producción para 1976 debe ser de 4,500 toneladas de neopreno.

Costo de materia prima para 1 mes.

4,500 toneladas

12 meses = 375 toneladas/mes.

Para producir 375 toneladas se necesitan:

Butadieno 230,000 Kgs = 1,910,000

Cloro 297,000 Kgs = 594,000

COSTO MENSUAL MAT. PRIMA. 2,504,000

Costos Directos de Producción.

Materia prima = 2,504,000

Mano de obra = 9,082,500

Supervisión = 577,500

Mantenimiento = 3,467,500

Agua 22,500 m³ = 33,800

Energía Eléctrica. = 45,000

Vapor = 43,000

15,757,300

Costos Indirectos

Laboratorio	=	7,300,000
Almacén	=	201,600
Empaque.	=	<u>225,000</u>
		7,726,600
Seguro	=	700,000
Depreciación	=	4,356,000
Edificios	=	150,000
Servicios auxiliares	=	560,000
Amortización	=	460,000
Gastos financieros	=	<u>3,850,000</u>
		16,543,200

Estado de Pérdidas y Ganancias

Unidades vendidas: 4,500 toneladas =		81,000,000
4,500 x 18,000		
4% Ingresos Mercantiles	=	<u>- 3,240,000</u>
		77,760,000
Costo de producción	=	32,994,000
Gastos de Adm. y Ventas	=	6,200,000
Financiamiento	=	3,850,000
Depreciación	=	5,106,000
Amortización	=	<u>560,000</u>
		48,710,600
SUPERAVIT - 29,049,400		

Flujo de Efectivo.

Ingresos

Ventas-Cuentas por cobrar

81,000,000 6,750,000 74,250,000

Egresos

Costo directo (1mes)

15,050,800 2,504,000 12,546,800

Costos indirectos = 7,726,600

Seguro = 700,000

Ingresos Mercantiles = 3,240,000

Gastos de adm y ventas = 6,200,000

Financiamiento. = 3,850,000

34,263,400

Impuesto Sobre la Renta. = 11,940,500

Reparto de Utilidades. = 1,720,000

Pago a proveedores. = 2,230,000

15,860,500

50,123,900

INGRESOS - EGRESOS = 24,126,100

Balance Contable Final 1976

<u>Activo circulante.</u>	=	31,984,600
Excedente de efectivo.	=	4,004,000
Efectivo operación.	=	6,750,000
Cuentas por cobrar.	=	2,504,000
Inventario mat. prima.	=	<u>4,004,000</u>
Inventario producto.	=	49,246,600
 <u>Activo fijo.</u>		
Inmuebles y equipo	=	64,243,400
Depreciación.	=	<u>-5,106,600</u>
		59,136,800
 <u>Activo diferido</u>		
5,040,000 - 560,000	=	4,480,000
ACTIVO TOTAL	=	<u>112,813,400</u>

Pasivo

Proveedores mat. prima.	=	2,504,000
A largo plazo.	=	30,194,000
 <u>Capital Contable.</u>		
Capital social	=	51,066,000
Superávit.	=	<u>29,049,400</u>
PASIVO TOTAL	=	112,813,400

Análisis Económicos 1977

La producción para 1977 debe ser de 4,750 toneladas de neopreno.

Costo de materia prima para 1 mes.

$$\frac{4,750 \text{ toneladas}}{12 \text{ meses}} = 396 \text{ toneladas/mes}$$

Para la producción de 396 toneladas de neopreno se requiere de:

Butadieno = 243,000 Kgs	=	2,020,000
Cloro = 348,000 Kgs	=	<u>696,000</u>
COSTO MENSUAL MAT. PRIMA.		2,716,000

Costos directos de producción

Materia prima	=	2,716,000
Mano de obra	=	9,536,250
Supervisión	=	664,125
Mantenimiento	=	3,467,500
Agua 23,750 m ³	=	35,700
Energía eléctrica 52,547 KwHr.	=	47,300
Vapor	=	45,600
		<hr/>
		16,512,475

Costos Indirectos.

