



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

78  
Res

FACULTAD DE QUIMICA

FORMULACION DE ADHESIVOS  
TERMOFUSIBLES BASE SBS

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

**MA. SONIA LIMON RODRIGUEZ**

ASESOR: M. EN C. MARIA AMELIA CRUZ ESCARCEGA



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



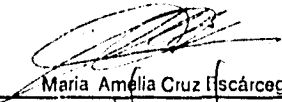
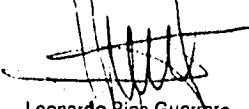
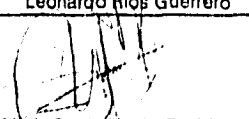
**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**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.

**JURADO ASIGNADO**

<b>Presidente</b>	Prof. Maria Amelia Cruz Escárcega.
<b>Vocal</b>	Prof. Leonardo Rios Guerrero.
<b>Secretario</b>	Prof. Eduardo Romero Nochebuena.
<b>Primer Suplente</b>	Prof. Rafael Herrera Nájera.
<b>Segundo Suplente</b>	Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado.
<b>Sitio donde se desarrollo el tema</b>	Laboratorio de Polimeros, Edificio E, Fac. de Química. CID Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico S.A. de C.V., Lerma Edo. de México.
<b>Asesor del Tema</b>	 María Amelia Cruz Escárcega
<b>Supervisor Técnico</b>	 Leonardo Rios Guerrero
<b>Sustentante</b>	 María Sonia Limón Rodríguez

## **DEDICATORIAS**

*A Dios...*

*Por darme el ser y por permitirme ver cada día un nuevo amanecer; observar que la vida es maravillosa y que hay que vivirla y luchar por ella.*

*A mis Padres...*

*A quienes quiero y admiro muchísimo porque se que siempre han deseado lo mejor para mí, porque de una o de otra manera siempre me ha apoyado y enseñado vivir con fe.*

*A ti, Javier...*

*Porque a lo largo de mi carrera siempre estuviste a mi lado apoyándome y brindándome tu cariño. En los momentos más difíciles conte con un verdadero amigo que con su amor y ternura me ayudo a culminar esta etapa de mi vida.*

*Gracias AMOR....*

*A mis Asesores...*

*Gracias Amelia por tu apoyo y cariño, por la paciencia que me tuviste durante todo este tiempo, por tu confianza y "regaños".*

*Gracias Leonardo y Eduardo por compartirme sus experiencias y consejos para este trabajo.*

*Al CID...*

*Por su formación y apoyo para la realización de esta tesis. A todas aquellas personas que me ayudaron día con día a culminar este trabajo.*

*A mis Amigos....*

*Quienes siempre han estado a mi lado cuando más los he necesitado.*

*ÍNDICE*

*GENERAL*

TESIS DE LICENCIATURA

FORMULACIÓN DE ADHESIVOS  
TERMOFUSIBLES BASE SBS

## ÍNDICE GENERAL

---

### CAPÍTULO I " INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS "

	Pág.
Introducción	01
Objetivos	02

### CAPÍTULO II " MARCO TEÓRICO "

<i>Teorías de Adhesión</i>	03
1. Teorías de la Difusión	03
2. Teoría de la Adhesión Mecánica	04
3. Teoría Electroestática	04
4. Teoría de Mojado y Energía Superficial	04
<i>Adhesivos Termofusibles o "Hot Melts"</i>	07
1. Base EVA	07
2. Base Polietileno	07
3. Base Poliolefinas Amorfás	08
4. Base Hule	08
5. Base Poliamidas	08
6. Base Poliésteres	08
7. Base Otros Polímeros	08
Elastómeros Termoplásticos	11
Resinas Pegajosantes	17
a) Resinas compatibles con los bloques finales	19
b) Resinas compatibles con los medios bloques	19
Plastificante	21
Ceras	22
Antioxidantes	23
Parámetro de Solubilidad	25
Aplicación de los Adhesivos Sensibles a la Presión	27
Propiedades Dinámico Mecánicas	28
Microscopía Electrónica	30

## ÍNDICE GENERAL

---

	Pág.
<i>Temperatura de Transición Vitrea</i>	30
Tg y Copolímeros	32
Interpretación molecular de Tg	32
Correlaciones para determinar la Tg de los PSA	33
Funcionalidad	34

### CAPÍTULO III " FORMULACIONES "

Formulaciones realizadas	35
<i>Descripción de los Hules y las Resmas</i>	37
1. Zonatac 501	37
2. Zonarez M1115	37
3. Regalrez 1085	38
4. Solprene 411	39
5. Solprene 1840	40

### CAPÍTULO IV " DESARROLLO EXPERIMENTAL "

<i>Microscopía Electrónica</i>	41
<i>Análisis Térmico</i>	41
<i>Análisis de Funcionalidad</i>	42
1. Aplicación del Adhesivo	42
2. Geometría del Panel de Prueba	43
3. Pruebas de Funcionalidad	44

## ÍNDICE GENERAL

---

### CAPÍTULO V " ANÁLISIS DE RESULTADOS "

	Pág.
<i>Microscopía Electrónica</i>	45
Micrografía de la Formulación No. 1	46
Micrografía de la Formulación No. 2	46
Micrografía de la Formulación No. 3	47
Micrografía de la Formulación No. 4	47
Micrografía del Solprene 411 (Foto No. 5)	48
Micrografía del Solprene 1840 (Foto No. 6)	48
 <i>Análisis Térmico</i>	 49
Gráfica de DSC del Solprene 411	50
Gráfica de DSC del Solprene 1840	50
Gráfica de DSC de la Formulación 1	51
Gráfica de DSC de la Formulación 2	51
Gráfica de DSC de la Formulación 3	52
Gráfica de DSC de la Formulación 4	52
 <i>Análisis de Funcionalidad</i>	 
Resultados de la prueba de "peel"	53
Resultados de la prueba de "loop tack"	55
Resultados de la prueba de "shear"	56
Resultados comparativos con los productos comerciales	57

### CAPÍTULO VI " CONCLUSIONES GENERALES "

Conclusiones	59
Recomendaciones	59



## **ÍNDICE GENERAL**

---

### **APÉNDICE " A "**

	<b>Pág.</b>
Método para la Aplicación de los Paneles de Prueba	60
Método para el Establecimiento de la Geometría del Panel de Prueba	62
Método para la Determinación de la Fuerza de " Peel a 180°C	64
Método para la Determinación de la Pegajosidad en " Loop " de un Adhesivo	68
Método para la Determinación de la Resistencia al Desgarre de un Enlace Adhesivo	72

### **CAPÍTULO VII " BIBLIOGRAFÍA "**

Bibliografía	75
--------------	----

*INTRODUCCIÓN  
Y  
OBJETIVOS*

CAPÍTULO I

TESIS DE LICENCIATURA  
FORMULACIÓN DE ADHESIVOS  
TERMOFUSIBLES BASE SBS

CAPÍTULO I  
**INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

---

***Introducción***

La formulación de adhesivos termofusibles base Estireno-Butadieno-Estireno (SBS), surge de la inquietud de desarrollar un adhesivo a base de hules termoplásticos producidos en México, con aplicación a productos desechables como son toallas sanitarias y pañales.

Generalmente los adhesivos termofusibles se formulan con hules termoplásticos importados como son los KRATON de Shell. En este trabajo se proponen hules termoplásticos nacionales de Industrias NEGROMEX, uno con estructura multibloques lineal y otro radial.

Estos adhesivos presentan la ventaja de ser sistemas 100% no volátiles. A temperatura ambiente son sólidos y funden al elevar la temperatura haciendo fácil su aplicación, al enfriar solidifican formándose el enlace adhesivo. El enlace se forma con una ligera aplicación de presión, lo cual permite su aplicación en las cintas de los pañales desechables, ya que esto hace posible que se puedan pegar y despegar cuantas veces sea necesario.

Uno de los componentes más importantes del adhesivo lo constituyen los hules utilizados, los cuales forman la base del mismo. Estos hules termoplásticos presentan una gran fuerza cohesiva y una fuerza adhesiva pobre, por lo tanto es necesario modificarlos con resinas pegajosas para dar mas fluidez y buenas propiedades de adhesión.

Se realizaron varias formulaciones de las cuales se seleccionaron las cuatro que presentaron mayor homogeneidad en la mezcla. Estas cuatro muestras fueron sometidas a un análisis de microscopía electrónica y análisis térmico de Barrido por Calorimetría Diferencial (DSC).

Mediante análisis de funcionalidad (Procedimientos del "Pressure Sensitive Tape Council" PSTC), se selecciono la mejor formulación la cual fue comparada con los productos existentes en el mercado como son los adhesivos que se emplean en las toallas sanitarias Always y Confort y en pañales desechables como Kleen Bebe y Pampers.

CAPÍTULO I  
**INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

---

***Objetivo General:***

" Estudio de adhesivos termofusibles sensibles a la presión a base de hules termoplásticos fabricados en México, para la aplicación en cintas de productos desechables, comparativos en funcionalidad con los que se fabrican actualmente a base de hules de importación ".

***Objetivos Específicos:***

- \* Formular Adhesivos Termofusibles base SBS (Estireno-Butadieno-Estireno) con hules producidos en México.
- \* Evaluar diferentes resinas pegajosas con los hules nacionales.
- \* Caracterizar mediante pruebas de funcional ( "peel", "shear" y "tack" ) cada formulación.
- \* Comparar la funcionalidad de los adhesivos termofusibles de productos desechables del mercado, especialmente en pañales y toallas sanitarias con los formulados en esta tesis.

*MARCO*

*TEÓRICO*

CAPÍTULO II

TESIS DE LICENCIATURA

FORMULACIÓN DE ADHESIVOS  
TERMOFUSIBLES BASE SBS

**MARCO TEÓRICO**

---

**Teorías de Adhesión<sup>(1) (2) (17)</sup>**

No existe todavía una teoría unificadora de la adhesión, que involucre la relación entre la adhesión y las interacciones básicas intermoleculares o interatómicas, las cuales tienen lugar entre el adhesivo y el sustrato, ya sea en el seno de la interfase o en los lugares donde ésta tiene contacto con los sustratos.

Las teorías de adhesión, son en su mayor parte, raciocinios hechos en base a los fenómenos observados, aunque en algunos casos, es posible pronosticar la adhesión en ciertos sistemas.

Ninguna de estas teorías ha podido explicar totalmente los resultados experimentales, aunque todas ellas coinciden en que la adhesión es un fenómeno interfacial y que el mojado de los sustratos es esencial para la adhesión.

*Adhesión* es la atracción física de la superficie de un material hacia la de otro.

*Adhesión Termodinámica* es el equilibrio de fuerzas interfaciales o energías asociadas con procesos reversibles tales como fuerza adhesiva y trabajo de adhesión.

*Adhesión Química* se refiere a la adhesión que involucra enlaces químicos en la interfase.

*Adherente o Sustrato* es el cuerpo que es unido a otro cuerpo con un adhesivo.

*Cohesión* se refiere a la adhesión o atracción dentro de la fase.

*Adhesivo* es una sustancia capaz de sujetar dos materiales, mediante la unión de ambas superficies.

**I. Teoría de la Difusión<sup>(1) (2)</sup>**

Esta teoría propone que la adhesión se desarrolla a través de la interdifusión de moléculas entre el adhesivo y el adherente.

La teoría de la difusión se aplica principalmente cuando el adhesivo y el adherente son polímeros con largas cadenas moleculares capaces de movimiento. La adhesión de estos polímeros se maximiza cuando su parámetro de solubilidad ( $\mu = \delta^{1/2}$ ) es igual, por lo que la adhesión práctica ocurre cuando el material se disuelve en el otro.

**MARCO TEÓRICO**

---

**2. Teoría de Adhesión Mecánica<sup>(1) (2)</sup>**

Esta teoría se basa en el postulado de que la adhesión se debe a un anclaje mecánico de los componentes, es decir, el adhesivo debe de penetrar en espacios vacíos de la superficie del sustrato y eliminar el aire en esta.

El anclaje mecánico del adhesivo es un factor importante en muchos sustratos porosos tales como los plásticos espumosos.

Los adhesivos frecuentemente presentan un mejor anclaje para las superficies no porosas. Este efecto se debe al entrelazamiento mecánico y a la formación de una superficie limpia y altamente reactiva.

**3. Teoría Electroestática<sup>(1) (2)</sup>**

Si dos cuerpos se ponen en contacto y tienen la misma temperatura, se necesitará una fuerza para separarlos. La fuerza de atracción puede venir de las fuerzas de Van der Waals, pero si los cuerpos son diferentes sustancias, también habrá fuerzas electrostáticas.

Estas fuerzas surgen de la diferencia de electronegatividad que se crea en ambos lados de las áreas encontradas cuando dos cuerpos distintos se ponen en contacto, generándose así, una transferencia de electrones del que tiene menor electronegatividad al que tiene mayor electronegatividad.

**4. Teoría de Mojado y Energía Superficial<sup>(1) (2) (17)</sup>**

Esta teoría concierne al efecto de las fuerzas intermoleculares o interatómicas en las energías superficiales del adhesivo y del sustrato y de la energía interfacial que existe entre los dos. Las distancias en las que operan las fuerzas intermoleculares e interatómicas son del orden de  $10^{-7}$  cm. Para tener un valor medible de estas fuerzas, el adhesivo debe mantenerse en contacto íntimo con el sustrato, la superficie del sustrato debe de estar completamente "mojada" por el adhesivo (Figura No. 1).

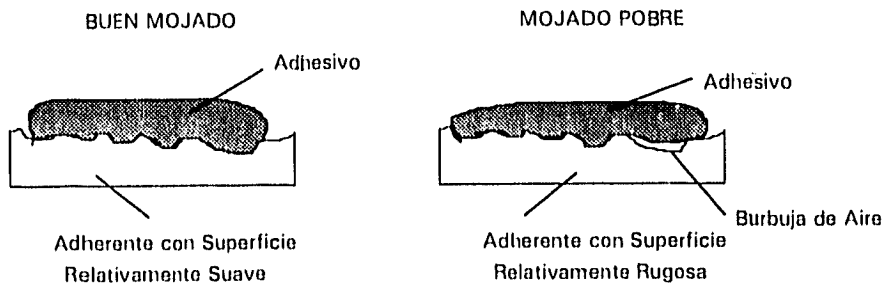
La energía superficial, correspondiente al exceso de energía que un material tiene debido a su superficie, puede entenderse examinando una molécula del centro del material, donde ésta experimenta enlaces intermoleculares en todas direcciones. En contraste, una molécula de la superficie, tiene enlaces intermoleculares únicamente hacia el centro y en el mismo plano de la superficie.

## MARCO TEÓRICO

No existen fuerzas intermoleculares arriba de la superficie, debido a ésto, se causa un cambio en las propiedades físicas de las capas de moléculas situadas, inmediatamente, adyacentes a la superficie. En general, la densidad de las capas superficiales es menos que la del centro del material. Debido a que las distancias entre las moléculas se incrementan, la energía intermolecular también se incrementa, lo que implica un exceso de energía superficial.

La energía interfacial, es usualmente menor en magnitud que la energía superficial; se encuentra cuando el material está en contacto con una sustancia diferente. Esta energía se incrementa debido a que las fuerzas intermoleculares en un medio no se ajustan necesariamente a las fuerzas intermoleculares del otro.

Para líquidos, las magnitudes de energía superficial y de tensión superficial, generalmente representadas por el símbolo  $\gamma$ , son numéricamente iguales.



*Figura No. 1*

Un buen mojado resulta cuando el adhesivo fluye dentro de cavidades o espacios vacíos de la superficie del sustrato.

Un mojado pobre resulta cuando el adhesivo presenta un puente sobre las cavidades resultando así una reducción en el área de contacto entre el adhesivo y el adherente y una baja fuerza de enlace.



**MARCO TEÓRICO**

La teoría del mojado esta relacionada al estudio de los ángulos de contacto entre líquidos y superficies sólidas (Figura No. 2). Un balance de fuerzas en el punto de contacto entre el líquido y el sólido se puede escribir de la siguiente manera:

$$\gamma_{L,V} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

Donde:

- $\theta$  Es el ángulo de contacto.
- $\gamma_{L,V}$  Es la tensión interfacial líquido-vapor.
- $\gamma_{SV}$  Es la tensión interfacial sólido-vapor.
- $\gamma_{SL}$  Es la tensión interfacial sólido-líquido.

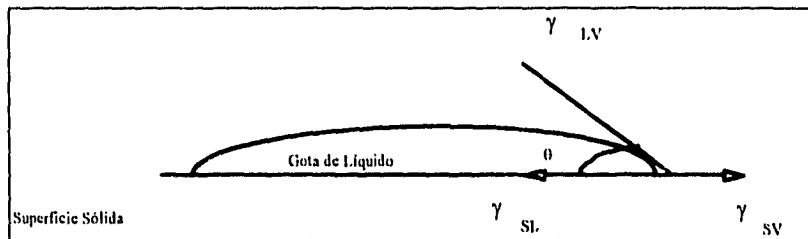


Figura No. 2

El trabajo requerido para separar reversiblemente la interfase entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$  es el trabajo de adhesión,  $W_a$

$$W_a = \gamma_\alpha + \gamma_\beta - \gamma_{\alpha\beta}$$

CAPÍTULO II  
**MARCO TEÓRICO**

---

Donde:

- $\gamma_{\alpha}$  Tensión superficial de la fase  $\alpha$ .  
 $\gamma_{\beta}$  Tensión superficial de la fase  $\beta$ .  
 $\gamma_{\alpha\beta}$  Tensión interfacial entre las fases  $\beta$  y  $\alpha$ .

Cuando las dos fases son idénticas, el trabajo inverso es el trabajo de cohesión.

$$W_{cj} = 2\gamma_j$$

Donde:

- $W_{cj}$  Es el trabajo de cohesión de la fase  $j$ .

#### *Adhesivos Termofusibles o "Hot Melts"<sup>(3) (4)</sup>*

Los adhesivos termofusibles o "Hot Melts" se definen como materiales termoplásticos, 100% no volátiles y generalmente sólidos a temperatura ambiente. Se funden, en un intervalo de 65 a 180°C y se aplican en este estado. Al enfriarse, solidifican, uniéndose al sustrato.

Los "Hot Melt" se clasifican según el polímero utilizado en su formulación de la siguiente manera:

##### *1. Base EVA*

Son actualmente los que representan la mayor parte del mercado de este tipo de adhesivos. Se utilizan para empaques incluyendo cubiertas y sellos de cartón, no son costosos y son ampliamente disponibles. Tienen buena fuerza adhesiva, reducida estabilidad térmica y reducida compatibilidad con algunas resinas y ceras. Presentan buena retención de sus propiedades a baja temperatura.

##### *2. Base Polietileno*

Son la segunda categoría más grande. Su aplicación se centra al empaque en general. No se desempeñan tan bien como los EVA a altas temperaturas, tienen menos pegajosidad y una limitada fuerza de pelado ("peel"). Son más resistentes a grasas y aceites. Se desempeñan bien sobre materiales porosos y tienen una gran facilidad para unir sustratos no flexibles a bajas temperaturas.

**MARCO TEÓRICO**

---

**3. Base Poliolefinas Amorfas**

Abarcan cerca del 15 % del mercado. Se forman cuando el polietileno cristalino se reemplaza con polipropileno atáctico. Es un adhesivo amorfo, blando y con más propiedad de pegado ("tack"). Se usan ampliamente en la adhesión de papel y envolturas de una gran variedad de sustratos.

**4. Base Hule**

Son los de desarrollo más reciente y los más prometedores. Esta categoría incluye copolímeros en bloque y fueron introducidos por Shell Company serie Kraton. En 1988 ocuparon el 10 % del mercado con un crecimiento anual de 5.6 % desde 1982. La mayor aplicación de éstos está en los dispositivos no tejidos, también en el etiquetado sensible a la presión y sellos. Los "hot melt" base hule se encuentran en constante crecimiento.