Laboratorio	=	7,700,000
Almacén	=	211,700
Empaque	=	<u>240,000</u>
		8,151,700
Seguro	=	700,000
Depreciación	=	4,356,000
Edificios	=	150,000
Servicios auxiliares	=	600,000
Amortización	=	560,000
Gastos financieros	=	<u>3,850,000</u>
		9,516,600

Estados de Pérdidas y Ganancias

Unidades vendidas:	4,750 toneladas	
4,750 x 18,000	=	85,500,000
4% Ingresos Mercantiles	=	<u>3,420,000</u>
VENTAS NETAS		82,080,000
Costo de producción	=	34,850,150
Gastos adm y ventas	=	6,670,000

Ingresos - Egresos = 38,529,150

BALANCE CONTABLE FINAL 1977

Activo Circulante

Excedente de efectivo	=	39,384,890
Efectivo operación	=	5,054,180
Cuentas por cobrar	=	7,125,000
Inventario mat. prima	=	2,716,000
Inventario producto	=	5,054,180
		<u>59,334,250</u>

Activo fijo

Inmuebles y equipo	=	69,350,000
Depreciación	=	<u>- 20,805,000</u>
		48,545,000

Activo diferido

4,700,000 - 1,410,000 = 3,290,000

ACTIVO TOTAL

111,169,250

Pasivo

Proveedores mat. prima	=	2,716,000
A largo plazo	=	26,344,000

Capital contable

Capital social	=	51,066,000
Superávit.	=	31,043,250

111,169,250

Análisis Económico 1978

La producción para 1978 debe ser de 5,000 toneladas de neopreno.

Costo de mat. prima para 1 mes.

$$\frac{5,000 \text{ toneladas}}{12 \text{ meses}} = 417 \text{ toneladas/mes.}$$

Para la producción de 417 toneladas de neopreno se requiere de:

Butadieno	= 255,000	=	2,115,000
Cloro	= 330,000	=	<u>660,000</u>
COSTO MENSUAL MAT. PRIMA.			2,775,000

Costos Directos de Producción

Materia prima.	=	2,775,000	
Mano de obra	=	10,013,460	
Supervisión	=	700,000	
Mantenimiento	=	3,467,500	
Agua	=	37,600	
Energía Eléctrica	=	50,000	
Vapor	=	<u>47,500</u>	
			17,090,960

Costos Indirectos

Laboratorio	=	8,100,000
Almacén.	=	222,300
Empaque.	=	<u>250,000</u>
		8,572,300
Seguro.	=	700,000
Depreciación.	=	4,356,600
Edificios	=	150,000
Servicios Auxiliares.	=	600,000
Amortización	=	560,000
Gastos Financieros	=	<u>3,850,000</u>
		18,788,900

Estado de Pérdidas y Ganancias

Unidades vendidas: 5,000 toneladas.

5,000 × 18,000	=	90,000,000
4% Ingresos Mercantiles	=	<u>3,600,000</u>
VENTAS NETAS		86,400,000
Costos de producción	=	36,678,400
Gastos Adm. y Ventas	=	6,900,000

Financiamiento	=	3,850,000
Depreciación	=	5,106,000
Amortización	=	<u>560,000</u>
		53,094,400

SUPERAVIT = 33,305,600

33305600

FLUJO DE EFECTIVO

Ingresos

Ventas - Cuentas por cobrar

90,000,000 - 7,500,000 = 82,500,000

Egresos

Costos directos (1 mes)

17,890,000 - 2,775,000 = 15,115,000

Costos indirectos = 8,572,300

Seguro = 700,000

Ingresos Mercantiles = 3,420,000

Gastos de Administración = 6,900,000

Financiamiento = 3,850,000

38,557,300

Impuesto Sobre la Renta = 18,020,600

Reparto de utilidades = 2,593,210

Pago a proveedores = 2,716,000

61,887,110

INGRESOS - EGRESOS =

20,612,890

Balance Contable Final 1978

Activo Circulante

Excedente de efectivo	=	43,272,530
Efectivo operación	=	5,831,535
Cuentas por cobrar	=	7,500,000
Inventario mat. prima	=	2,775,000
Inventario producto.	=	<u>5,831,535</u>
		65,210,600

Activo Fijo.

Inmuebles y equipo	=	69,350,000
- Depreciación.	=	<u>27,740,000</u>
		41,610,000

Activo diferido

4,700,000 - 1,880,000	=	<u>2,820,000</u>
		<u>109,640,600</u>
		=====

Pasivo

Proveedores materia prima	=	2,775,000
A largo plazo	=	22,494,000

Capital contable

Capital social	=	51,066,000
Superávit	=	33,305,600
		<u>109,640,600</u>
		=====

Análisis Económico 1979

La producción para 1979 debe ser de 5,500 toneladas de neopreno.

Costo de materia prima para 1 mes

$$\frac{5,500 \text{ toneladas}}{12 \text{ meses}} = 458 \text{ toneladas/mes.}$$

Para la producción de 458 toneladas de neopreno se requiere de:

Butadieno	= 280,000 Kgs.	=	2,325,000 \$
Cloro	= 362,000 Kgs	=	<u>724,000 \$</u>
COSTO MENSUAL MAT. PRIMA.			1,015,000

Costo Directos de Producción

Materia Prima	=	3,049,000	
Mano de Obra	=	10,514,200	
Supervisión.	=	805,000	
Mantenimiento	=	3,467,500	
Agua	=	41,250	
Energía Eléctrica	=	55,000	
Vapor.	=	52,250	
			<hr/>
			17,984,200 \$

Costos Indirectos

Laboratorio	=	8,900,000
Almacén	-	230,500
Empaque	-	<u>275,000</u>
		9,405,500
Seguro	=	700,000
Depreciación.	-	4,356,600
Edificios	=	150,000
Servicios auxiliares	=	560,000
Amortización	=	560,000
Gastos Financieros	=	<u>3,850,000</u>
		19,622,100

Estado de Pérdidas y Ganancias

Unidades vendidas: 5,500 toneladas.

5,500 x 18,000	=	99,000,000
4% Ingresos Mercantiles	=	<u>3,950,000</u>
VENTAS NETAS		96,050,000
Costos de producción	=	37,606,300
Gastos adm y ventas	-	33,020,000

Financiamiento	=	3,850,000
Depreciación	=	5,106,600
Amortización	=	560,000
		<u>54,822,900</u>

SUPERAVIT = 41,227,100 \$

FLUJO DE EFECTIVO.

Ingresos

Ventas - Cuentas por cobrar

99,000,000 - 8,250,000 = 90,750,000

Egresos

Costos directos (1 mes)

17,984,200 - 3,049,000 = 14,935,200

Costos indirectos = 9,405,500

Seguro = 700,000

Ingresos Mercantiles = 3,960,000

Gastos de Administración = 7,700,000

Financiamiento = 3,850,000
40,550,700

Impuesto sobre la renta = 20,582,300

Reparto de Utilidades = 2,971,900

Págo a proveedores = 2,775,000
66,879,900

INGRESOS - EGRESOS = 23,870,100

Balance Contable Final 1979

Activo Circulante

Excedente de efectivo	=	53,296,300
Efectivo operación	=	6,182,900
Cuentas por cobrar	=	8,250,000
Inventario mat. prima.	=	3,049,000
Inventario producto	=	<u>6,182,900</u>
		76,961,100

Activo Fijo

Inmuebles y equipo	=	69,350,000
Depreciación.	=	<u>- 34,675,000</u>
		34,675,000

Activo Diferido

4,700,000 - 2,350,000		<u>2,350,000</u>
-----------------------	--	------------------

113,986,100
=====

Pasivo

Proveedores mat. prima	=	3,049,000
A largo plazo	=	18,644,000

Capital Contable

Capital Social	=	51,066,000
Superávit	=	<u>41,227,100</u>
		113,986,100

C O S T O S D E P R O D U C C I O N

	1975	1975	1977	1978	1979
Materia Prima	2,230,000	2,504,000	2,716,000	2,775,000	3,049,000
Mano de Obra	8,650,000	9,082,500	9,536,250	10,013,460	10,514,200
Supervisión	550,000	577,500	664,125	700,000	805,000
Mantenimiento	3,467,500	3,467,500	3,467,500	3,467,500	3,467,500
Agua	30,000	33,800	35,700	37,500	41,250
Energía Eléctrica	40,000	45,000	47,300	50,000	55,000
Vapor	<u>38,000</u>	<u>43,000</u>	<u>45,600</u>	<u>47,500</u>	<u>52,250</u>
Costos Directos	15,005,500	15,757,300	16,512,475	17,090,960	17,984,200
Laboratorio	6,500,000	7,300,000	7,700,000	8,100,000	8,900,000
Almacén	192,000	201,600	211,700	222,300	230,500
Empaque	200,000	225,000	240,000	250,000	275,000
Depreciación.	5,106,000	5,106,600	5,106,600	5,106,600	5,106,600
Amortización	560,000	560,000	560,000	560,000	560,000
Gastos Financieros	<u>3,850,000</u>	<u>3,850,000</u>	<u>3,850,000</u>	<u>3,850,000</u>	<u>3,850,000</u>
Costos Indirectos.	16,408,000	17,243,200	17,668,300	18,088,900	18,922,100
Seguro	700,000	700,000	700,000	700,000	700,000
Costo Total	32,113,500	33,700,500	34,880,775	35,879,860	37,606,300