**5. Base Poliamidas**

Se consideran materiales de alto desempeño. Exhiben buena resistencia a altas temperaturas y se usan principalmente en aplicaciones estructurales como el calzado, mobiliario, unión de la costura lateral sobre metales y componentes de latas. Tienden a usarse en aplicaciones más especializadas, como la industria del vestido.

**6. Base Poliésteres**

También son adhesivos de alto desempeño. Tienen alta resistencia de enlace y excelente resistencia a solventes. Son capaces de formar adhesiones fuertes sobre una gran variedad de sustratos, pero su uso principal se encuentra en los textiles como el algodón y el poliéster. Otras aplicaciones incluye el mobiliario y las suelas de zapato.

**7. Base Otros Polímeros**

Incluye adhesivos celulósicos, elastómeros termoplásticos, formulaciones acrílicas y base poliuretanos. Los más importantes son los "hot melt" reactivos, que requieren de entrecruzamiento. Los métodos de curado incluyen humedad, radiación, calor y oxidación. Estos se usan en aplicaciones estructurales, libros y empaque. Su elevado costo es la gran barrera que impide el desarrollo de este tipo de adhesivos.

Los adhesivos termofusibles deben ser fundidos para poder fluir cuando se aplican, de ahí la importancia de una adecuada formulación para que el material fluya por el equipo aplicador, esta restricción de la viscosidad influye en la formulación de los sistemas termofusibles.

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

---

Su composición es básicamente un polímero y un sistema diluyente, el polímero es el componente principal.

Cualquier polímero termoplástico con adecuada resistencia a la degradación por calor puede ser usado. La viscosidad del polímero fundido en un sistema dado es proporcional a su peso molecular, por lo que un adhesivo que sea 100% polímero presentará una adhesión limitada, falta de pegajosidad y de capacidad de mojado.

El peso molecular del polímero ya formulado es inversamente proporcional a la fuerza adhesiva y directamente proporcional a la viscosidad.

Los polímeros sintéticos han incrementado su utilización como adhesivos termofusibles y la tecnología moderna se ha desarrollado en base a éstos.

El sistema diluyente en un adhesivo termofusible generalmente consta de una mezcla de materiales como ceras, plastificantes, resinas pegajosas, estabilizadores y algunos pigmentos inertes. El sistema diluyente tiene los siguientes efectos sobre la mezcla:

- \* Es un vehículo para el polímero, lo que hace que la viscosidad del adhesivo disminuya, haciéndolo más fácil de aplicar.
- \* Aumenta la capacidad de fluir en la superficie (mojado) y la fuerza adhesiva del polímero.
- \* Incrementa la pegajosidad.
- \* Puede conferir al adhesivo rigidez y/o flexibilidad adecuada.

El sistema diluyente permanece dentro del adhesivo al fundirse y aplicarse. No se disipa ni se absorbe. El enlace con la superficie reflejará las propiedades de todos los componentes del adhesivo, incluyendo el diluyente.

Las propiedades deseables del adhesivo como la fuerza adhesiva, resistencia al calor y flexibilidad a bajas temperaturas, disminuyen proporcionalmente con respecto al incremento del peso molecular del polímero y a la concentración de éste en la mezcla.

La composición de los adhesivos termofusibles varía considerablemente. Los polímeros se modifican con los otros componentes para impartir ventajas específicas al adhesivo.

## CAPÍTULO II

### *MARCO TEÓRICO*

---

Una descripción general de posibles componentes de un adhesivo típico termofusible son los siguientes:

#### *1.- Polímero*

Proporciona a la mezcla fuerza adhesiva, buenas propiedades mecánicas y fuerza cohesiva. Entre los polímeros más usados están el EVA, poliamidas, poliésteres y hules termoplásticos.

#### *2.- Pegajosa*

Las resinas pegajosas o "tackifiers" promueven la capacidad de fluir y la adhesión, dando propiedades pegajosas a la mezcla, así como buena flexibilidad. Estas resinas comúnmente son hidrocarburos hidrogenados, resinas politerpénicas, resinas sintéticas C<sub>5</sub> y resinas de éster.

#### *3.- Plastificante*

Su función es promover la flexibilidad y el mojado del adhesivo. Generalmente son ftalatos, glicoles, polibutenos y aceites minerales.

#### *4.- Cera*

Diluye y evita la formación de bloques o grumos en el adhesivo. Promueve el mojado y es un control de velocidad de secado. Se usan generalmente parafinas y ceras sintéticas.

#### *5.- Antioxidante*

Se encarga de proteger la viscosidad, color y olor de la mezcla. Los más comunes son los fenoles estéricamente impedidos.

**MARCO TEÓRICO**

---

**1.1 Polímero (Elastómeros Termoplásticos)<sup>(5) (7)</sup>**

Los elastómeros termoplásticos (copolímeros bloque A-B-A) usados en adhesivos son preparados usando la tecnología de polimerización aniónica en un solvente hidrocarbonado. Los bloques de copolímeros de estireno-butadieno-estireno (SBS) son preparados comercialmente por polimerización secuencial de monómero de estireno y butadieno, seguido de una reacción de acoplamiento (Figura No. 3).

*Polimerización Aniónica<sup>(6)</sup>*

La reacción de polimerización en cadena se lleva a cabo con iones en lugar de radicales libres, como partículas propagadoras de la cadena: estas pueden ser cationes o aniones, lo que depende del tipo de iniciador empleado, para este tipo de polimerización se emplean los aniones.

Los tipos de monómeros susceptibles a la polimerización aniónica básicamente se encuentran en dos grupos, monómeros de vinil o dienos y monómeros cíclicos.

El primer grupo (monómeros de vinil o dienos) contiene sustituyentes que estabilizan la carga negativa, cuando el monómero es incorporado dentro del centro activo, (doble enlace).

Algunos de los monómeros usados son no polares tales como el estireno, butadieno e isopreno así mismo algunos monómeros polares como son los acrilatos.

Olefinas simples tales como etileno y propileno no son monómeros adecuados para el uso de sistemas aniónicos.

El paso principal en el mecanismo de reacción de la polimerización, es la etapa llamada propagación de cadena, en el cual la polimerización de un número de monómeros se efectúa por la adición de los monómeros a centros activos en presencia de una carga negativa total o parcial, este centro activo es regenerado a cada paso.

La polimerización aniónica es un excelente método para la formación de copolímeros dibloques (A<sub>n</sub>-B<sub>m</sub>) y copolímeros tribloques (A<sub>n</sub>-B<sub>m</sub>-A<sub>n</sub>), donde A y B son diferentes monómeros.

Generalmente, la selectividad de la polimerización aniónica es mucho mayor que la observada en la polimerización por radicales libres. Solamente monómeros con diferencias de electronegatividades equitativamente pequeñas pueden ser copolimerizadas con éxito y siempre en este caso, existe una fuerte tendencia hacia los productos de bloque.

La preparación de bloques de copolímeros de estireno o dienos con algún monómeros cíclico requiere de la modificación de los centros activos antes de adicionar el monómero cíclico.

MARCO TEÓRICO

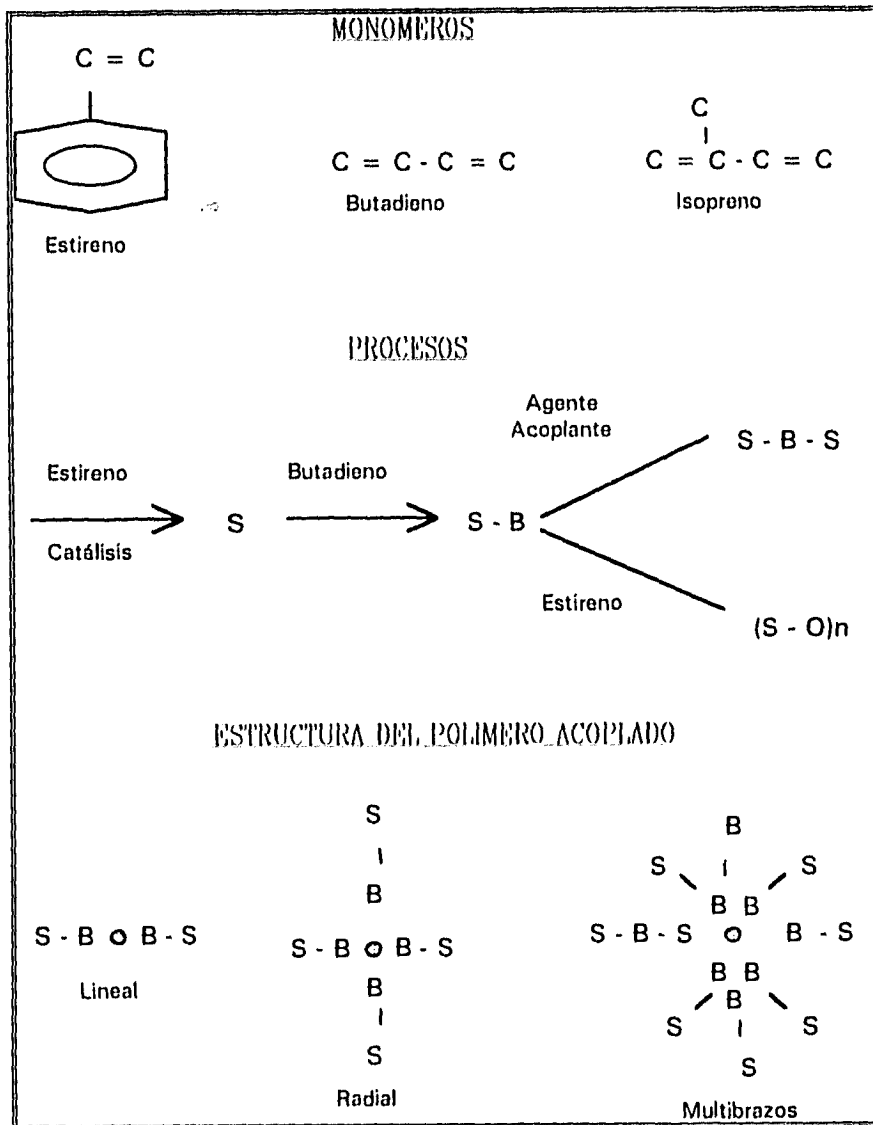


Figura No. 3

**MARCO TEÓRICO**

La característica común de los hules termoplásticos es que todas las cadenas se mantienen unidas a temperatura ambiente por una unión la cual se vuelve insuficiente a elevadas temperaturas.

Tal entrecruzamiento puede ser obtenido por diferentes caminos, de los cuales los más importantes son:

- 1.- Entrecruzamiento iónico.
- 2.- Entrecruzamiento por enlaces de hidrógeno.
- 3.- Entrecruzamiento por enlaces covalentes térmicamente inestables.
- 4.- Cruzamiento de moléculas vía pequeñas estructuras cristalinas.
- 5.- El uso de bloques de copolímeros (esta es la ruta más importante).

El auge en la fabricación de los hules termoplásticos tienen lugar con el desarrollo de procesos de polimerización en bloque de ciertos tipos de monómeros. Estos materiales en bloque de hule polimérico de baja transición vítrea alternan con bloques de polímero con una  $T_g$  o  $T_m$  por encima de la temperatura normal ambiente.

Los hules termoplásticos más importantes basados en bloques de copolímeros son:

- 1.- Copolímeros tribloques de estireno-butadieno-estireno.
- 2.- Hules de poliéter-poliéster.
- 3.- Algunos hules termoplásticos de poliuretano.
- 4.- Algunos hules termoplásticos de poliamida.

El bloque de copolímeros de estireno, se prepara usando los procesos de polimerización aniónica secuencial. La polimerización de estireno se inicia (comúnmente por sec-butil litio), en un solvente como el ciclohexano.

La reacción general es la siguiente:



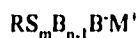
En este proceso es posible la selección de iniciadores y solventes. La iniciación es instantánea y todas las cadenas empiezan a crecer al mismo tiempo (como una polimerización iniciada por radicales libres) y el crecimiento continúa hasta que el estireno se consume en su totalidad, todas las cadenas de esta etapa serán aproximadamente de la misma longitud.



**MARCO TEÓRICO**

El grado de polimerización esta dado por la concentración molecular del estireno y del iniciador. Si otro monómero se adiciona al reactor, la polimerización reinicia y las cadenas incrementan su longitud. este monómero adicional puede ser de diferentes especies, por ejemplo, butadieno.

Comercialmente, existe gran interés en los procesos con secuencias de dos etapas, seguidos por un acoplamiento de cadena. En este método, el estireno se polimeriza primero seguido por el butadieno para dar un producto de la siguiente estructura:



A el polímero que existe en una etapa, se le puede adicionar agentes acoplantes difuncionales para obtener un polímero de tipo "lineal", si el agente es trifuncional, el polímero será de forma "T" (Figura No. 4).

Para un polímero de tipo "X" y de tipo "estrella" el agente será tetrafuncional y de alta funcionalidad respectivamente.

Los bloques de copolímeros de estireno son la única clase de elastómeros termoplásticos para el uso fuera de la vulcanización. Estos copolímeros difieren de los hules comerciales (homopolímeros) en su estructura molecular ya que estos son copolímeros tribloques con un bloque elastomérico en el centro y un bloque termoplástico en cada final. Estos bloques son incompatibles termodinámicamente.

Los bloques de copolímeros de estireno forman dos fase morfológicas. El bloque termoplástico (poliestireno), se desplaza a través de una matriz elastomérica continua.

Cuando muchas moléculas A-B-A se combinan en la fase sólida, una estructura de dos fases es formada por el agrupamiento de bloques finales. Este tipo de estructuras tienen poliestireno en los bloques finales y polibutadieno en los medios bloques elastoméricos, formándose un entrecruzamiento físico con dominios de poliestireno (Figura No. 5).

La tabla No. 1 muestra algunos de los hules termoplásticos que existen en el mercado así como el tipo de polímero al que pertenecen.

CAPÍTULO II  
MARCO TEÓRICO

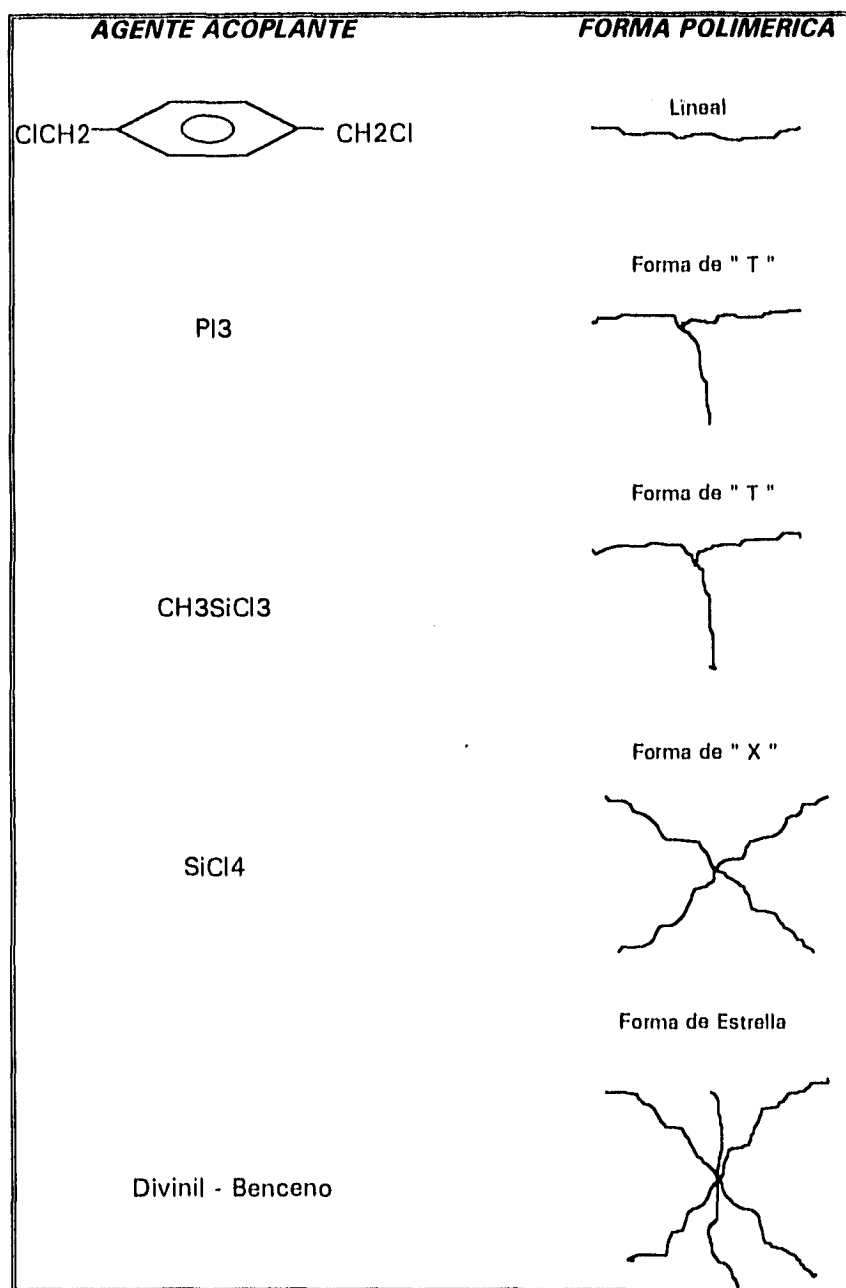


Figura No. 4

MARCO TEÓRICO

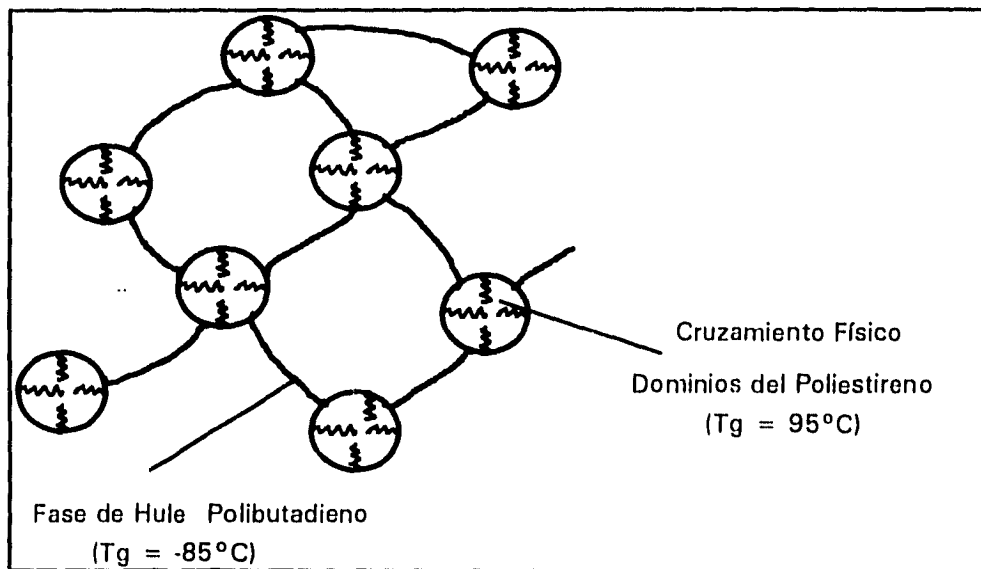


Figura No. 5

Tabla I. Nombres Comerciales de Hules Termoplásticos

Nombre Comercial	Manufactura	Tipo de Polímero
Kraton D	Shell	S-B-S, S-I-S, (S-B) <sub>n</sub> , (S-I) <sub>n</sub>
Cariflex TR	Shell	S-B-S, S-I-S
Kraton G	Shell	S-B-S, S-EP (Dibloque)
Europrene SOL T	Enichem	S-B-S, S-I-S
Stereon	Firestone	S-B-S
Tulprene & Asaprene	Asahi	S-B-S
Finaprene	Fina	(S-I) <sub>n</sub>
Solprene	Phillips	(S-B) <sub>n</sub>

**MARCO TEÓRICO**

---

**2.1 Pegajosante (Resinas Pegajosantes)<sup>(3)</sup>**

En la formulación de adhesivos termofusibles sensitivos a al presión, las resinas pegajosantes son los componentes más importantes que influyen en las propiedades de la fuerza de "peel" y de "tack".