FLUJO DE LOS EFECTIVOS

<u>INGRESOS</u>	1975	1976	1977	1978	1979
Ventas	72,000,000	81,000,000	85,500,000	90,000,000	99,000,000
Crédito Otorgado	6,000,000	6,750,000	7,150,000	7,500,000	8,250,000
 <u>EGRESOS</u>					
Costos Directos de Producción	9,368,000	15,050,800	16,481,850	17,890,000	17,984,200
Costos Indirectos.	6,892,000	7,726,600	8,151,700	8,572,300	9,405,500
Seguro	700,000	700,000	700,000	700,000	700,000
Financiamiento	3,850,000	3,850,000	3,850,000	3,850,000	3,850,000
Ingresos Mercantiles	2,880,000	3,240,000	3,420,000	3,600,000	3,960,000
Gastos de Adm y -- Ventas.	5,550,000	6,200,000	6,670,000	6,900,000	7,700,000
I. S.R.	10,718,794	14,048,000	12,727,750	18,010,600	20,582,300
Pago a Proveedores		2,230,000	2,504,000	2,716,000	2,775,000
Reparto de Utilidades	<u>1,542,760</u>	<u>1,710,000</u>	<u>1,831,550</u>	<u>2,593,210</u>	<u>2,971,900</u>
	41,501,554	54,755,400	56,336,850	64,832,110	69,928,900
 <u>INGRESOS - EGRESOS.</u>	 36,498,446	 32,994,600	 36,313,150	 32,667,890	 37,321,100

ESTADO DE PERDIDAS Y GANANCIAS

	1975	1976	1977	1978	1979
Unidades Vendidas	72,000,000	81,000,000	85,500,000	90,000,000	99,000,000
Ventas Netas	69,100,000	77,760,000	82,080,000	86,400,000	96,050,000
<u>COSTOS Y GASTOS</u>					
Costos de Producción	27,890,000	32,994,000	34,850,150	36,678,400	37,606,300
Costos de Adm y Ven- tas.	5,550,000	6,200,000	6,670,000	6,900,000	7,700,000
Financiamiento	3,850,000	3,850,000	3,850,000	3,850,000	3,850,000
Depreciación.	5,106,600	5,106,600	5,106,600	5,106,600	5,106,600
Amortización	<u>560,000</u>	<u>560,000</u>	<u>560,000</u>	<u>560,000</u>	<u>560,000</u>
	42,956,600	48,710,600	51,036,750	53,094,400	54,822,900
Utilidad Antes I.S.R	26,143,400	29,049,400	31,043,250	33,405,600	41,227,100
Utilidad Antes del Re- parto de Utilidades	15,424,600	17,200,000	18,315,500	19,709,300	20,644,800
Utilidad Neta	13,882,140	15,480,000	16,483,950	17,738,300	18,580,300
% Utilidad Neta So- bre Ventas Netas	18.8	20.0	21.2	20.4	19.3
Capital Social	25.5	30.2	32.3	34.6	36.4

BALANCE CONTABLE

<u>ACTIVO CIRCULANTE</u>	INICIAL	1975	1976	1977	1978	1979
Excedente Efectivo.	965,000	29,508,400	31,984,600	39,384,890	43,272,530	53,296,300
Efectivo en Caja	6,955,000	4,550,000	4,004,000	5,054,000	5,831,535	6,182,900
Cuentas por Cobrar		6,000,000	6,750,000	7,125,000	7,500,000	8,250,000
Inventario Mat.Prima.	2,230,000	2,230,000	2,504,000	2,716,000	2,775,000	3,049,000
Inventario Producto		4,550,000	5,253,500	5,620,100	5,831,535	6,182,900
<u>ACTIVO FIJO</u>						
Inmuebles y Equipo	69,350,000	69,350,000	69,350,000	69,350,000	69,350,000	69,350,000
Depreciación		6,935,000	13,870,000	20,805,000	27,740,000	34,675,000
Activo Diferido	4,700,000	4,700,000	4,700,000	4,700,000	4,700,000	4,700,000
Amortización		470,000	940,000	1,140,000	1,880,000	1,350,000
<u>PASIVO</u>						
Proveedores		2,230,000	2,540,000	2,716,000	2,775,000	3,049,000
A Largo Plazo	34,044,000	34,044,000	30,194,000	26,344,000	22,494,000	18,644,000
<u>CAPITAL CONTABLE</u>						
Capital Social	51,066,000	51,066,000	51,066,000	51,066,000	51,066,000	51,066,000
Superávit.		26,143,400	29,049,400	31,043,250	33,305,600	41,227,100
% de Pasivo Sobre Inversión Total	100	139	142	141.8	144	146

Punto de Equilibrio

Se llama punto de equilibrio al momento en el cual, la suma de gastos fijos, variables y regulados es igual a los ingresos por concepto de ventas brutas, dicho de otra manera, a partir de ese punto no es rentable la planta.

La manera de determinar ese punto es dando tres valores de capacidad de producción; un valor debe ser bajo, uno medido y otro alto.

<u>Costos fijos.</u>	1,000	5,000	10,000
Seguro	700,000	700,000	700,000
Amortización	560,000	560,000	560,000
Depresiación	<u>5,106,000</u>	<u>5,106,000</u>	<u>5,106,000</u>
	6,366,000	6,366,000	6,366,000

Costos variables

Materia prima	557,500	2,787,500	5,575,000
Empaque	50,000	250,000	500,000
Agua	7,500	37,500	75,000
Vapor	9,500	47,500	95,000
Energía Eléctrica	<u>10,000</u>	<u>50,000</u>	<u>100,000</u>
	634,500	3,172,500	6,345,000

Costos regulados

Mano de obra	2,162,500	10,812,500	21,625,000
Supervisión	137,500	687,500	1,375,000
Laboratorio	1,625,000	8,125,000	16,250,000
Mantenimiento	866,875	4,334,375	8,668,750
Financiamiento	965,000	4,825,000	9,650,000
Gastos administrativos	1,287,500	6,937,500	13,875,000
Impuestos	725,000	3,625,000	7,250,000
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	7,869,375	39,346,875	78,693,750
VENTAS	18,000,000	90,000,000	180,000,000

$$P.E. = \frac{(0.3)(G.R.)(Pr)}{V.B. - G.V. - (0.7)G.R.}$$

P.E. - punto de equilibrio.

G.R. - gastos regulados a 100% cap.

Pr. - 100% producción.

V.B. - gastos variables a 100% cap.

Por lo tanto, el punto de equilibrio para una planta de neopreno cuya capacidad de producción es de 10,000 toneladas anuales, es la siguiente:

$$P.E. = \frac{(0.3)(78.693)(10,000)}{180 - 6.345 - (0.7)(78.693)}$$

$$P.E. = \frac{1855 \text{ toneladas/año}}{\text{-----}}$$

C O N C L U S I O N E S .

El objetivo de esta tesis es principalmente recopilar toda la información posible, para que en un futuro próximo se pueda producir neopreno en México a partir de butadieno, debido a que Petroleos Mexicanos está ya instalando una planta cuya capacidad es de 55,000 toneladas anuales de butadieno.

En México la producción de neopreno es recomendable por factores ya expuestos, pero también es posible pensar en llevar a cabo únicamente la polimerización, si no es posible la instalación completa de la planta, de todas maneras la polimerización es rápida y el costo resulta bajo.

El proceso seleccionado para la producción de neopreno es altamente eficaz y el costo de la materia prima es más bajo que el acetileno, la halogenación se lleva a cabo más fácilmente, el índice de impurezas es bajo, y el costo del equipo es menor.

La única ventaja que ofrece el proceso del acetileno, es una halogenación y deshalogenación que es sencilla.

Prácticamente todas las compañías consumidoras más fuertes se encuentran localizadas en el Distrito Federal y zonas aledañas, por lo tanto es recomendable la localización de la planta en el Valle de México preferentemente en el Estado de México, en donde además de consumidores, se cuenta con todos los servicios y obras de infraestructura necesarias.

La demanda prevista para 1980 es de aproximadamente 5500 toneladas, con la salvedad que solo se dispuso de la información de las importaciones desde 1965 a

la fecha, o sea un intervalo de ocho años desde el punto de vista estadístico no son suficientes datos, a pesar de que los coeficientes de correlación nos indican bastante confiabilidad.

Los dos métodos estadísticos utilizados, el de los cuadrados mínimos y el de regresión lineal simple dan amplia confiabilidad para predecir la demanda.

Los usos a que se destina el cloropreno y el neopreno en México abarcan muchas ramas de la industria, sin embargo el 95% se utiliza en la industria huleira, por lo tanto no existe el peligro del surgimiento de un producto que pueda sustituirlo ya sea parcial o totalmente.