Los pegajosantes son representados por una variedad de resinas de muchos tipos de propiedades físicas y químicas. Las resinas pegajosantes comúnmente presentan pesos moleculares de 200 a 1500 y estructuras que son largas y rígidas. El tipo de resinas de ésteres que han sido estabilizadas por hidrogenación o polimerización son los procesos de la mejor combinación de características para el uso de adhesivos. Los valores de "tack" varían con el tipo de resina y la proporción de resina usada.

El ácido abiético y el ácido pimárico, conocidos como resinas ácidas, son obtenidos de la savia de los árboles de pino. Estos ácidos no son usados en su forma natural, son modificados por un número de técnicas, tales como el calentamiento a elevadas temperaturas para provocar la desproporción, reacción con alcoholes para dar un producto esterificado y la reacción con varios catalizadores para hidrogenar o polimerizar el material.

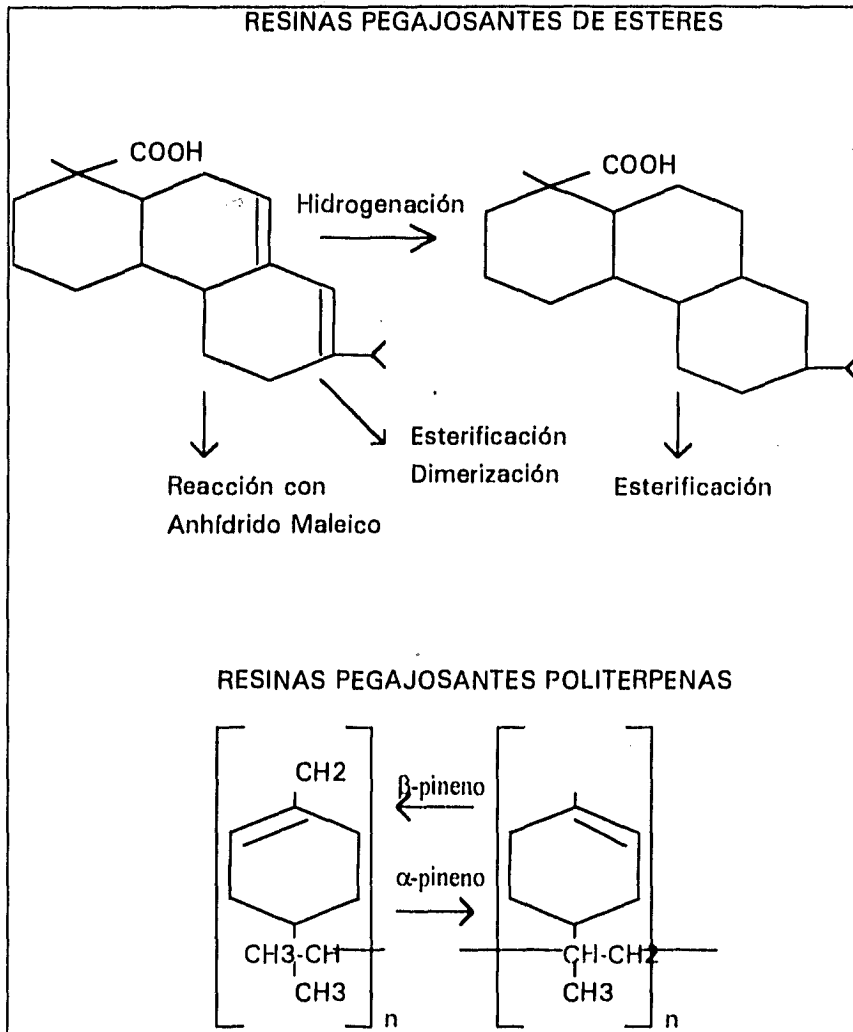
Las resinas aromáticas son obtenidas de productos naturales tales como carbón, petróleo o alquitrán de madera. Productos químicos tales como indeno o metil-indeno son polimerizados con estireno o metil-estireno en presencia de un ácido de Lewis para dar resinas pegajosantes aromáticas. Las resinas pegajosantes alifáticas hidrocarbonadas son obtenidas de productos de la polimerización del cis y trans-piperileno (1,3-pentadieno), isopreno y dicitlopentadieno.

Las resinas terpenas son obtenidas de turpentina y "citrus peels". Adicionalmente, productos naturales tales como  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno y dipenteno son polimerizados para dar resinas terpenas (Figura No. 6)

Estas resinas son componentes críticos en adhesivos basados en bloques de copolímeros debido a que pueden dramáticamente influir en las características de adhesión y propiedades mecánicas del adhesivo. Las resinas son generalmente materiales amorfos quebradizos que tienen pesos moleculares de 300 a 3000 y puntos de ablandamiento en un rango de 50°C a 150°C.

Las resinas de medio bloque, son resinas las cuales tienden a concentrarse principalmente en la fase del medio bloque del hule del bloque del copolímero. En la mayoría de los casos la adición de resinas de medio bloque tienden a ablandar el hule y hacerlo menos elástico.

CAPÍTULO II  
MARCO TEÓRICO



*Figura No. 6*

Las resinas usadas en las formulaciones de "Adhesivos Sensibles a la Presión" pueden ser clasificadas de acuerdo a su tendencia para agruparse con alguna de las dos fases de los hules termoplásticos.

- a) Resinas predominantemente compatibles con los bloques finales ( bloques del poliestireno ).
- b) Resinas predominantemente compatibles con los medios bloques ( bloques del polibutadieno ).

CAPÍTULO II  
**MARCO TEÓRICO**

**a) Resinas Predominantemente Compatibles con los Bloques Finales<sup>(3)</sup>**

Las resinas poliaromáticas y resinas de alto parámetro de solubilidad derivadas del carbón o el petróleo y con un punto de ablandamiento del orden de 85°C tienden a asociarse con los bloques finales del poliestireno y no con los medios bloques del polidieno. Como el peso molecular o puntos de ablandamiento de estas resinas son bajos, su solubilidad en los medios bloques incrementa. La tabla 2 muestra algunas resinas comerciales que son compatibles con los bloques finales.

**Tabla 2. Resinas para Hules Termoplásticos**

Nombre Comercial	Punto de Ablandamiento	Tipo Químico	Proveedor
Amoco 18 series	100, 115, 145	Alfametil estireno	Amoco
Kristalex series	85 - 140	Alfametil estireno	Hercules
Piccotex series	75 - 120	Alfametil estireno / vinil tolueno	Hercules/Eastman
Nevchem series	100 - 140	Hidrocarburos aromáticos	Neville
Picco 6000 series	70 - 140	Hidrocarburos aromáticos	Hercules
Nevindene LX series	100 - 150	Hidrocarburos de calor reactivo	Neville
Cumar series	10 - 130	"Comarone-indene"	Neville
Piccovar AP series	Líquido	"Alkylary resin"	Hercules
Piccovar 130	130	"Alkylary aromatic polyindene"	Hercules

Las resinas en esta categoría proporcionan una adhesión específica a la fase del bloque final ajustando la viscosidad y control del módulo.

**b) Resinas Predominantemente Compatibles con los Medios Bloques<sup>(3)</sup>**

Las resinas alifáticas olefinicas derivadas, resinas de ésteres, resinas politerpenicas y resinas fenólicas terpenas derivadas del petróleo, las cuales tienen parámetros de solubilidad relativamente bajos y tienden a asociarse con los bloques del polidieno y no con los bloques finales del poliestireno. Como el peso molecular o punto de ablandamiento de estas resinas es bajo, su solubilidad en los bloques finales incrementa. Las resinas en esta categoría son usadas para impartir tack a los adhesivos sensitivos a la presión además de una adhesión específica en la fase de medio bloque en dirección a los sustratos polares.

Estas resinas pueden también incrementar la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) en la fase del medio bloque. La tabla 3 muestra algunas resinas comerciales de este tipo.

## MARCO TEÓRICO

Tabla 3. Resinas para Hules Termoplásticos

Nombre Comercial	Punto de Ablandamiento	Tipo Química	Proveedor
Adata B Series	10, 25	Sintética C <sub>5</sub>	Hercules
Bataren BC	100, 115	Sintética C <sub>5</sub>	Reichhold
Resina Eastman n	100, 115, 130	Sintética C <sub>5</sub>	Eastman
Escarez 1300 Series	80, 100, 120	Sintética C <sub>5</sub>	Exxon
Hercotac 95	100	Sintética C <sub>5</sub>	Hercules
Nevtac Series	80, 100, 115, 130	Sintética C <sub>5</sub>	Neville
Piccopule HM-200	100	Sintética C <sub>5</sub>	Hercules
Piccotac	93, 100	Sintética C <sub>5</sub>	Hercules
Quinton Series	85, 100	Sintética C <sub>5</sub>	Nippon Zeon
Sta-Tac R	100	Sintética C <sub>5</sub>	Reichhold
Super Nevtae 99	99	Sintética C <sub>5</sub>	Neville
Super Sta-Tac	80, 100	Sintética C <sub>5</sub>	Reichhold
Wingtack Series	10, 75, 85, 95, 115	Sintética C <sub>5</sub>	Goodyear
Arkon P Series	70, 85, 115, 125	Hidrocarburo Hidrogenado	Atakawa
Escarez 500 Series	85, 105, 125	Hidrocarburo Hidrogenado	Exxon
Regalrez Series	18, 76, 94, 126	Hidrocarburo Hidrogenado	Hercules
Super Nirez Series	100, 120	Hidrocarburo Hidrogenado	Reichhold
Nirez Series		Politerpenica	Reichhold
Piccolyn A 100	100	Terpenica Fenólica	Hercules
Piccolyte A	85, 115, 135	Politerpenica	Hercules
Piccolyte S10	10	Politerpenica	Hercules
Zonarez 700 Series	85, 100, 115, 125	Politerpenica	Arizona
Zonarez II Series	10, 100, 125	Politerpenica	Arizona
Zonatac Series	85, 100, 115	Politerpenica	Arizona
Foral Series	82, 104	Resina de Ester	Hercules
Hercolyn D	Líquida	Resina de Ester	Hercules
Pentalyn II	104	Resina de Ester	Hercules
Staybrite Ester 10	Líquida	Resina de Ester	Hercules
Sylvatac Series	70-110	Resina de Ester	Sylvachem
Zonester Series	83, 95	Resina de Ester	Arizona
Piccovar AP Series	Líquida	Alkylaryl	Hercules

## MARCO TEÓRICO

3.1 Plastificante<sup>(3)</sup>

Los líquidos plastificantes que son usados en adhesivos termofusibles, proporcionan a la mezcla flexibilidad, mojado de adhesión y baja viscosidad.

Las propiedades de un plastificante dependen de su composición, parámetro de solubilidad y su peso molecular. El plastificante ideal para el uso con hules termoplásticos en adhesivos es aquel, el cual es completamente insoluble en la fase del bloque final y miscible en la fase de medio bloque. La baja volatilidad, baja viscosidad, baja densidad y resistencia a la degradación son también características deseables. La tabla 4 indica algunas de las propiedades de los aceites plastificantes del mercado.

Tabla 4. Propiedades de Aceites Plastificantes

Nombre Comercial	Proveedor	Parámetro de Solubilidad	Peso Mol Promedio	Gravedad Específica (15.6°C)	Aceite Absorbido phr
Polipropeno D - 60	Atico	6.55	800	0.86	25
Polibutano 18	Chevron	6.95	600	0.88	39
Tufillo 6206 6206	Arco	7.06	660	0.88	31
Polibutano 12	Chevron	(7.04)	530	0.88	(53)
Tufillo 6056	Arco	7.18	550	0.87	56
Polibutano 8	Chevron	(7.18)	440	0.86	(75)
Kaydol	Witco	7.34	480	0.89	82
Tufillo 6026	Arco	7.29	410	0.86	76
Polibutano 6	Chevron	7.34	315	0.84	103
Tufillo 6016	Arco	7.51	390	0.85	106
Tufillo 6201 Shellflex 371	Shell	7.60	440	0.90	112
Tufillo 6094	Arco	7.60	410	0.92	95
Tufillo 6054	Arco	(7.66)	380	0.92	(127)
Tufillo 6014	Arco	7.73	320	0.89	214

Los plastificantes que son compatibles con bloques finales del poliestireno previenen la formación de fuertes cruzamientos entre las moléculas del hule.



**MARCO TEÓRICO**

---

**4.1 Ceras<sup>(3)</sup>**

Las ceras usadas en adhesivos termofusibles son clasificadas dentro de las siguientes cuatro categorías, no obstante, existen una gran variedad de ceras comerciales fuera de estas categorías.

- a) Ceras Parafinicas
- b) Ceras Microcristalinas
- c) Ceras Orgánicas
- d) Ceras Sintéticas

a.1) Las ceras parafinicas son fracciones de aceite crudo totalmente refinado, están compuestas la mayor parte de cadenas rectas y un poco de hidrocarburos ramificados con algunos grupos cíclicos. Las ceras parafinicas facilitan el crecimiento de largas regiones cristalinas. Estas ceras son comercialmente usadas a puntos de fusión por arriba de 155°F.

b.1) Las ceras Microcristalinas son fracciones refinadas de aceite crudo, la distribución de grupos lineales, ramificados y cíclicos forman solamente una pequeña región cristalina.

Estas ceras son usualmente más flexibles y suaves en comparación con la ceras parafinicas y son útiles a puntos de fusión de 190 - 195°F, siendo esta la razón por la cual son las más recomendables para el uso en las formulaciones de adhesivos termofusibles.

c.1) Las ceras orgánicas son hechas de aceites vegetales y aceites de pescado. Solo muy pocas ceras orgánicas son usadas en adhesivos termofusibles, sin embargo, el alto costo de estas ceras comparado con ceras Microcristalinas ha limitado su uso, excepto para aplicaciones donde el costo no es un factor importante. Algunas ceras orgánicas proporcionan mayor flexibilidad y adhesión que las ceras parafinicas o Microcristalinas.

d.1) Las ceras sintéticas son usadas en pequeñas cantidades para el control específico de propiedades tales como punto de fusión, tamaño y rigidez. Esta clase incluye ceras hidrocarbonadas sintéticas y ceras poliamidas.

CAPÍTULO II  
**MARCO TEÓRICO**

**5.1 Antioxidantes<sup>(3)</sup>**

Los Antioxidantes son usados para proporcionar estabilidad térmica a las mezclas de adhesivos termofusibles sensitivos a la presión.

La degradación al usar estos Antioxidantes, no es totalmente eliminada, solo se minimiza la oxidación.

Los Antioxidantes son usados en concentraciones de 0.1 - 0.2 % en peso del adhesivo. Algunos de los antioxidantes usados para los hules termoplásticos se indican en la tabla 5.

**Tabla 5. Antioxidantes para Hules Termoplásticos**

Nombre Comercial	Tipo Químico	Proveedor
Irganox 1010	Tetra-bis-metileno-3-(3,5-di-terbutil-4-hidroxifenil) propionato metano	Ciba - Geigy
Antioxidante 330 Irganox 1330	1,3,5-trimetil-2,4,6-tri(3,5-dibenceno)	Ethyl Corp. Ciba - Geigy
Cyanox 2246 Vanox 2246	2,2-metileno-bis(4-metil-6-terbutil fenol)	American Cynamid R.T. Vanderbilt
Cyanox 425	2,2-metileno-bis(4-etil-6-terbutil fenol)	American Cynamid
Santowhite Crystals	4,4-dia-bis-(6-ter-butil-m-cresol)	Monsanto Co.
Irganox 565	2(4-hidroxi-3,5-ter-butilanilino)-4,6-bis(n-ocetylthio)-1,3,5-triazano	Ciba - Geigy
Polygard	Tri(nonylated fenil) fosfano	Uniroyal Chem.
Butyl Zimate	Zinc dibutil dithiocarbamate	R.T. Vanderbilt

Los antioxidantes permiten al polímero ser procesado con éxito en la formación de películas y hojas, con un mínimo de pérdidas en las propiedades mecánicas o en la formación de color.

## MARCO TEÓRICO

Actualmente, la degradación ocurre en dos importantes etapas:

- 1.- La producción de radicales libres.
- 2.- La interacción de radicales libres con oxígeno para producir peróxidos.

La producción de radicales libres puede ser reducida por la adición de un antioxidante fenólico tal como el Topanol I, Irganox o el BHT (Figura No. 7 y Figura No. 8).

La influencia de oxígeno, calor y luz causan el entrecruzamiento de las cadenas y reacciones con oxígeno, además de cambios en el peso molecular, color y adhesividad en el polímero. Estos cambios usualmente son el resultado de reacciones con radicales libres; los antioxidantes deben por lo tanto ser usados para obtener compuestos adhesivos con propiedades constantes.

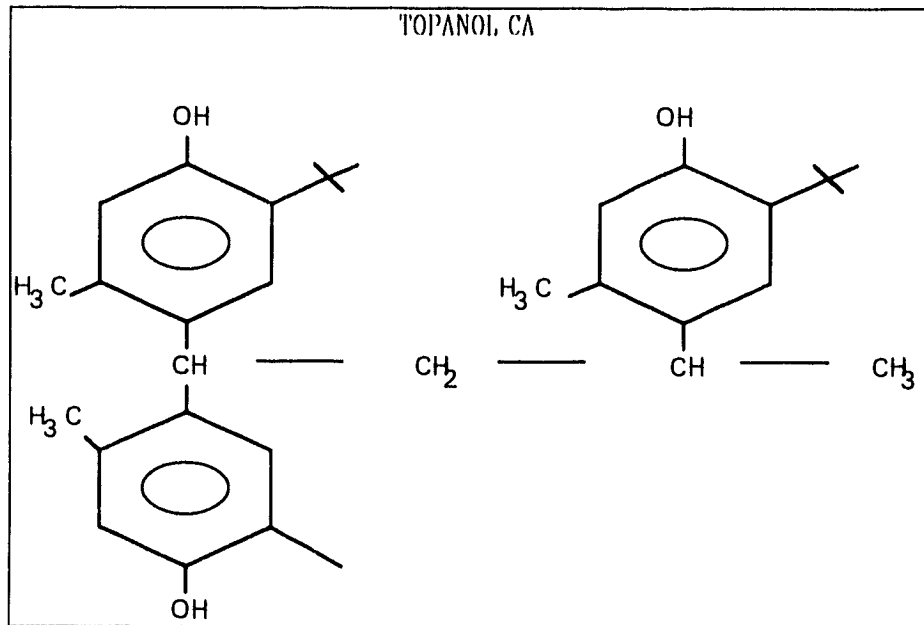


Figura No. 7

## MARCO TEÓRICO

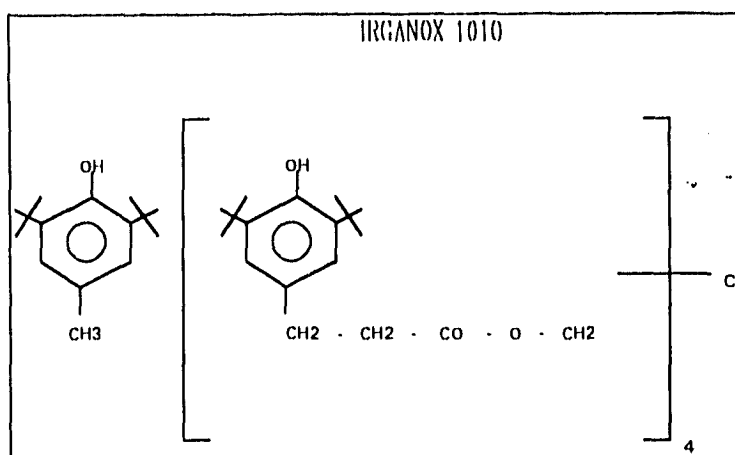


Figura No. 8

*Parámetro de Solubilidad <sup>(3) (8)</sup>*

El comportamiento de los hules termoplásticos en relación a los solventes es único debido a los dos segmentos presentes en cada molécula. Cada segmento presenta su propia característica de solubilidad. Un polímero dado se disolverá únicamente en solventes los cuales presenten parámetros de solubilidad que sean semejantes. Un hule termoplástico presenta dos parámetros de solubilidad, uno en el bloque final y otro en el medio bloque. Un "buen" solvente para un hule termoplástico deberá ser aquel que disuelva ambos bloques (bloques medios y bloques finales).

Un solvente en el rango central de los parámetros de solubilidad de los polímeros disuelve fácilmente ambos bloques dando una solución de baja viscosidad. Con parámetros de solubilidad más bajos que el poliestireno, los bloques finales tienden a permanecer asociados y quizás los dominios de los bloques finales sean solvatados. En esta región, la viscosidad de la solución incrementa rápidamente con el decremento del parámetro de solubilidad hasta que son formados geles rígidos entrecruzados.

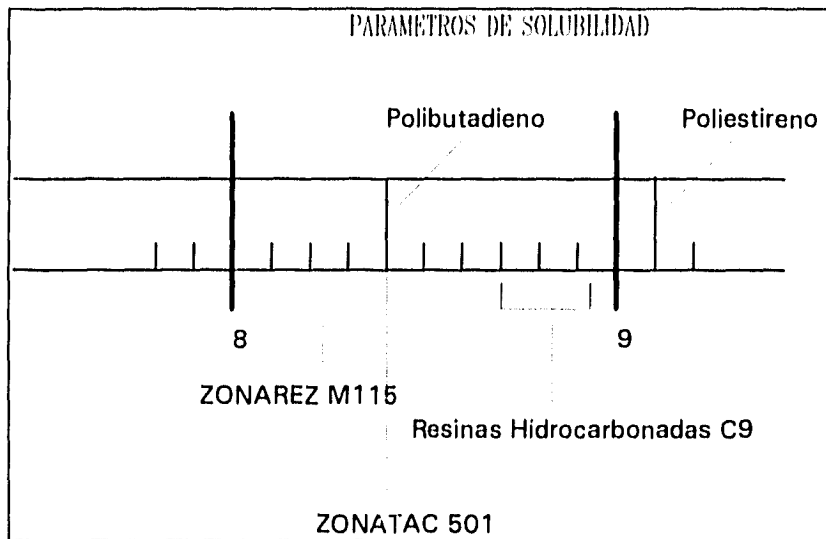
Con solventes de parámetros de solubilidad altos en comparación con el bloque final, los medios bloques son cada vez menos solubles y tienden a asociarse mientras que los bloques finales son altamente solvatados.

Los parámetros de solubilidad pueden ser medidos y/o calculados basados en la estructura química y la compatibilidad indicada. La medición de los parámetros de solubilidad abarca la solubilidad de los polímeros/resinas individuales. Los solventes son clasificados dentro de tres categorías, los basados en su pobre, medi. y fuerte afinidad por la unión de hidrogeno.

**MARCO TEÓRICO**

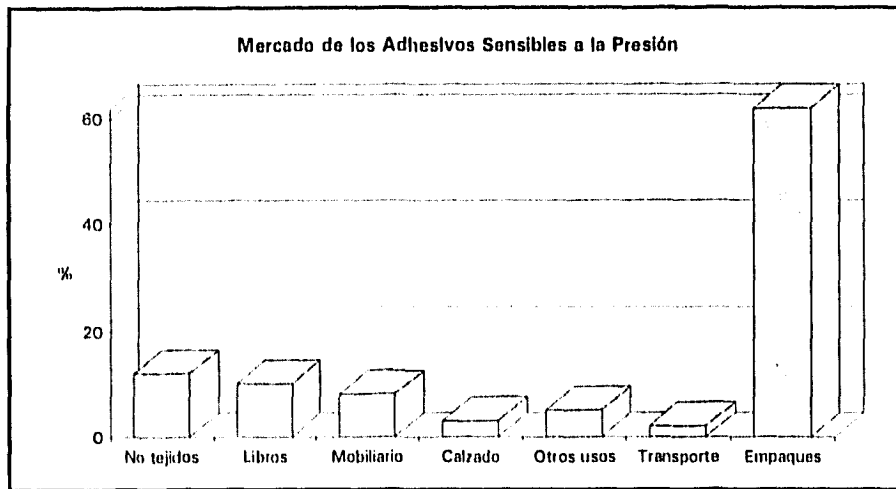
Las resinas pegajosas deben de ser compatibles con el polímero para funcionar como un modificador reológico. El mejor desempeño de un adhesivo ocurre cuando la resina es completamente soluble en el polímero. Sin embargo, el rendimiento y progreso de los parámetros puede ser ajustado mediante la elección cuidadosa de la resina, particularmente en adhesivos basados en bloques de copolímeros.

La figura No.9, indica algunos de los parámetros de solubilidad de los polímeros y las resinas usadas.



*Figura No. 9*

CAPÍTULO II  
**MARCO TEÓRICO**



*Figura No. 10*

Como se muestra en la Figura No.10, la más fuerte aplicación de los adhesivos sensibles a la presión es en empaques y ensamblajes (construcción de pañales desechables). Estos adhesivos han sido tradicionalmente definidos como productos que pueden ser usados por enlaces de componentes juntos.

Los adhesivos para ensamblajes abarcan un amplio rango de aplicación a lado de los empaques. Ciertos tipos de aplicaciones para ensamblaje son de particular interés, teniendo sistemas de bajo rendimiento a alto rendimiento. Un primer ejemplo es el pañal desechable. En el primer pañal desarrollado la elasticidad y la forma apropiada no fueron críticas. Como un resultado el polipropileno (APP) fue una lógica elección. El copolímero de etilen- vinil acetato (EVA) fue el siguiente, pero estos productos no pudieron acomodarse a los requerimientos de elasticidad.

Debido a una mejora en el balance de las propiedades de los pañales, los copolímeros de bloques de estireno han ahora surgido como el polímero de elección. Tales copolímeros proporcionan una baja viscosidad y una buena adhesión.

**MARCO TEÓRICO**

---

**Propiedades Dinámico Mecánicas<sup>(13)(14)</sup>**

En la formulación de los adhesivos sensibles a la presión (PSA), se debe de llegar a un equilibrio entre la habilidad de fluir y la fuerza cohesiva del adhesivo. Las propiedades mecánicas influyen tanto en la formación del enlace, como en la resistencia de éste a la deformación, por lo que han sido objeto de riguroso estudio.

El desempeño de los PSA está relacionado tanto con la respuesta viscoelástica del material, así como de las energías superficiales del adhesivo y del sustrato. Sin embargo la viscoelasticidad es una buena guía para saber si el adhesivo puede fluir lo suficiente, como para mojar la superficie. Para su desempeño, estos adhesivos, deben de responder satisfactoriamente a condiciones de formación y ruptura del enlace. Debe de adherirse al sustrato cuando se forma el enlace y exhibir una resistencia limitada al separarse de la superficie. En cada uno de estos pasos, son importantes tanto la deformación como la velocidad de deformación.

El enlace es un proceso de baja deformación y velocidad de deformación, mientras que la ruptura del enlace mediante pelado, se realiza a alta magnitud de estas dos propiedades. Las pruebas de desgarre son a baja velocidad de deformación y alta deformación. La medición de la viscoelasticidad del material, nos da una buena idea del comportamiento del material en estas pruebas.

La medición de las propiedades dinámico mecánicas por oscilación horizontal consiste en introducir a un material polimérico entre dos platos paralelos y someterlos a una deformación sinusoidal. El material recibe fuerzas de desgarre en su estado de relajación. Si la deformación impuesta se monitorea en un plato y el esfuerzo resultante de la deformación se capta en el otro, aparecerán ondas sinusoidales de esfuerzo y deformación.

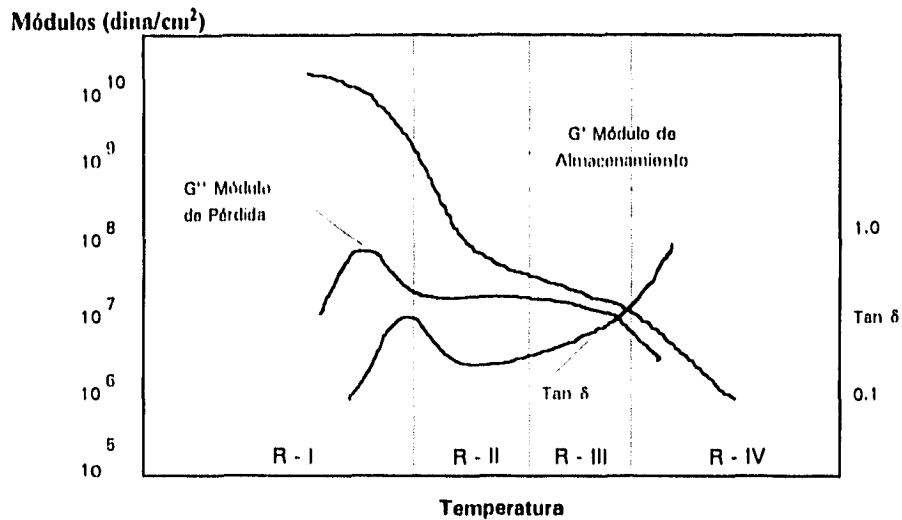
El esfuerzo puede resolverse como esfuerzo en fase y fuera de fase. El componente en fase es proporcional a la deformación, y se define como  $G'$  (módulo de almacenamiento); mientras que el desfase a la velocidad de deformación, se define como  $G''$  (módulo de pérdida).

El módulo de almacenamiento de energía,  $G'$ , es la parte del esfuerzo utilizada para deformar al material elásticamente.  $G''$ , o módulo de pérdida de energía, es el esfuerzo utilizado para mover las cadenas del polímero. Debido a que el máximo en la función de velocidad de formación ocurre cuando se pasa por el estado de relajación (no hay esfuerzo), y el cero ocurre en los máximos de deformación. El ángulo de fase se identifica como  $\delta$  y el cociente de  $G''/G'$  resulta ser la tangente del ángulo  $\delta$ .

Los experimentos para la medición de la viscoelasticidad, se pueden correr como función de la temperatura o de la frecuencia. Un barrido típico de temperatura a un adhesivo sensible a la presión se muestra en la Figura No. 11

CAPÍTULO II  
MARCO TEÓRICO

*Propiedades Viscoelásticas de los Polímeros*



*Figura No. 11*

En la región 1 (R - I), el polímero se encuentra en su estado vítreo. En este estado, el material es quebradizo y  $G'$  adquiere valores del orden de  $1 \times 10^{10}$  dinas/cm<sup>2</sup>. Conforme la temperatura va aumentando, la muestra se vuelve flexible en la región 2 (R - II), y pasa por la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). El punto donde la función  $\text{Tan } \delta$ , tiene su máximo, se utiliza para medir la  $T_g$  del material. En la región 3 (R - III), el material se comporta como hule, el valor del módulo varía entre  $5 \times 10^6$  y  $1 \times 10^7$  dinas/cm<sup>2</sup>, dependiendo del peso molecular del material. A mayor peso molecular, se tendrá una región 3 (R - III) más amplia. Al seguir aumentando la temperatura, la muestra empieza a derretirse y entra en la zona terminal. Durante este estado, se tiene un valor de módulo de pérdida mayor que el almacenamiento.  $G'$  generalmente se encuentra abajo de  $5 \times 10^5$  dinas/cm<sup>2</sup>.

La función de  $\text{Tan } \delta$ , tiene un máximo cerca de la temperatura de transición vítrea; un mínimo en la región 3 (R - III) y se incrementa al derretirse el material. La mayoría de los polímeros tienen valores de esta función entre 0.1 y 1.



**MARCO TEÓRICO**

---

**Microscopía Electrónica <sup>(11)(12)</sup>**

La microscopía electrónica de barrido (SEM), es una técnica ampliamente usada para observar la morfología de mezclas de polímeros. Las muestras para microscopía electrónica no son fáciles de preparar y la morfología puede ser observada con una alta resolución (del orden de decenas de nm).

Usualmente, las micrografías se obtienen por la detección de electrones secundarios que son emitidos por la muestra al ser ésta bombardeada con electrones de alta energía (del orden de varios miles de volts). Esta imagen de electrones secundarios (SEI), da información acerca de la topografía de la superficie de la muestra.

Un camino común para preparar muestras para análisis microscópico es fracturar la mezcla por encima de la temperatura de transición vítrea del componente de menor T<sub>g</sub>.

Cuando los componentes de baja T<sub>g</sub> constituyen la fase dispersa, las partículas de menor T<sub>g</sub> permanecen íntegras en una de las superficies fracturadas. Donde ocurre la falla de adhesión se observan hoyos o grietas en el análisis de microscopía electrónica.

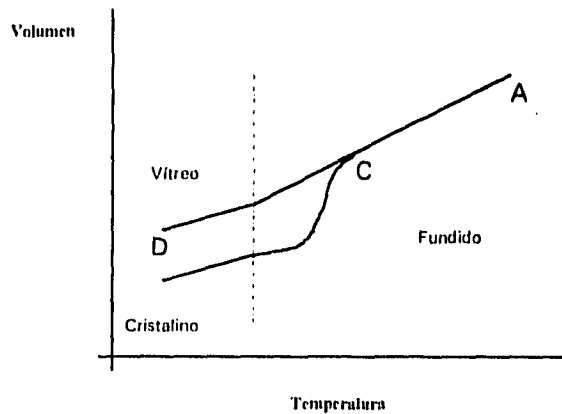
El tamaño y distribución de los dominios de fase son reconocidos como factores importantes en el comportamiento de mezclas poliméricas de todo tipo. La microscopía se ha convertido en una herramienta importante para la observación directa de fase morfológica.

**Temperatura de Transición Vítrea <sup>(15)(16)</sup>**

Los polímeros amorfos presentan a temperaturas suficientemente bajas las características de los vidrios, incluida la dureza, rigidez y fragilidad. Una propiedad asociada con el estado vítreo es un bajo coeficiente de expansión de volumen. Este bajo coeficiente surge como resultado de un cambio en la pendiente de la curva de volumen frente a temperatura, en un punto llamado *temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub>*.

Dependiendo de la organización interna de las cadenas en la muestra, existen dos maneras de pasar de sólido a líquido. En la Figura No.12, se muestran diferentes tipos de respuesta térmica en función del cambio de volumen específico.

*Variación del Volumen Específico con la Temperatura*



*Figura No. 12*

Un polímero puede ser completamente amorfo lo cual significa que sus cadenas se encuentran arregladas completamente al azar. El cambio en el volumen sigue la curva A - D. En C - D la muestra es un vidrio duro y frágil, al calentarse la muestra pasa por la temperatura  $T_g$ , después de la cual se suaviza como el hule. A esta temperatura se le conoce como de transición vítrea, las propiedades del polímero cambian drásticamente en este punto: aumentando su temperatura y fundiendo comportándose como un líquido viscoelástico.

En polímeros perfectamente cristalinos, no se observa  $T_g$  debido a la ausencia de cadenas desordenadas en la muestra, aunque en la realidad no existen polímeros perfectamente cristalinos.

Un polímero que está abajo de su transición vítrea, es típicamente caracterizado por rigidez, dureza, transparencia y alta claridad óptica. El polímero tiende a ser frágil ya que el material no puede deformarse lo suficiente para resistir la tensión. Cuando un polímero está por encima de su transición vítrea a temperatura ambiente, éste es flexible.

CAPÍTULO II  
**MARCO TEÓRICO**

---

*T<sub>g</sub> y Copolímeros*

Generalmente los copolímeros están en una de dos categorías:

Tipo I

Se incluyen en esta categoría todos aquellos polímeros que existen en dos o más fases en el fundido, por ejemplo: copolímeros injertados y copolímeros en bloque.

Tales sistemas de dos fases mostrarán propiedades físicas análogas a las de las mezclas mecánicas de los dos diferentes polímeros. Además, cada fase mostrará su normal o casi normal temperatura de transición vítrea.

Tipo II

Se incluyen en esta categoría todos aquellos polímeros que consisten en grupos alternados más o menos al azar a lo largo de la cadena del polímero, por ejemplo: copolímero al azar. La separación de fase no ocurre en estos copolímeros. Los copolímeros al azar exhibirán una T<sub>g</sub> entre las T<sub>g</sub>'s de los polímeros individuales.

La forma más común de estimar T<sub>g</sub> es por medio del coeficiente de expansión de volumen. Otras propiedades másicas cuyos coeficientes de temperatura sufren cambios marcados a T<sub>g</sub> y que pueden, por tanto, utilizarse para su determinación, incluyen la entalpía, índice de refracción, rigidez y dureza.

*Interpretación molecular de T<sub>g</sub>*

En el estado vítreo no tienen lugar el movimiento molecular a gran escala. Más bien los átomos y pequeños grupos de átomos se mueven contra las restricciones de las fuerzas de enlace secundario. La transición vítrea corresponde al comienzo del movimiento tipo líquido de segmentos mucho más largos de las moléculas. Este movimiento requiere más volumen libre que los desplazamientos de corto alcance de los átomos en el estado vítreo.

El aumento en el volumen libre relativo con el aumento de la temperatura por encima de T<sub>g</sub> conduce al mayor coeficiente de expansión de volumen observado en esta región.

La dependencia del número de conformaciones disponible para la molécula de polímero con la temperatura, conduce al razonamiento de que la cadena completamente extendida es la conformación de mínima energía y tiende a ser adoptada más frecuentemente al descender la temperatura. Como en consecuencia, las moléculas se estiran, el volumen libre disminuye. Como resultado el flujo se hace más difícil. La transición vítrea se toma como el punto en donde el número de conformaciones posibles de la fase amorfa decrece abruptamente hacia uno.

CAPÍTULO II  
**MARCO TEÓRICO**

---

**Correlaciones para determinar la Tg de los PSA<sup>(15)(16)</sup>**

La medición de las propiedades viscoelásticas de los adhesivos, requiere del desarrollo de fórmulas que permitan estimar el desempeño de la formulación. El usar este método demuestra algunas ventajas de tiempo sobre el método de prueba y error en el desarrollo de adhesivos.

La ecuación de Fox, que originalmente se desarrolló para la predicción de la Tg de los copolímeros de acrílico en base a las Tg's de los homopolímeros, se puede usar para predecir la Tg de las mezclas homogéneas de los polímeros con resinas.

Para una mezcla polímero-resina de dos componentes, la ecuación toma la siguiente forma:

$$1/T_{g_b} = W_R/T_{g_R} + W_P/T_{g_P}$$

*Donde:*

$T_{g_b}$  = Temperatura de transición vítrea de la mezcla en °K.

$T_{g_R}$  = Temperatura de transición vítrea de la resina en °K.

$T_{g_P}$  = Temperatura de transición vítrea del polímero en °K.

$W_R$  = Fracción peso de la resina.

$W_P$  = Fracción peso del polímero.

Con la ecuación anterior los adhesivos con una Tg dada se puede formular fácilmente con la Tg de cada uno de sus componentes, las cuales se consideran conocidas.