Del análisis económico, de la estabilidad de consumo y la tendencia de un crecimiento constante podemos concluir, en pocas palabras que es recomendable la instalación de una planta para producir neopreno a partir de butadieno; la inversión es rentable a pesar que puedan surgir gastos o costos imprevistos el margen dado en el cálculo económico es amplio y encontramos satisfactorios todos los elementos disponibles para la realización de la planta.

A P E N D I C E

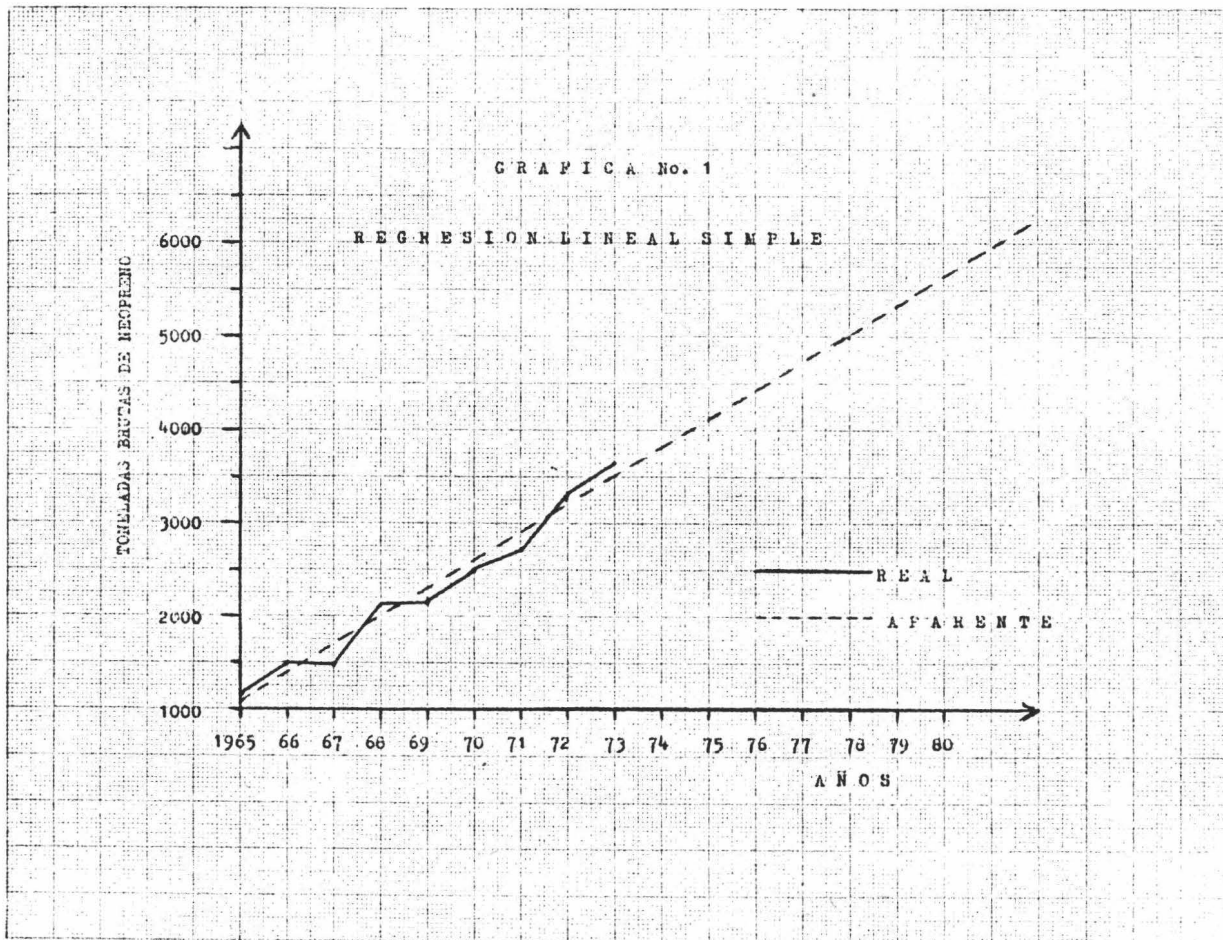
B I B L I O G R A F I A

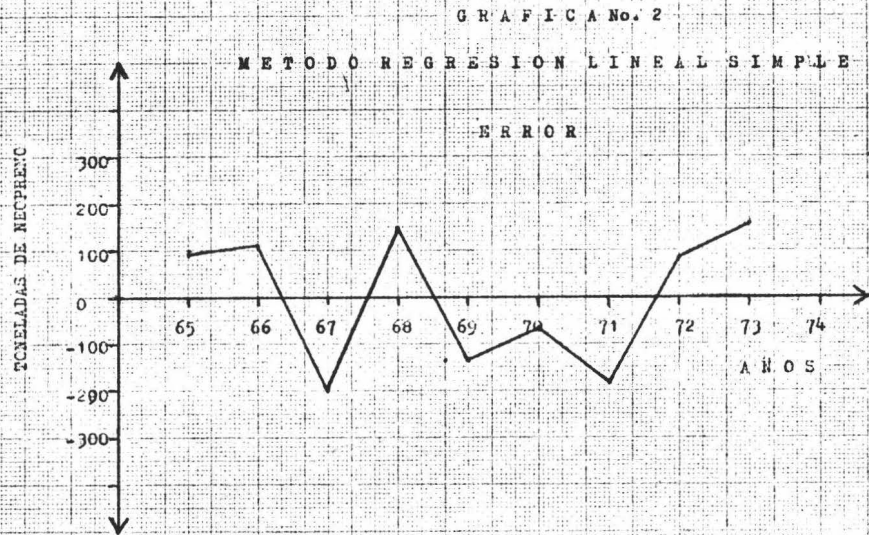
- 1.- Sancier, Robert Aries Chemical Cost Estimations
Pág. 42, Mc.Graw Hill, New York, 1955
- 2.- An Engineering Report Dupont Neoprene, Pág. 10-24
E.I. Dupont de Neumors Ico, Willington, 1970.
- 3.- Applied Science I. Tecnology, Index.
Peinhold Publising Co. 1969.
- 4.- Barron, Harry Modern Synthetic Rubber, Pág. 110-115
Wiley N.Y., 2da. Edición, 1960.
- 5.- Carother Will, Cllins W.I., Journal of the American
Chemical Society, Soc. 53-4203, 1931.
- 6.- Chemical Abstract, N.Y., E.E., 1965-1971
- 7.- Chemical Engineering News, Pág. 42, 43. Wiley N.Y., 1963.
- 8.- Condensed Chemical Dictionary, Pág. 219, 657 Seventh Ed.
Mc. Graw Hill, New York, 1968.