Ocurre un dilema en la aplicación de la ecuación en una mezcla, cuando se sabe la Tg de la resina. La determinación de  $T_{g_R}$  por análisis dinámico mecánico, no puede ser muy exacto, ya que las resinas tienen bajo peso molecular, y son viscoelásticas.

CAPÍTULO II  
**MARCO TEÓRICO**

---

**Correlaciones para determinar la Tg de los PSA<sup>(15)(16)</sup>**

La medición de las propiedades viscoelásticas de los adhesivos, requiere del desarrollo de fórmulas que permitan estimar el desempeño de la formulación. El usar este método demuestra algunas ventajas de tiempo sobre el método de prueba y error en el desarrollo de adhesivos.

La ecuación de Fox, que originalmente se desarrolló para la predicción de la Tg de los copolímeros de acrílico en base a las Tg's de los homopolímeros, se puede usar para predecir la Tg de las mezclas homogéneas de los polímeros con resinas.

Para una mezcla polímero-resina de dos componentes, la ecuación toma la siguiente forma:

$$1/T_{g_m} = W_R/T_{g_R} + W_P/T_{g_P}$$

Donde:

$T_{g_m}$  = Temperatura de transición vítrea de la mezcla en °K.

$T_{g_R}$  = Temperatura de transición vítrea de la resina en °K.

$T_{g_P}$  = Temperatura de transición vítrea del polímero en °K.

$W_R$  = Fracción peso de la resina.

$W_P$  = Fracción peso del polímero.

Con la ecuación anterior los adhesivos con una Tg dada se puede formular fácilmente con la Tg de cada uno de sus componentes, las cuales se consideran conocidas.

Ocurre un dilema en la aplicación de la ecuación en una mezcla, cuando se sabe la Tg de la resina. La determinación de  $T_{g_R}$ , por análisis dinámico mecánico, no puede ser muy exacto, ya que las resinas tienen bajo peso molecular, y son viscoelásticas.

CAPÍTULO II  
**MARCO TEÓRICO**

---

La temperatura de transición vítrea puede detectarse por una variedad de experimentos que pueden clasificarse, aproximadamente, en los que tratan las propiedades de los polímeros en masa y en los que miden la naturaleza y alcance del movimiento molecular.

***Funcionalidad<sup>(20)</sup>***

El "tack" es la propiedad de un material que le permite formar una unión adhesiva al contacto con otra superficie, usualmente con baja aplicación de presión. El "tack" es adhesión instantánea. El tiempo de la formación de la unión es un factor en el "tack", como es la fuerza de desunión después del contacto.

El valor cuantitativo del "tack" depende del método de prueba. Para efectuar un buen enlace inmediatamente, esto es, en tiempos cortos de contacto, el adhesivo debe tener, no solamente, superficies favorables en el sustrato, sino también una baja viscosidad y un bajo módulo elástico o alta deformabilidad.

La baja viscosidad no necesita ser una característica de todos los polímeros en PSA, pero algunas fracciones de las cadenas deben ser suficientemente móviles a la temperatura de aplicación para permitir el mojado de la superficie del adherente en un corto tiempo. El "tack" frecuentemente representa una combinación de muchas propiedades físicas.

El "tack" es una función de propiedades reológicas como son fuerza tensil o de cohesión, módulo de elasticidad y velocidad de recuperación elástica. El "tack" es sensible a las variaciones de temperatura, presión, velocidad de aplicación y tiempo de contacto.

La cuantificación de la adhesión ó prueba de "peel" implica la medición de fuerza requerida para remover el adhesivo de una superficie específica a una velocidad establecida. Mientras que en la medida del "tack", la unión y desunión ocurre en segundos, en el "peel" las pruebas de adhesión se efectúan en periodos más largos del adhesivo en la superficie de prueba.

La fuerza del "peel" es dependiente del estado viscoelástico del adhesivo; una característica de un material viscoelástico simple es que su módulo aumenta con el incremento de la velocidad de deformación.

El esfuerzo interno de la masa del adhesivo o su resistencia al flujo bajo una carga aplicada es referido como el esfuerzo cohesivo. PSTC define el esfuerzo cohesivo como la habilidad del adhesivo a resistir la separación.

# *FORMULACIONES*

CAPÍTULO III

TESIS DE LICENCIATURA  
FORMULACIÓN DE ADHESIVOS  
TERMOFUSIBLES BASE SBS

CAPÍTULO III  
**FORMULACIONES**

---

**Introducción**

Las formulaciones de la tabla 6, se realizaron teniendo como antecedente los componentes y porcentajes registrados en la bibliografía<sup>(18)(19)</sup> y tomando en consideración la disponibilidad de la materia prima.

**Tabla 6. Formulaciones Realizadas**

Componente	Formulación 1 % en peso	Formulación 2 % en peso	Formulación 3 % en peso	Formulación 4 % en peso
Solprene 411 (hule bloque radial)	14.15	14.15	14.15	14.15
Solprene 1840 (hule bloque lineal)	4.88	4.88	4.88	4.88
Regalrez 5095	53.66	0.00	0.00	0.00
Regalrez 1085	0.00	53.66	0.00	0.00
Zonarez M1115	0.00	0.00	53.66	0.00
Zonatac 501	0.00	0.00	0.00	53.66
Shell Flex	24.29	24.29	24.29	24.29
Cera	2.93	2.93	2.93	2.93
Antioxidante	0.10	0.10	0.10	0.10



CAPÍTULO III  
**FORMULACIONES**

---

Las formulaciones fueron realizadas bajo las mismas condiciones de mezclado de la tesis previa a ésta<sup>(19)</sup> ya que en ella se desarrollo todo una capítulo para encontrar las condiciones óptimas. Se utilizaron las mismas condiciones de mezclado, solo se hicieron unas pequeñas modificaciones, dado que los componentes utilizados son diferentes.

Las condiciones de mezclado fueron las siguientes:

1. Temperatura 170°C.
2. Velocidad de 70 RPM
3. Tiempo de mezclado de 45 min.

Se contó con una cámara de mezclado "Rheomix" modelo 600, la cual cuenta con controladores de temperatura, torque y velocidad angular.

El orden de adición de los componentes es muy importante, ya que de eso depende un buen mezclado. En primer lugar se adicionan los hules junto con el antioxidante por un periodo de 10 min., posteriormente se incorpora la resina y la cera por un intervalo de 20 min. y hasta el final el plastificante; ya que de lo contrario los hules formarían pellet que difícilmente se mezclarían. Todo esto se puede controlar con el torque.

Una vez que han transcurrido los 45 min. de mezclado, se desmonta el equipo y se recibe el adhesivo termofusible en una base de teflón para guardarlo y posteriormente caracterizarlo.

Se utilizaron cuatro diferentes resinas y se realizaron para cada resina varias formulaciones a diferentes porcentajes. El porcentaje de antioxidante, cera y plastificante se mantiene constante para todas las formulaciones.

Los hules utilizados son dos copolímeros en bloque de Estireno-Butadieno-Estireno (SBS), un copolímero es de bloque lineal y el otro de bloque radial. Estos copolímeros son elaborados en México por Industrias NEGROMEX S.A. de C.V.

Las resinas empleadas en las formulaciones son hidrocarburos hidrogenados, resinas terpénicas y terpénicas modificadas. Las resinas de hidrocarburos son distribuidas por "Química Hércules Inc." y la marca es Regalrez 1085 y Regalrez 5095. Las otras dos resinas son distribuidas por "Chemical Arizona" y sus nombres comerciales son Zonarez M1115 y Zonatac 501 respectivamente.

El antioxidante fue proporcionado por "Ciba -Geigy Corporation" y la marca es Irganox 1010. El plastificante es el Shell Flex 375 de la misma compañía.

CAPÍTULO III  
**FORMULACIONES**

---

*Descripción de los Hules y las Resina Utilizadas en las Formulaciones*

**Zonatac 501<sup>(B)</sup>**

Son resinas terpenicas modificadas, las cuales son de bajo olor, estables termicamente en altos y bajos grados. Estas resinas tienen excelente compatibilidad con una variedad de resinas, ceras, aceites, hules termoplásticos y polimeros elastoméricos.

Los adhesivos hot melt base EVA se usan para la encuadernación o construcción en general y los base copolimeros de bloque SB se usan para productos desechables y etiquetas sensibles a la presión.

La tabla 7 muestra algunas de las propiedades de de esta resina.

**Tabla 7. Propiedades de la Resina Zonatac 501**

PROPIEDADES	ZONATAC 501
Punto de Ablandamiento °C	105
Color (50% en heptanos)	3 +
Punto a la Flama (COC °F)	480
Gravedad Especifica	1.02
Insolubles en Tolueno	<0.05

**Zonarez M1115<sup>(B)</sup>**

Las resinas Zonarez son polimeros termoplásticos producidos por la polimerización de hidrocarburos terpenicos conteniendo principalmente  $\beta$ -pineno y dipenteno.

Las resinas zonarez son de color luminoso, limpio y pálido, formadas por polimeros de bajo peso molecular los cuales imparten altos niveles de "tack" y adhesión en materiales elastomericos y poliméricos.

Una de las características de estas resinas es su excelente estabilidad en sistemas adhesivos razón por la cual las variaciones en color, viscosidad y "tack" son minimas. Presentan excelente compatibilidad con un gran número de solventes orgánicos incluyendo hidrocarburos alifáticos y aromáticos, hidrocarburos clorados, hules y elastómeros, aceites secos, polietilenos, etilenos, ceras, esterres, terpenos, resinas y resinas derivadas. La tabla 8 muestra algunas de las propiedades de de esta resina.

CAPÍTULO III  
**FORMULACIONES**

**Tabla 8. Propiedades de la Resina Zonarez M1115**

PROPIEDADES	ZONAREZ M1115
Punto de Ablandamiento °C	115
Color (50% en heptanos)	3
Punto a la Flama (COC °F)	>400
Gravedad Especifica	0.98
Insolubles en Tolueno	<0.05
Número de saponificación	< 1
Número de Acidez	< 1

**Regalrez 1085<sup>(9)</sup>**

Esta resina es de bajo peso molecular, es producida por la polimerización e hidrogenación del monómero extraído de hidrocarburos. Presenta una elevada estabilidad hacia los rayos ultravioleta y una excelente resistencia a la decoloración a elevadas temperaturas.

Es compatible con una gran variedad de aceites, ceras, alquitos, plásticos y elastómeros y en adhesivos sensibles a la presión ofrecen una gran pegajosidad, adhesión y fuerza cohesiva. Debido a su resistencia a los rayos ultravioleta y a la oxidación, puede ser usada como agente pegajoso "tackifier" en selladores "hot melt" para el aislado de ventanas en donde se necesite una buena resistencia a la humedad e inclemencias del medio ambiente. La tabla 9 muestra algunas de las propiedades de esta resina. Estas resinas son hechas en su mayoría a base de poliestireno.

**Tabla 9. Propiedades de la Resina Regalrez 1085**

PROPIEDADES	REGALREZ 1085
Punto de Ablandamiento °C	37
Forma Física	Cristal Blancuzco
Número de Acidez	< 1
Número de Saponificación	< 1
T. de Transición Vitrea °C	32

CAPÍTULO III  
**FORMULACIONES**

---

**Regalrez 5095**

Esta resina no se encuentra ya en el mercado

**Solprene 411<sup>(10)</sup>**

El solprene 411 es un copolímero radial de estireno y butadieno polimerizado en solución con 30% de estireno total, la configuración del polímero le imparte características termoplásticas. Contiene un sistema mixto de antioxidantes no manchantes. Se suministra en polvo o pellet.

El S-411 es un polímero esencialmente libre de gel y se utiliza principalmente como modificador de membrana asfáltica para impermeabilizantes y en la fabricación de concreto asfáltico para pavimentos. También es útil como modificador de plásticos y en la fabricación de suelas para calzado. La tabla 10 señala algunas de las propiedades de este copolímero.

**Tabla 10. Propiedades del Solprene 411**

Propiedades	Valores	Método
Viscosidad en tolueno al 5.23% (cSt)	28	ASTM D-2857
Materia volátil (% max)	0.5	ASTM D-1416
Bloque estirénico (%)	30	ASTM D-3314
Gravedad específica	0.94	ASTM D-297
Antioxidantes (% típico)	1.25	por adición
Color	blanco	visual
Melt flow 190°C 5 Kg (g/10 minutos)	<0.5	ASTM D-1238
Dureza shore A2 (min)	82	ASTM D-2240
Tensión (MPa) (min)	20	ASTM D-4703
Elongación (%) (min)	700	ASTM D-4703

CAPÍTULO III  
**FORMULACIONES**

---

**Solprene 1840<sup>(10)</sup>**

El solprene 1840 es un copolímero termoplástico multibloque de estireno y butadieno polimerizado en solución con 43% de estireno total. Es utilizado principalmente como base en la manufactura de adhesivos sensibles a la presión y como modificador de impacto de plásticos.

Contiene un eficiente sistema de antioxidantes no manchantes que le permiten ser procesado en un amplio rango de condiciones de operación durante su aplicación, así como contribuir a la obtención de productos claros. El manejo del S-1840 es agil y sencillo, ya que se suministra en pellets envasados en sacos o en bolsas.

El S-1840 provee al fabricante de adhesivos una atractiva y versátil base elastomérica para la obtención de adhesivos PSA, el cual combinado con una apropiada resina pegajosa y aceite permite obtener productos con propiedades de uso desde cintas adhesivas hasta pañales.

Como modificador de plásticos, el S-1840 es un polímero libre de gel que mejora la resistencia al impacto y la transparencia del producto final. Su incorporación y procesamiento se realiza mediante el uso de los equipos convencionales. La tabla 11 señala algunas de las propiedades de este copolímero.

**Tabla 11. Propiedades del Solprene 1840**

Propiedades	Valores	Método
Viscosidad en tolueno al 5.23% (cSt)	8	ASTM D-2857
Materia volátil (% max)	0.75	ASTM D-1416
Bloque estirénico (%)	36	ASTM D-3314
Gravedad específica	0.94	ASTM D-297
Antioxidantes 1% típico	1	por adición
Color	blanco	visual
Melt flow 190°C 5 Kg (g/10 minutos)	8	ASTM D-1238
Dureza shore A2 (min)	75	ASTM D-2240
Tensión (MPa) (min)	12.5	ASTM D-4703
Elongación (%) (min)	700	ASTM D-4703

*DESARROLLO*

*EXPERIMENTAL*

CAPÍTULO IV

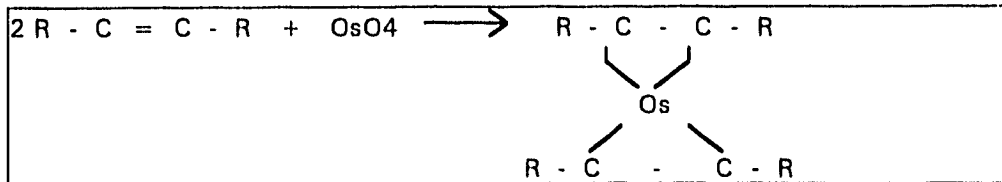
TESIS DE LICENCIATURA  
FORMULACIÓN DE ADHESIVOS  
TERMOFUSIBLES BASE SBS

CAPÍTULO IV  
**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

---

*Microscopía Electrónica*

Se preparan las muestras a observar mediante criofractura y tinción preferencial con una solución al 1% de OsO<sub>4</sub> (tetróxido de osmio). La reacción que se lleva a cabo se muestra en la Figura No. 13



*Figura No. 13*

Estas muestras se someten a inmersión por un periodo de 20 min. Para disminuir la carga electrostática debido a que se trata de un material no conductor, se evaporó sobre cada superficie una delgada capa de grafito.

El equipo utilizado para este análisis es un SEM JEOL - JSM 5200 el cual fué operado a 20 KeV (kilo electrón volt) en el modo de electrones secundarios, por investigadores del Instituto de Física de la U.N.A.M.

*Análisis Térmico*

Para realizar esta medición se recomienda el uso del Calorímetro de Barrido Diferencial de Dupont comúnmente llamado DSC's modelos DSC-1B y el recientemente introducido DSC-2 ya que miden directa, rápida y exactamente la capacidad calorífica y es, por tanto, una técnica ideal para la determinación de T<sub>g</sub>. Además el DSC acepta polímeros en cualquier forma: polvo, pastilla o fibra y solamente se utilizan pocos miligramos de muestra. El equipo utilizado para este análisis fue el modelo V4.OB, serie 2100 de la marca DuPont.

## CAPÍTULO IV

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

---

Se realizaron dos corridas para cada formulación y para cada hule (solprene 1840 y solprene 411). Estas pruebas se efectuaron a panel abierto utilizando nitrógeno como medio de enfriamiento y la cantidad de muestra vario para cada formulación.

Las muestras se calentaron hasta 200 °C y se enfriaron rápidamente hasta -200°C. El intervalo de temperatura fue de -200°C hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

#### ***Análisis de Funcionalidad***

Se realizaron varias formulaciones de las cuales se seleccionaron cuatro que se indican en la Tabla 6, pag. 35 del capítulo "Formulaciones", para evaluar las resinas pegajosas. Se efectuaron tres pruebas de funcionalidad con el fin de determinar el esfuerzo que se debe aplicar para romper el enlace adhesivo, cuando éste se aplica a diferentes direcciones.

Las pruebas se realizaron bajo las normas del Consejo de Cintas Adhesivas Sensibles a la Presión (PSTA) y estas fueron la del "peel", "shear" y "loop tack" mediante los procedimientos No. A-010, A-015 y A-013 respectivamente. Las pruebas de "peel" y "loop tack" se realizaron en un Dinamómetro ZWICK, modelo 1445.

El procedimiento para realizar las pruebas de funcionalidad es el siguiente:

#### ***1. Aplicación del Adhesivo***

Esta parte se realizó en base al método A-005 del "PSTC" descrito en el apéndice A. Debido a que no se cuenta con el equipo descrito para el método, se tuvieron que hacer las siguientes modificaciones:

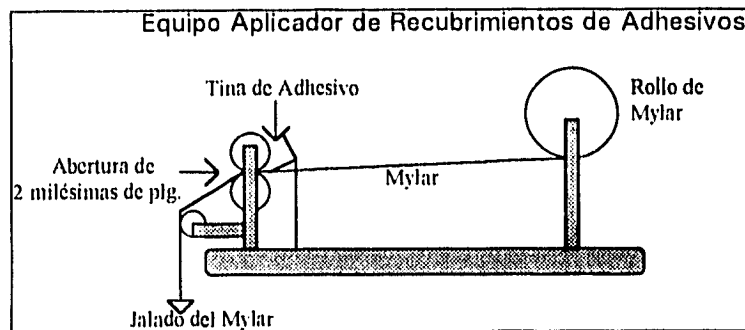
- a) Se realizó una solución al 55% en peso del adhesivo en tolueno, con el fin de que llenara los requisitos de viscosidad del equipo utilizado. No se filtró ni se centrifugó, ya que no presentaba impurezas visibles.
- b) El aparato utilizado fue un recubridor de laboratorio modelo I.C-100, el cual no cuenta con motor para jalar la muestra, bomba de vacío, ni navaja aplicadora.



**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

La abertura se ajustó a dos milésimas de pulgada ya que a una milésima de pulgada el adhesivo termofusible no pasaba por los rodillos. Cuando el mylar se encuentra recubierto por el adhesivo, se le coloca papel encerado para protegerlo del polvo para no afectar su posterior caracterización.

En la figura No. 14 se esquematiza el equipo utilizado.

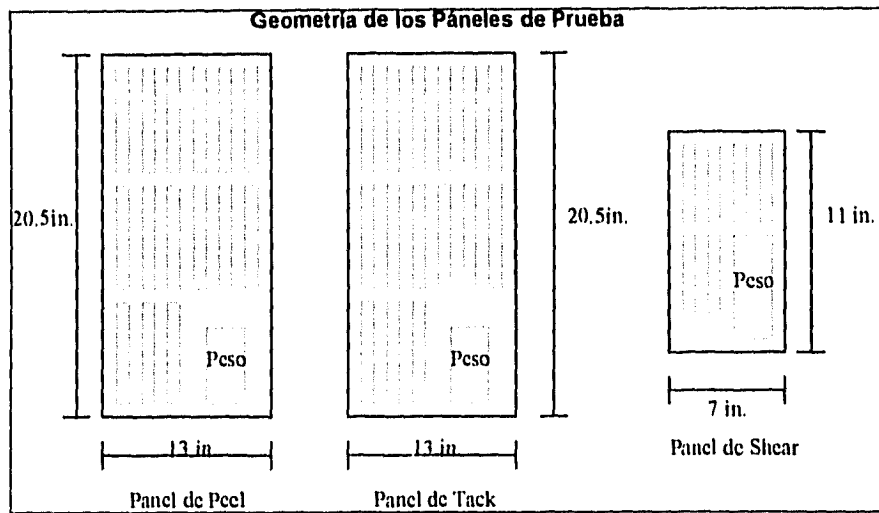


*Figura No. 14*

## 2. Geometría del Panel de Prueba.

Las medidas de las probetas para realizar las diferentes pruebas de funcionalidad, se encuentran definidas en el procedimiento No. A-0.008. Sin embargo, debido a las características del equipo utilizado, fue necesario cambiar las dimensiones de los paneles de prueba.

En lugar de utilizar paneles de 12 por 7 in., se hicieron paneles individuales para cada prueba de funcionalidad, con las medidas mostradas en la figura No. 15:

**DESARROLLO EXPERIMENTAL***Figura No. 15***3. Pruebas de Funcionalidad.**

Se hicieron de acuerdo a los procedimientos A-010.0, A-0.013 y A-015 del "PSTC" que se encuentran en el apéndice A, con excepción de la presión aplicada para formar el enlace.

La presión ejercida fue con un rodillo de 5 Kg., para asegurarnos de que ésta se mantiene constante en cada prueba.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas de funcionalidad (peel, shear y tack) aplicadas a las cuatro formulaciones se eligió la mejor formulación, resultando ser ésta la número 3, ya que presentó el mayor esfuerzo para romper el enlace adhesivo.

Los adhesivos termofusibles se diluyeron al 50% en tolueno y se aplicaron mediante el equipo recubridor de adhesivos en mylar, para posteriormente realizar las pruebas de funcionalidad en el Dinamómetro Zwick.

La formulación No. 3, se comparó con productos comerciales, como son los pañales desechables y toallas sanitarias mediante la prueba de funcionalidad de "peel".

El sustrato utilizado para la realización de la prueba de "peel" fue el polietileno (material con el cual se elaboran los pañales), las condiciones de prueba para los pañales desechables (Kleen Bébé y Pampers) y la formulación 3 fueron las mismas.

*ANÁLISIS  
DE  
RESULTADOS*

CAPÍTULO V

TESIS DE LICENCIATURA  
FORMULACIÓN DE ADHESIVOS  
TERMOFUSIBLES BASE SBS

CAPÍTULO V  
**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

---

*Microscopía Electrónica*

La micrografía de la Foto No.1 muestra la superficie de fractura de la Formulación 1. El material aparece formado por una matriz homogénea, probablemente de la fase mayoritaria (regalrez 5095), y otra fase segregada en forma de cúmulos redondos distribuidos en la superficie y con un tamaño aproximado de entre 10 y 15  $\mu\text{m}$ . Las imágenes no muestran una separación abrupta entre las fases, lo que indica un buen procedimiento de mezclado o incorporación, aunque siguen existiendo dos fases.

La micrografía de la Foto No.2 corresponde a la Formulación 2, donde se observa fundamentalmente lo mismo que en el caso anterior, indicando que las resinas Regalrez 5095 (Formulación 1) y la Regalrez 1085 (Formulación 2) no producen diferencias significativas al ser utilizadas en la preparación de estos materiales.

La micrografía de la Foto No.3, que corresponde a la Formulación 3, muestra una estructura más homogénea ya sea por una menor segregación del solprene que en las dos formulaciones anteriores o bien, como es más probable, debido a que los dominios o partículas son más pequeños y no puede aumentarse la amplificación del microscopio debido a daño por radiación que empezaría a destruir la muestra. Este análisis indica junto con las otras pruebas, que la formulación 3 tendrá las mejores propiedades.

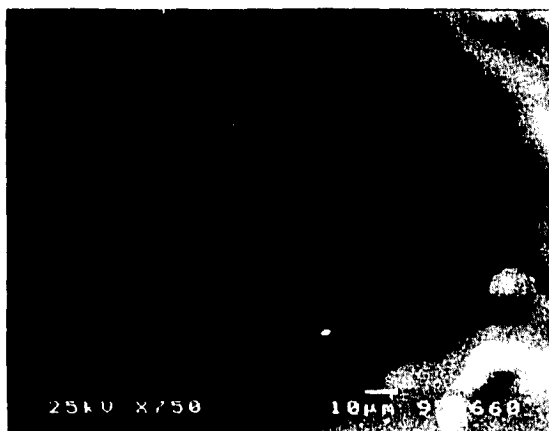
La Foto 4, de la formulación 4, presenta un material más parecido al de la Formulación 3 que al de la 1 o 2, ya que se observa una menor segregación en la superficie de fractura de la muestra.

La Foto 5 corresponde al hule 1840. Se observa una superficie de fractura muy rugosa, típica de un material que se desgarró al fracturarse, es decir, el caso de un elastómero. La mezcla sin la resina ha producido una estructura en capas con poca adherencia entre ellas, indicando un material con pobres propiedades mecánicas.

La Foto 6, corresponde a la mezcla realizada únicamente con el hule solprene 411, es similar a la anterior, mostrando estructura en capas y un superficie de desgarre típica de un elastómero arriba de su Tg.

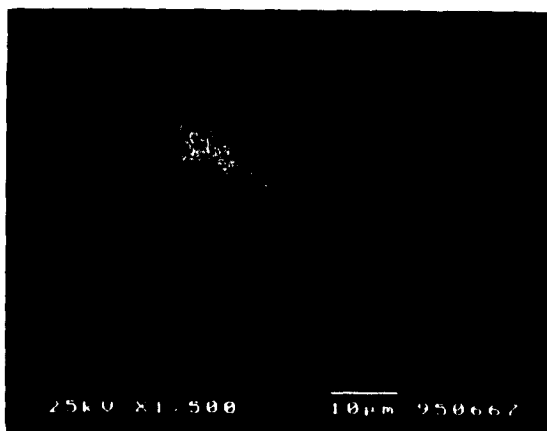
FORMULACIÓN No. 1

*Foto No. 1*



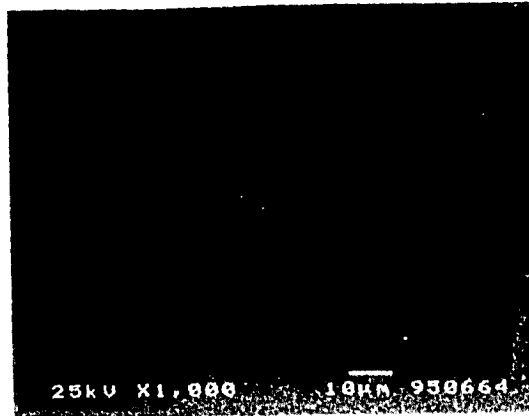
FORMULACIÓN No. 2

*Foto No. 2*



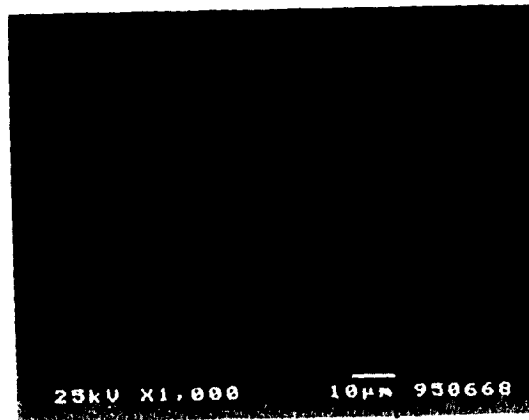
FORMULACIÓN 3

*Foto No. 3*



FORMULACIÓN 4

*Foto No. 4*



CAPÍTULO V  
**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

---

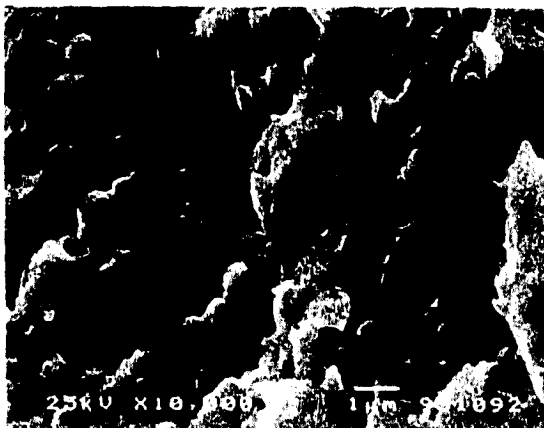
**FORMULACIÓN 5**

*Foto No. 5*



**FORMULACIÓN 6**

*Foto No. 6*



CAPÍTULO V  
**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

---

**Análisis Térmico**

**Gráfica No. 1**

En el análisis térmico del copolímero radial (Solprene 411), se presentó solo una temperatura de transición vítrea. Estas temperatura corresponden a la fase del polibutadieno la cual fue una Tg de  $-86.14^{\circ}\text{C}$  (en literatura esta Tg es de  $-85^{\circ}\text{C}$ ). La Tg del estireno no se observa debido a que el porcentaje de éste en el hule es bajo y a fallas en la sensibilidad del equipo.

**Gráfica No. 2**

El análisis térmico del copolímero termoplástico (solprene 1840)) presenta dos temperaturas de transición vítrea correspondientes al poliestireno ( $102.62^{\circ}\text{C}$ ) y polibutadieno ( $-87.97^{\circ}\text{C}$ ), esto se debe a que el copolímero se encuentra en bloques, por lo tanto en el fundido, cada fase presenta su normal temperatura de transición vítrea.

**Gráficas No. 3, 4, 5 y 6**

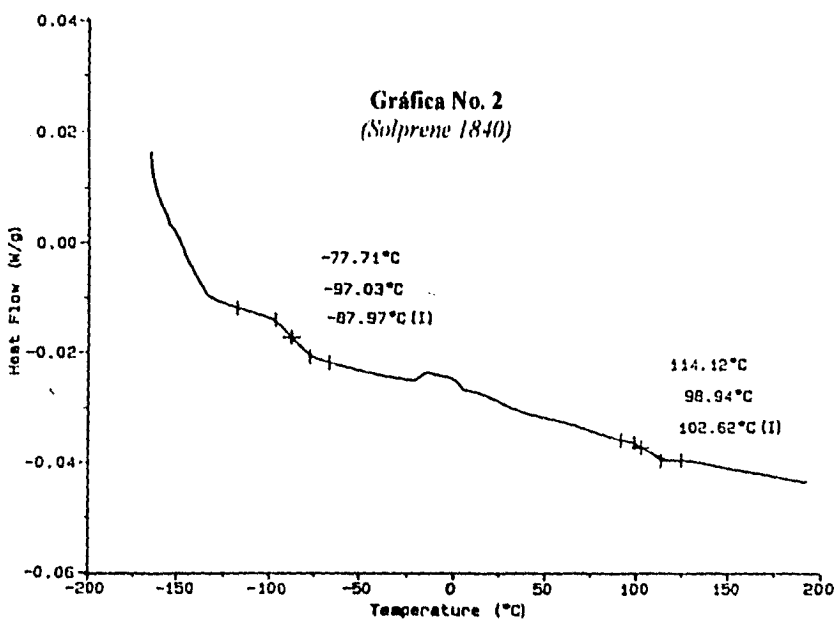
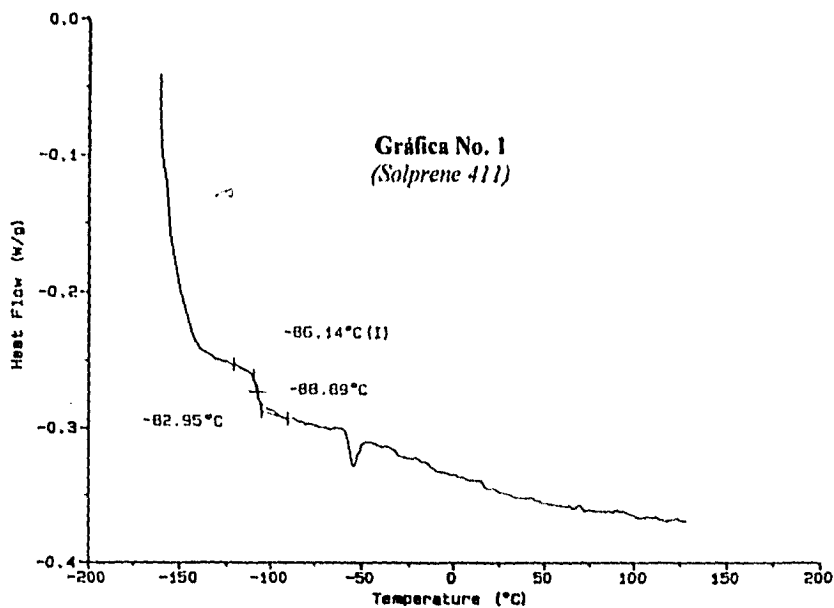
Estas gráficas corresponden a los análisis térmicos de las cuatro mejores formulaciones, los porcentajes de resina, hules, plastificante y cera son los mismos para cada formulación.

El comportamiento térmico es semejante para estas cuatro mezclas, las cuales presentan dos temperaturas de transición vítrea. Estas temperaturas registradas se deben al efecto del plastificante y las resinas sobre los hules, pero sobre todo al plastificante ya que se encuentra en mayor proporción y su peso molecular es muy bajo, promoviendo así, el movimiento entre las moléculas.

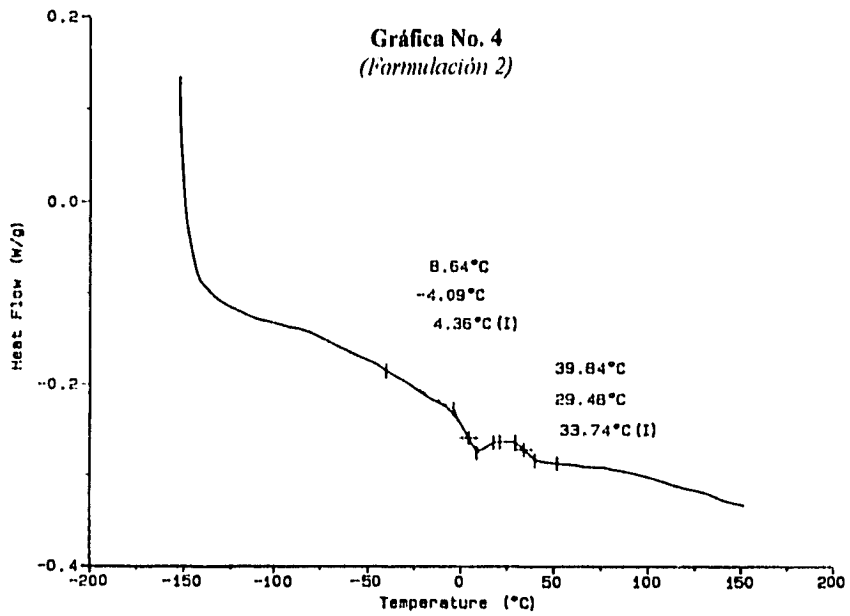
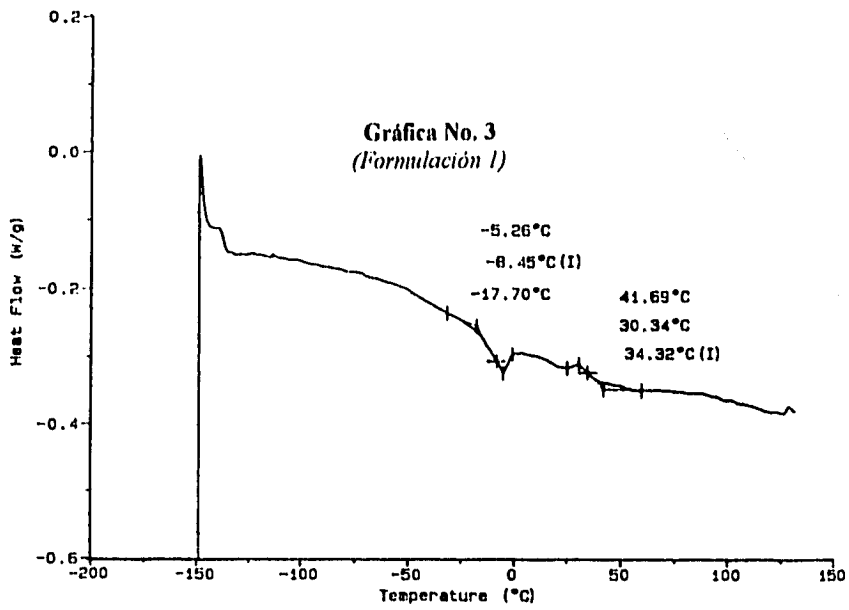
Estas gráficas presentan dos micro dominios que corresponden a las dos redes de los hules presentes en las mezclas. Estos dominios se ven modificados por las resinas registrándose así modificaciones en los valores de las dos Tg's.