- 9.- Clark I, Hawley. Enciclopedia de Quimica Pág. 274, 794, 1067
Ed. Omega, 1970.
- 10.- Denka Cloroprene (Poly Cloroprene) Report
Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, Japan 1970.

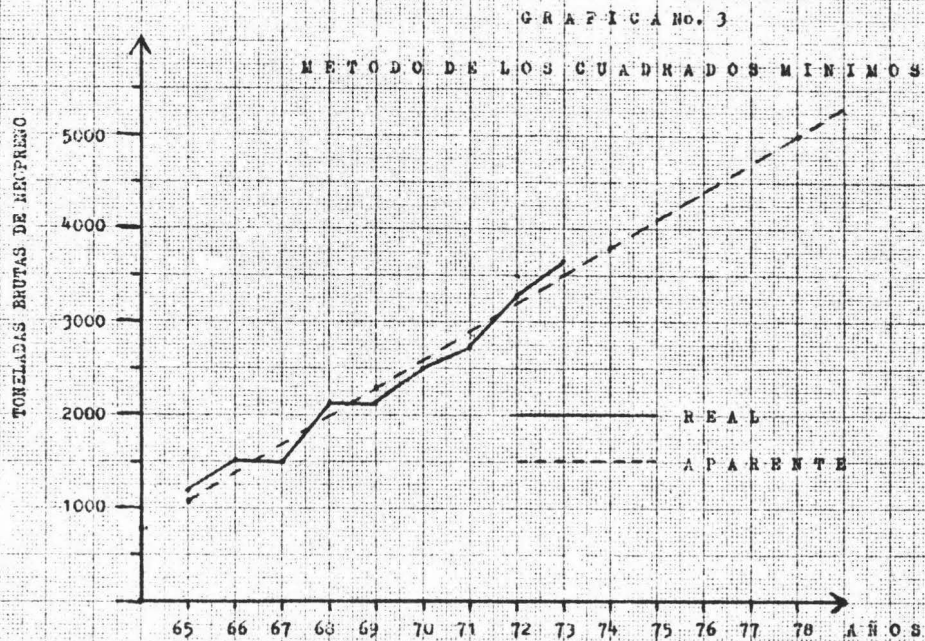
- 11.- Engineering Guide to the Chemical Resistance of Dupont Synthetic Rubbers.
Elastomer Chemical Department Willmington, E. U. 1969.
- 12.- Fisher, Harry L, Chemistry of Natural and Synthetic Rubbers
Pág. 97, 100 Reyhold P., New York, 1968.
- 13.- Engel, H. C., Structural Plastics, Pág. 1, 2, 3
Mc.Graw Hill Book Co. 1965.
- 14.- Herbert R. Simonds, Souce book of the New Plastics
Pág. 45, Reinhold Publishing Co. 1967.
- 15.- Huntress E. H., Organic Chlorien Compounds
Pág 75, 972 Wiley, N.Y, 1968.
- 16.- Kirk, Othmer. Enciclopedia Tecnológica Química.
927-3, 908-11, 215-5, 705-7, 865-4, Mèxiio, 1965.
- 17.- Lionel K. Arnold. Introduction to plastics.
Pág. 150, Mc.Graw Hill Col. N.Y., 1960
- 18.- Whittington Lloyd R., Whittingthon Dictionary of Plastics
Pág 162, Technomic Publications, N.Y., 1963.
- 19.- Perry Chilton, Patrik Kirk. Perry Chemical Engineering
Hand Book, 4a. Ed. Sec. 23, 1960.
- 20.- Bellring F. J., Hollis C.E., Petrochemical
Development Handbook, Pág. 52, Gulf Publishing Co. Texas, 1969.