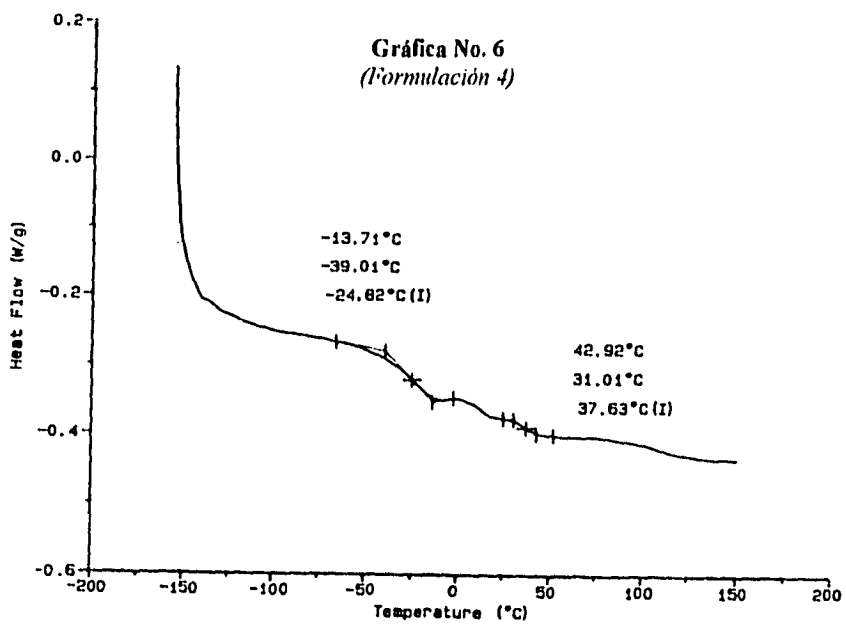
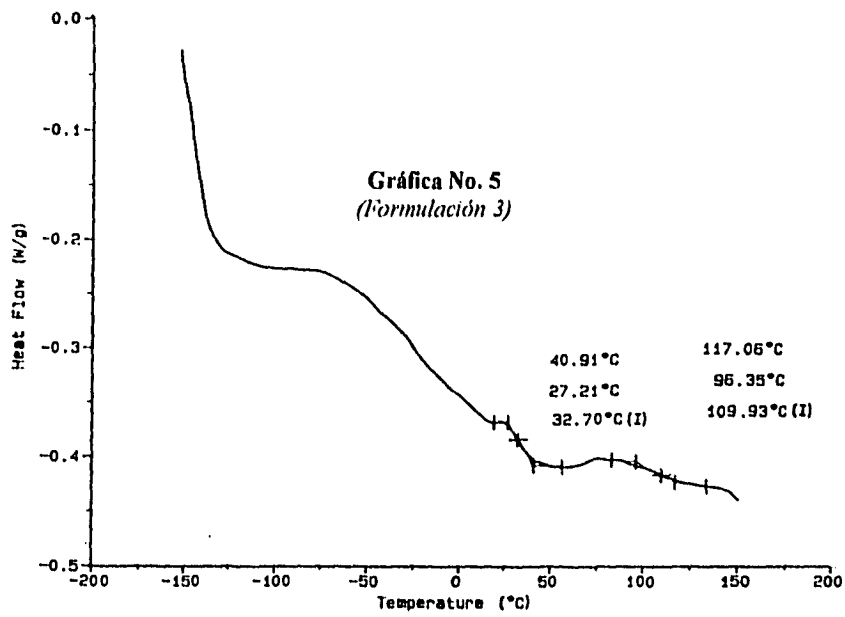
CAPÍTULO V  
ANÁLISIS DE RESULTADOS



CAPÍTULO V  
ANÁLISIS DE RESULTADOS



CAPÍTULO V  
**ANÁLISIS DE RESULTADOS**



CAPÍTULO V  
**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

---

*Análisis de Funcionalidad*

**Tabla 12. Resultados de la Prueba de "Peel"**

Número de Probeta	Formulación 1 ( lb f )	Formulación 2 ( lb f )	Formulación 3 ( lb f )	Formulación 4 ( lb f )
1	2.1930	3.1110	4.7490	4.2450
2	2.3370	3.1830	4.9830	4.3350
3	2.3730	3.1830	4.7670	4.3890
4	2.0310	3.0750	4.5510	4.2270
5	2.2230	3.0900	4.6920	4.4070
Promedio	2.2314	3.1284	4.7484	4.3206

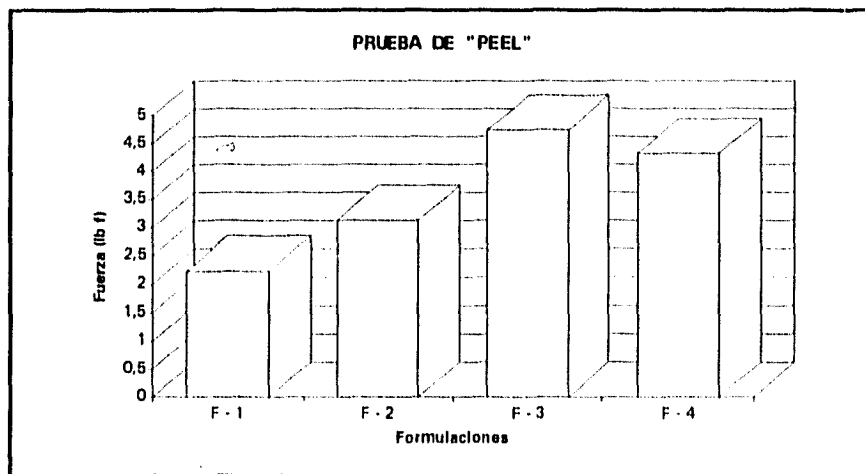
**Análisis de resultados de la prueba de peel**

Esta prueba, al igual que las demás pruebas de funcionalidad presentó el problema de control de temperatura ya que el equipo se encuentra ubicado en un lugar donde no puede aislar, no obstante los resultados fueron favorables. La única posible fuente de error además de la temperatura podría ser la aplicación de la fuerza para pegar el adhesivo al sustrato (lamina de acero inoxidable) ya que ésta se realiza manualmente y no es reproducible.

La formulación en la que se obtuvieron los mejores resultados fue en la No. 3, este comportamiento fue semejante para la formulación No. 4, ya que en ambas se utilizaron resinas terpénicas.

Estas resinas tienen un parámetro de solubilidad semejante al del medio bloque del polibutadieno, es por eso que sus propiedades de peel son mejores que las de las formulaciones 1 y 2.

CAPÍTULO V  
ANÁLISIS DE RESULTADOS



*Figura No. 16*

**Tabla 13. Resultados de la Prueba de "Loop Tack"**

Número de Probeta	Formulación 1 (lb f)	Formulación 2 (lb f)	Formulación 3 (lb f)	Formulación 4 (lb f)
1	0.0283	0.1413	0.4230	0.2912
2	0.0283	0.0539	0.3693	0.2425
3	0.0323	0.0633	0.3439	0.2493
4	0.0377	0.0795	0.3147	0.2771
5	0.0215	0.1171	0.3441	0.2290
Promedio	0.0296	0.0910	0.3590	0.2578

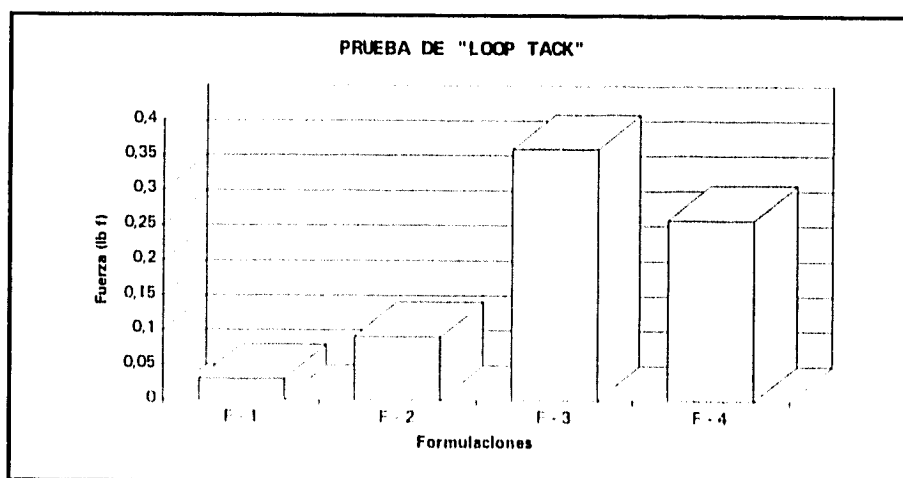
CAPÍTULO V  
**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

---

**Análisis de resultados de la prueba de "loop tack "**

La prueba de "loop tack", presenta un comportamiento similar al de la prueba de "pcel" ya que las formulaciones en las que se obtuvieron mejores resultados fue en la 3 y 4. La formulación número tres es la que presenta el más fuerte enlace al contacto con la superficie del aluminio inoxidable.

Uno de los problemas presentados fue, que debido a la ejecución de esta misma prueba en días diferentes, los resultados discernían mucho unos de otros siendo la misma formulación, esto se debe a que el "tack" es sensible a la variaciones de temperatura por lo tanto se trató de realizar todas las pruebas de funcionalidad bajo las mismas condiciones de temperatura.



*Figura No. 17*

CAPÍTULO V  
**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

---

**Tabla 14. Resultados de la Prueba de "Shear"**

Número de Probeta	Formulación 1 ( minutos )	Formulación 2 ( minutos )	Formulación 3 ( minutos )	Formulación 4 ( minutos )
1	25.0	36.0	1,695.0	360.0
2	21.0	40.0	1,347.0	333.0
3	22.0	60.0	1,320.0	604.0
4	20.0	58.0	1,500.0	480.0
5	21.0	50.0	1,430.0	360.0
Promedio	21.8	48.8	1,458.4	407.4

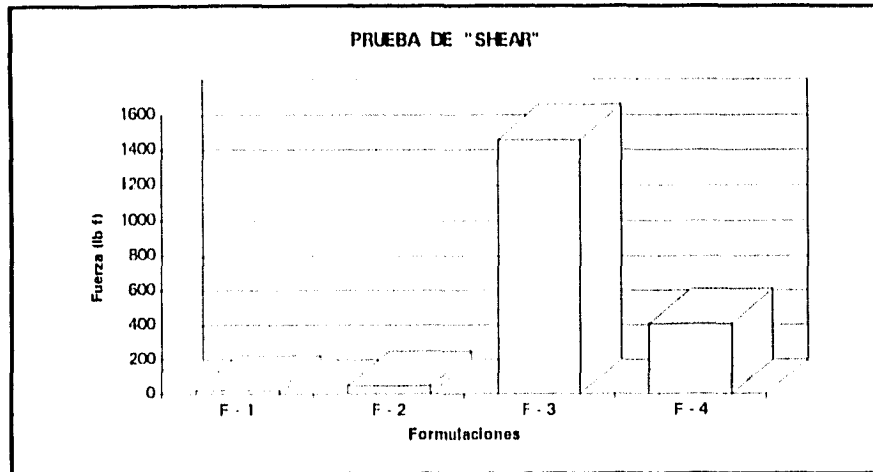
**Análisis de resultados de la prueba de "shear"**

Esta prueba es la que presenta mayores dificultades en su ejecución, ya que es función del tiempo y al igual que la prueba de "loop tack" es muy sensible a las variaciones de temperatura, siendo imposible controlar esta en periodos tan largos.

Esta prueba se realizó en un lugar aislado para obtener resultados confiables, ya que en un principio se efectuó en un lugar abierto, teniendo muchas interferencias provocando esto malos resultados.

La formulación 3 es la que presenta los mejores resultados en las tres pruebas de funcionalidad realizadas, es por esta razón que fue la única formulación que se comparó con los productos desechables existentes en el mercado.

CAPÍTULO  
**ANÁLISIS DE RESULTADOS**



*Figura No. 18*

**Tabla 15. Comparación de los Adhesivos de Productos Desechables con los  
Adhesivos Formulados en este Trabajo**

Exp.	Toallas	Toallas	Toallas	Formulación	Pañales	Pañales	Formulación
	Kotex	Always	Confort		Pampers	Kleen Bebe	
	KPSI	KPSI	KPSI	No. 3	KPSI	KPSI	No. 3
				KPSI			KPSI
1	1.079	0.827	1.115	1.439	0.552	0.839	0.558
2	1.079	0.899	0.971	1.223	0.683	0.749	0.552
3	0.935	0.971	1.115	1.439	0.647	0.773	0.540
4	1.187	0.863	1.295	1.439	0.671	0.833	0.486
5	1.043	0.899	1.295	1.295	0.623	0.829	0.591
Promedio	1.064	0.8918	1.158	1.367	0.6352	0.8046	0.5454



CAPÍTULO V  
**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

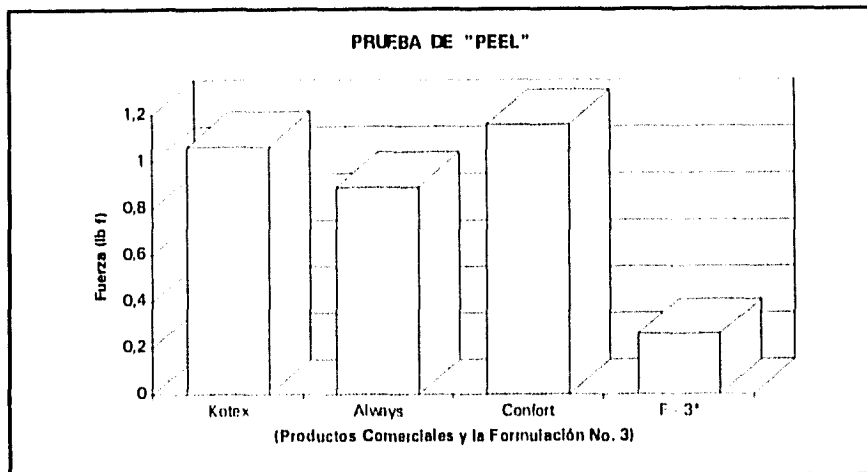


Figura 19

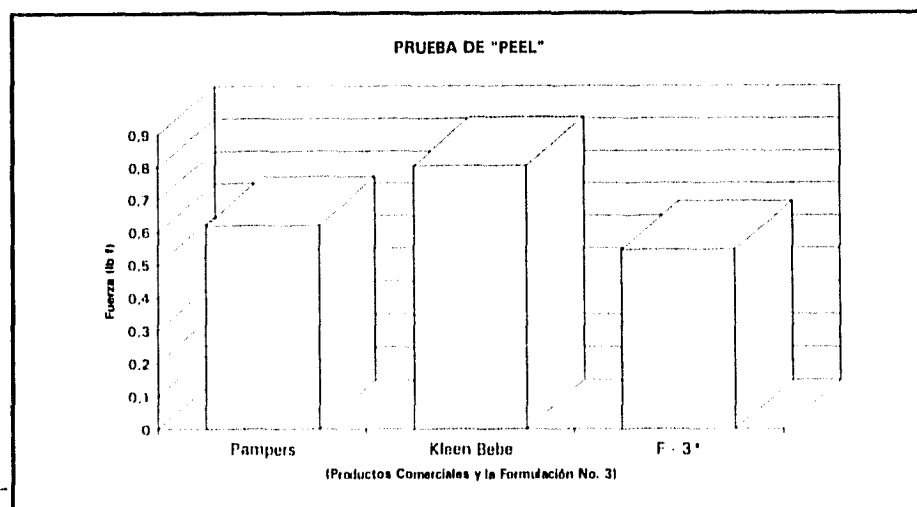


Figura 20

# *CONCLUSIONES*

## *GENERALES*

CAPÍTULO VI

TESIS DE LICENCIATURA

FORMULACIÓN DE ADHESIVOS  
TERMOFUSIBLES BASE SBS

CAPÍTULO VI  
**CONCLUSIONES GENERALES**

---

*Conclusiones Generales*

El empleo de los hules, uno de bloque lineal y otro de bloque radial, en la formulación de adhesivos sensibles a la presión base SBS, fue adecuado ya que se obtuvieron mezclas que presentaron un comportamiento casi homogéneo (Capítulo V, pág. 45) como se demuestra por el análisis de microscopía electrónica ya que las micrografías presentaron poca segregación de fases.

Esta segregación de fases se observa en forma de cúmulos redondos distribuidos en la superficie y la Formulación 3 que se seleccionó para ser comparada con los productos desechables comerciales es la que presentó menor segregación de fases.

Las propiedades de adhesión ("peel", "shear" y "tack") de los adhesivos formulados en esta tesis presentaron propiedades de adhesión (Capítulo V, pág. 57), similares a los adhesivos de los productos comerciales ya que en la prueba de "peel" se obtuvo un valor de 0.648 KPSI para el adhesivo desarrollado en este trabajo y los valores de esta misma prueba efectuada a tres diferentes cintas adhesivas de toallas sanitarias fueron de 0.446 KPSI, 0.579 KPSI y 0.532.

En el caso de la comparación de las cintas adhesivas de los pañales desechables con el adhesivo desarrollado en esta tesis el valor fue menor, esto se debió probablemente a que el "Hot Melt" se tuvo que diluir en tolueno para poderlo aplicar en el mylar y así preparar las probetas para las pruebas de funcionalidad. Estos resultados se pueden optimizar utilizando en el equipo recubridor de adhesivos un sistema que permita calentar el "Hot Melt" hasta que éste pueda aplicarse en el mylar o en algún otro sustrato.

# *APÉNDICE "A"*

TESIS DE LICENCIATURA  
FORMULACIÓN DE ADHESIVOS  
TERMOFUSIBLES BASE SBS

APÉNDICE A  
**APLICACIÓN DEL ADHESIVO**

---

**MÉTODO PARA LA APLICACIÓN DEL ADHESIVO A LOS PÁNELES DE PRUEBA**

*"Pressure sensitive tape council", procedimiento No. A-005, 14 de Enero de 1987.*

**Objetivo**

Aplicar una capa de adhesivo de 1 +/- 0.1 mil. entre Mylar de 1 mil. y papel encerado, previamente cortados a unas dimensiones establecidas.

**Productos**

Adhesivos sensibles a la presión.

**Equipo y Materiales**

- Adhesivo a probar.
- Aparato de laminado con vacío semiautomático.
- Navajas de acero.
- Mylar de 1.0 mil.
- Papel encerado.
- Rodillo para hacer láminas.
- Horno con aire caliente circulando a 90 °C.
- Cuarto con temperatura de 22 +/- 1 °C. y humedad relativa de 50 +/- 5 %.
- Acetona, grado analítico.
- Isopropanol, grado analítico.
- "Q-tips".
- Filtro de Nylon de 100 mesh.

**Procedimiento**

Filtrar o centrifugar el adhesivo para asegurarse de que no haya impurezas en éste. Hacerlo con el filtro de nylon.

Conectar el vacío al aparato de laminado y colocar una lámina de Mylar de 7 por 12 in. en la dirección de la máquina. Alinearla al aparato. Posteriormente deslizar el Mylar dentro del aparato, asegurándose antes de que no haya defectos en su superficie; tales como polvo, aire o pliegues. Se recomienda usar los "Q-tips" para este propósito.

APÉNDICE A  
**APLICACIÓN DEL ADHESIVO**

---

Colocar la navaja apropiada dentro del aparato, y revisar que la muestra de adhesivo esté correctamente mezclada para asegurar la uniformidad.

Vaciar cuidadosamente el adhesivo en una pequeña tina colocada antes de la navaja, tratando de que el adhesivo no entre en contacto con la navaja.

Rápidamente ajustar el aparato y activar el motor.

Una vez de que el aparato funcione por un espacio de 15 minutos, apagar el aparato y remover cuidadosamente la navaja, cuidando que no se caiga el adhesivo dentro de la máquina.

Lavar, inmediatamente después la navaja, quitando todos los residuos de adhesivo. No se debe de usar ningún solvente corrosivo en las navajas.

Meter el Mylar con la capa de adhesivo al horno durante 5 minutos. Posteriormente sacarlo y dejarlo enfriar a temperatura ambiente durante otros cinco minutos. Al término de este periodo, colocar el papel encerado arriba de la capa de adhesivo, tratando de no dejar aire encerrado entre las superficies.

Introducir el panel en el rodillo automático para eliminar cualquier defecto de la capa o bolsas de aire atrapadas. Tratar de que no se transfiera adhesivo al rodillo, de ser así limpiarlo con los solventes y los "Q-tips".

El tiempo necesario para el laminado debe de ser reducido al mínimo posible. Al acondicionar el panel, la superficie donde se encuentra el papel encerado debe estar viendo hacia arriba. Nunca se debe de poner un panel sobre otro, ni deben de entrar en contacto con las paredes del horno.

***Condiciones de seguridad***

Manipular las pruebas que tengan solventes volátiles en áreas ventiladas y lejos de fuentes de ignición.

Evitar el contacto de las pruebas, solventes y calor; mediante el uso de equipo protector como guantes de hule, guantes aislados u otros equipos protectores.

Precaución a la hora de cortar las muestras.

Tener cuidado con las partes punzantes del equipo mecánico.

***Posibles fuentes de error.***

- La muestra no fue filtrada o mezclada adecuadamente.
- El Mylar no fue introducido a la máquina como se indicó.
- La navaja no estaba limpia.
- El rodillo estaba sucio.
- Demasiado, o muy poca muestra vaciada enfrente de la navaja.
- La muestra se regó a los lados de la navaja.

APÉNDICE A  
**GEOMETRÍA DEL PANEL.**

---

**MÉTODO PARA EL ESTABLECIMIENTO DE LA GEOMETRÍA DEL PANEL DE PRUEBA**

*"Pressure Sensitive Tape Council", Procedimiento No. A-0.008, 23 de Febrero de 1987.*

**Objetivos**

Preparar paneles de una geometría estándar, reproducibles, de los cuales se puedan sacar probetas para todas las pruebas necesarias para la funcionalidad de un adhesivo sensible a la presión.