21.- Murray R. M, Thompson D. C, Los Neoprenos.

Págs 2, 16, 67, 72, 83, 93 E. I. Dupont de neumors Co. Delaware,
1964.



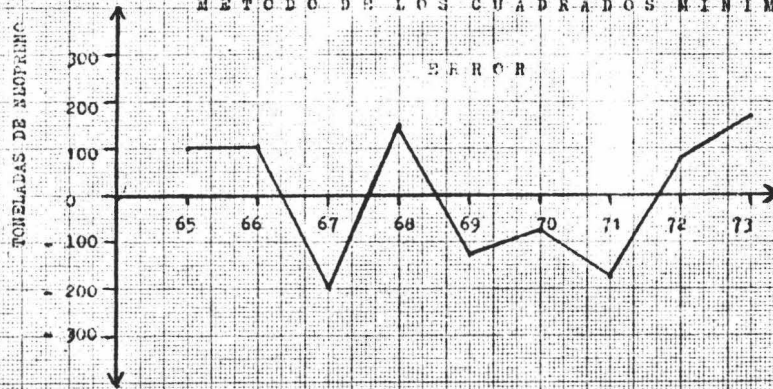




GRAFICA No. 4

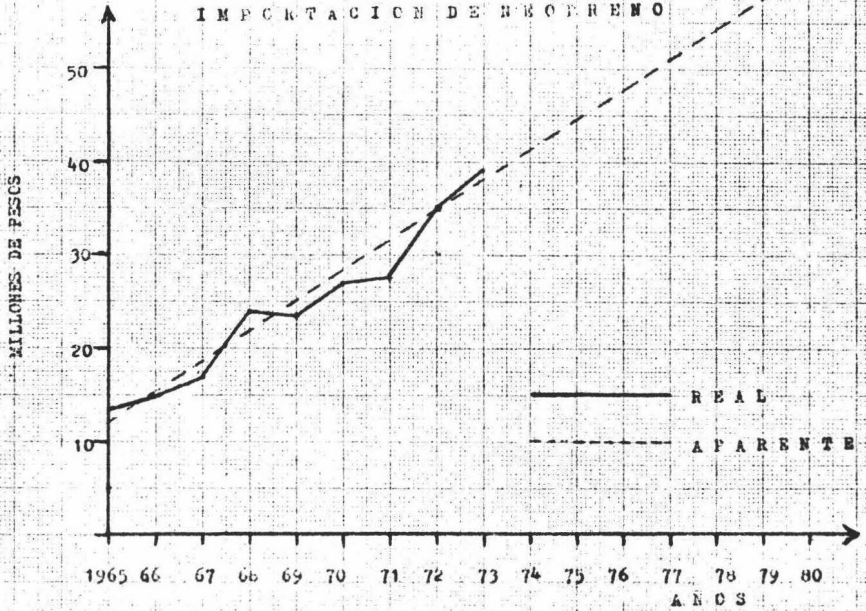
METODO DE LOS CUADRADOS MINIMOS

ERROR



GRAFICA # 5

IMPORTACION DE HIELO REFRIGERADO



GRAFICA # 6

PROPORCION RELATIVA