**Productos**

Todos los adhesivos sensibles a la presión.

**Equipo y materiales**

- Instrumentos para cortar.
- Lámina de Mylar preparada con el adhesivo.

**Procedimiento**

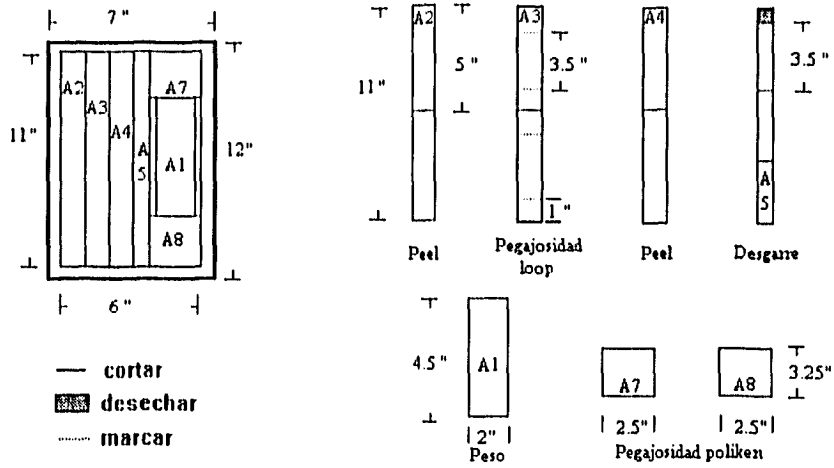
Preparar una lámina de 12 por 7 in. mediante el método de preparación del panel de prueba, con la respectiva norma del PSTC.

Después de preparar el panel cortar, con una navaja bien limpia, los extremos para que al final quede una pieza de 11 por 6 in. Remover cantidades proporcionales de material en todos los extremos.

Determinar el espesor del adhesivo con la norma correspondiente y si éste entra dentro de los límites admisibles proseguir. En caso contrario el panel deberá ser descartado.

Una vez determinado el espesor, revisar que no se tengan defectos como burbujas de aire o pliegues y proseguir a marcar y cortar las probetas de la siguiente manera:

APÉNDICE A  
**GEOMETRÍA DEL PANEL**



**Condiciones de seguridad**

Manipular las pruebas que tengan solventes volátiles en áreas ventiladas y lejos de fuentes de ignición.

Evitar el contacto de las pruebas, solventes y calor; mediante el uso de equipo protector como guantes de hule, guantes aislados u otros equipos protectores.

Precaución a la hora de cortar las muestras.

Tener cuidado con las partes punzantes del equipo mecánico.

**Posibles fuentes de error**

- Bolsas de aire, pliegues o contaminación en el adhesivo.
- Mal cortadas las probetas o mal etiquetadas.



APÉNDICE A  
**PRUEBA DE "PEEL" A 180°**

---

**MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA FUERZA DE "PEEL" A 180°**

*"Pressure-sensitive tape council", Procedimiento No. A-010.0, 23 de Febrero de 1987.*

**Objetivo**

Determinar la fuerza necesaria para remover un sustrato con adhesivo de una superficie estándar, usando un ángulo de 180 ° y una velocidad constante de "peel", a una humedad y temperatura determinadas.

**Productos.**

Todos los adhesivos sensibles a la presión.

**Equipo y Materiales.**

- Un lugar de prueba capaz de mantener una temperatura de 22 +/- 1 °C. y una humedad relativa de 50 +/- 5 %.
- Aparato de tensión capaz de sujetar los páneces de prueba y que tenga una mordaza móvil que permita mantener una velocidad constante de 12 in./min. El equipo también debe de permitir un registro constante de la carga aplicada versus la distancia recorrida. Este dispositivo puede ser por computadora o cualquier otro tipo de aditamento.
- Un rodillo automático que aplique una presión de 4.5 lb.
- Cinta adhesiva.
- Páneces estándar (PSTC) preacondicionados.
- Probetas del sustrato con el adhesivo preacondicionadas de 1 por 5.5 in.

**Procedimiento:**

Una vez que los páneces con el adhesivo han sido preparadas, y el espesor del adhesivo llena los requisitos establecidos, los páneces se manejarán de la siguiente manera:

- Cortar las probetas de 1 por 5.5 in. del panel aproximadamente una hora antes de hacer el enlace con la superficie de prueba.
- Los páneces deben de ser acondicionados de 16 a 30 horas antes de que el enlace se realice. El cortado y etiquetado de las probetas debe de realizarse en un cuarto con las condiciones de humedad y temperatura especificadas. El tiempo máximo permitido entre la puesta del adhesivo y el contacto con la atmósfera acondicionada será de 2 horas.
- Los páneces de prueba deben de ser limpiados con metil etil cetona en una campana y colocados en condiciones de humedad y temperatura especificadas, por mínimo una hora y máximo 4 horas.

APÉNDICE A  
**PRUEBA DE "PEEL" A 180°**

---

• Los paneles de prueba deben de ser limpiados con metil etil cetona en una campana y colocados en condiciones de humedad y temperatura especificadas, por mínimo una hora y máximo 4 horas.

• Aproximadamente 10 minutos antes de la prueba debe de confirmarse que el equipo (Inston) se encuentre calibrado adecuadamente. La prueba requiere de una velocidad constante de 12 in./min. El rango de carga en el que se va a trabajar deberá ser escogido por el operador pero dependerá, en parte, en el desempeño propio del adhesivo escogido. Especificar también los límites máximos y mínimos de la mordaza móvil. La distancia entre la mordaza fija y la móvil deberá de ser de 9 a 10 in. aproximadamente.

Posteriormente se deberán de cortar pedazos de cinta adhesiva que se pegarán a la probeta de 1 por 5 in. Estos pedazos serán de aproximadamente 14 in. de longitud. Se necesitará una cinta para cada probeta que se vaya a someterse a la prueba.

Una vez cortadas, se pegarán media pulgada arriba del extremo superior de la probeta, con el fin de aumentar la longitud de la probeta y, así, pueda ser sujeta a la mordaza cumpliendo con el ángulo de 180°. Los pedazos de cinta adhesiva se sujetarán a la probeta abajo del papel encerado que protege al adhesivo de contaminarse.

Una vez que la cinta adhesiva se le puso a todas las probetas, remover cuidadosamente el papel encerado de la zona adhesiva. Colocar, gentilmente la probeta, con el lado del adhesivo en la parte inferior al panel de prueba, cuidando no aplicar exceso de presión y que no queden burbujas de aire atrapadas entre la probeta y la superficie de prueba.

Inmediatamente después, meter el panel de prueba al rodillo automático, dejándolo pasar dos veces a lo largo de la superficie de prueba. Después de haber pasado por segunda vez, el rodillo deberá quedar en su posición original.

A partir de este momento se debe de empezar a contar el tiempo de secado. Este tiempo dependerá del adhesivo y deberá ser proporcionado por el fabricante. En caso de que este tiempo sea muy largo, por ejemplo de 2-4 horas, el panel con la probeta se debe de retener a condiciones de acondicionamiento.

Al menos dos pruebas deben de realizarse para cada adhesivo. La segunda probeta se pondrá en otro panel, con el fin de balancear cualquier diferencia de la superficie de prueba.

Justo antes de empezar la prueba se debe de sujetar la parte superior del panel con la mordaza fija. Una vez que se encuentre bien fijo, se toma la cinta adhesiva y se hace un doblez hacia atrás y se sujeta la punta de la cinta adhesiva a la mordaza móvil, tratando siempre de mantener la probeta en el mismo plano vertical, a un ángulo de 180°.

Para poder empezar la prueba es necesario ajustar el mecanismo autográfico del equipo, la velocidad de pelado, el límite de distancia de la mordaza móvil, etc. Una vez realizado esto, arrancar la prueba.

APÉNDICE A  
**PRUEBA DE "PEEL" A 180°**

---

Durante la prueba debe de anotarse cualquier anomalía observada. Al terminar, se debe analizar la gráfica, sacar el valor promedio y anotar el modo de falla del sistema. Se deberá de despreñar la primera media pulgada de la prueba, ya que hasta ahí se alcanza, aproximadamente, el estado estacionario del sistema.

Realizar la prueba para todas las probetas y registrar los valores promedio de fuerza de "peel" para cada una de ellas y el valor promedio para el adhesivo en cuestión. También registrar la desviación estándar y el tipo de falla del adhesivo.

En la siguiente página, se muestra un detalle tanto de la probeta en el panel de prueba, como del panel con la probeta dentro del equipo.

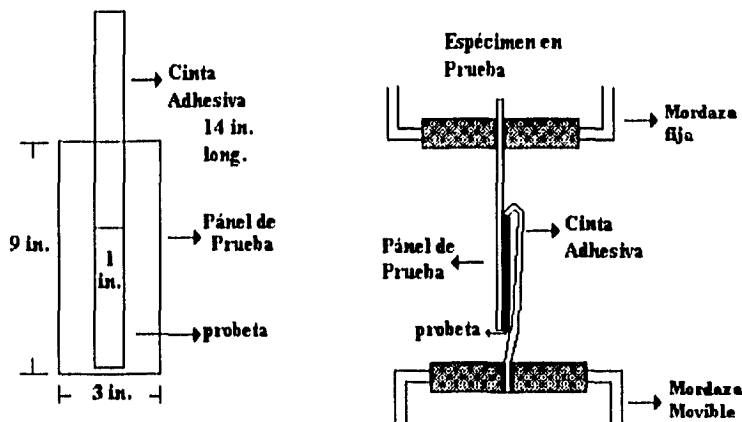
**Condiciones de seguridad.**

Manipular las pruebas que tengan solventes volátiles en áreas ventiladas y lejos de fuentes de ignición.

Evitar el contacto de las pruebas, solventes y calor; mediante el uso de equipo protector como guantes de hule, guantes aislados u otros equipos protectores.

Precaución a la hora de cortar las muestras.

Tener cuidado con las partes punzantes del equipo mecánico.



APÉNDICE A  
**PRUEBA DE "PEEL" A 180°**

---

***Posibles fuentes de error***

- Pesado incorrecto de las probetas.
- Limpiado incorrecto de los páneces de prueba.
- Mala formación del enlace debido a bolsas de aire o mal pliegue.
- Tiempo de secado incorrecto.
- Ángulo de pelado incorrecto o panel de prueba colocado incorrectamente.
- Error de apreciación en el modo de falla o promedios incorrectamente sacados.

***Modos de Falla:***

***Adhesivo:*** La capa adhesiva no se adhiere a la superficie de prueba, quedando completamente adherida a la probeta.

***Cohesiva:*** La capa adhesiva se distribuye tanto en la superficie del panel, como en la superficie de la probeta.

***Transferencia:*** La capa adhesiva se remueve completamente de la probeta y queda en la superficie del panel. Ningún residuo queda en la probeta.

***Mixta:*** Es una mezcla de las dos últimas, pero se debe de anotar el mayor porcentaje de falla.

***"Fantasmas":*** Se refiere a algún tipo de material depositado en la superficie de la probeta, que no se puede clasificar como de naturaleza polimérica y, además, no exhibe propiedades de pegajosidad. Este material tampoco debe de confundirse como impureza y es recomendable pedir ayuda a personal especializado para caracterizarlo.

APÉNDICE A  
**PRUEBA DE "LOOP TACK"**

---

**MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA PEGAJOSIDAD EN "LOOP" DE UN  
ADHESIVO**

*"Pressure sensitive tape council" procedimiento No. A-0.013, 30 de enero de 1987.*

**Objetivo**

Determinar la pegajosidad, o en inglés "quick stick", de una capa de adhesivo polimérico sensible a la presión, a condiciones de temperatura y humedad relativa constantes.

**Productos.**

Todos los adhesivos sensibles a la presión.

**Equipo y materiales.**

- Instron modelo 1123 o 1125 o algún equipo comparativo.
- Temperatura constante de 22 +/- 1 °C. y humedad relativa de 50 +/- 4 %.
- Páneles de prueba de acero inoxidable de 3 por 9 in.
- Cinta adhesiva de 1 pulgada de ancho.
- Especímenes de prueba.

**Procedimiento:**

Una vez que los páneles con el adhesivo han sido preparadas y el espesor del adhesivo llena los requisitos establecidos, los páneles se manejarán de la siguiente manera:

- Cortar las probetas de 1 por 5.5 in. del panel aproximadamente una hora antes de hacer el enlace con la superficie de prueba.
- Los páneles deben de ser acondicionados de 16 a 30 horas antes de que el enlace se realice. El cortado y etiquetado de las probetas debe de realizarse en un cuarto con las condiciones de humedad y temperatura especificadas. El tiempo máximo permitido entre la puesta del adhesivo y el contacto con la atmósfera acondicionada será de 2 horas.

- Los páneces de prueba deben de ser limpiados con metil etilo cetona en una campana y colocados en condiciones de humedad y temperatura especificadas, por mínimo 1 y máximo 4 horas.

De la probeta, remover el papel encerado aproximadamente 1 1/8" a partir de un extremo de la misma. Sujetar un pedazo de cinta adhesiva de aproximadamente 1 por 5 1/2 in., a través del adhesivo descubierto, formando un ángulo de 90 ° con la longitud de la probeta y tratando de que el adhesivo debe de quedar aproximadamente en medio de la cinta adhesiva.

Remover aproximadamente la misma cantidad de papel encerado del otro extremo de la probeta formando un "loop", de tal manera que el adhesivo debe de quedar en la cara exterior del "loop". Los extremos deben de quedar alineados para que ocupen un área de aproximadamente 1 in.<sup>2</sup>.

Doblar la cinta adhesiva cubriendo el área de 1 por 1 in. con el fin de sellar el loop y que la cinta adhesiva se pueda sujetar a las mordazas del Instron.

Una vez que el "loop" se sujetó, remover el papel encerado y colocar el "loop" encima de éste para evitar la contaminación del adhesivo. Repetir la operación para dos especímenes, que serán representativos de los resultados.

Preparar el Instron de la siguiente manera:

- Que sea capaz de sujetar el panel de prueba en la mordaza fija del aparato, con la superficie de prueba viendo hacia abajo.
- Ajustar la sensibilidad, el mecanismo autográfico, etc.
- Ajustar la mordaza móvil de tal manera de que llegue a la superficie de prueba a una velocidad de 12 in./min. y se detenga a una distancia de 0.5 in. de ésta.
- Ajustar la mordaza móvil a ciclar cuando se llegue a esta última distancia.

Ajustar la mordaza móvil de tal forma que una vez sujeta la probeta, el extremo del "loop" quede a máximo 3/4 de pulgada de la superficie de prueba.

Insertar el panel en la mordaza fija, con la superficie viendo hacia abajo, asegurándose que quede bien fijo.

Insertar la probeta en la mordaza móvil, de tal manera que el extremo de la cinta adhesiva más cercana al "loop", quede paralela a la mordaza.

Ajustar la escala tomando en cuenta que la mayoría de los productos dan valores menores a 10 libras. Si el valor esperado es menor a 5 libras, usar la escala de 5 libras para mayor exactitud. Si hay duda en el resultado, ajustar la escala a 10 o 20 libras.

APÉNDICE A  
**PRUEBA DE "LOOP TACK"**

---

Al arrancar la prueba, si el aparato fue propiamente ajustado, la mordaza móvil llegará hasta una distancia de 0.5 pulgadas, causando que el espécimen entre en contacto con la superficie. Inmediatamente después, se desplazará en sentido contrario, logrando así que el espécimen se separe de la superficie. La resistencia a la separación es registrada por la máquina. La gráfica mostrará un pulso, cuyo valor máximo es la pegajosidad del adhesivo.

*Nota:* Si en algún adhesivo hay falla de transferencia, este valor no será representativo de la prueba.

Registrar el valor individual de cada probeta, el promedio de las que fueron probadas y la desviación estándar.

En la siguiente página se muestran algunos detalles de la prueba.

*Condiciones de seguridad.*

Manipular las pruebas que tengan solventes volátiles en áreas ventiladas y lejos de fuentes de ignición.

Evitar el contacto de las pruebas, solventes y calor; mediante el uso de equipo protector como guantes de hule, guantes aislados u otros equipos protectores.

Precaución a la hora de cortar las muestras. Tener cuidado con las partes punzantes del equipo mecánico.

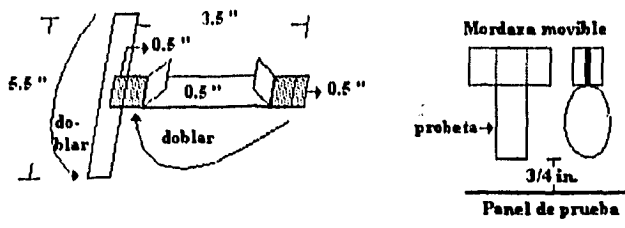
*Pasibles fuentes de error.*

- Pesado incorrecto del adhesivo
- Tiempo de secado o temperatura de mezclado del adhesivo incorrectas.
- Capa adhesiva mal aplicada.
- Pliegues causados por no remover correctamente el papel encerado.
- La probeta no fue posicionada correctamente en el Instron.
- La longitud a la que se detiene la mordaza móvil no fue ajustada correctamente.
- Los especímenes y/o superficies de prueba no fueron correctamente acondicionados.
- Contaminación en la capa adhesiva.

APÉNDICE A  
PRUEBA DE "LOOP TACK"

---

Detalle del procedimiento:





APÉNDICE A  
**PRUEBA DE "SHEAR"**

---

**MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA AL DESGARRE DE UN ENLACE ADHESIVO**

"Pressure sensitive tape council, procedimiento No. A-015, 23 de Febrero de 1987".

**Objetivo**

Determinar la tolerancia a la carga en un adhesivo sensibles a la presión, así como el tiempo de falla del enlace ante una carga constante de desgarre a condiciones de humedad y temperatura constantes.

**Productos**

Adhesivos sensibles a la presión.

**Materiales y equipo**

- Cuarto capaz de mantener una temperatura constante de 22 +/- 1 °C.; así como una humedad relativa de 50 +/- 5 %.
- Páncles de prueba estándar (PSTC).
- Estaciones para pruebas de desgarre con cronómetros capaces de registrar el tiempo en horas o minutos, barra montable con ángulo ajustable y un dispositivo capaz de detener el tiempo cuando el adhesivo falle.
- Pesas de masa constante de 1 kg. o una lb.
- 3 probetas mínimo de 0.5 o 1 in. de ancho por 3.5 in. de largo.
- Rodillo automático con una velocidad de 12 in./min que aplique una presión de 4.5 lb.
- Cinta adhesiva para reforzar el área de prueba.
- Anillos en forma de "D" para sujetar cargas de 1 kg.

**Procedimiento**

Preparar 3 espécimenes de prueba de acuerdo a la geometría que muestran la normas anteriores. Cada adhesivo se debe de correr en triplicado.

Para la prueba , las probetas deben de tener un periodo de acondicionamiento de 1 hora antes de aplicar los enlaces. Los páncles de donde se cortan las probetas, no deberán de cortarse antes de 15 horas o después de 30, permaneciendo a condiciones de temperatura y humedad constantes. Éstos deben de acondicionarse en un tiempo máximo de 2 horas después de que se les aplique el adhesivo.

APÉNDICE A  
**PRUEBA DE "SHEAR"**

Las superficies estándar deben de limpiarse con metil etil cetona y acondicionados a condiciones estándar entre 1 y 4 horas antes de aplicar algún enlace.

Sujetar, con cinta adhesiva, el anillo en forma de "D" al extremo de las probetas que serán probadas. Éstos deben de ocupar un área de 1 in.<sup>2</sup> a partir de uno de los extremos de la probeta.

Posteriormente se debe de seleccionar una estación de prueba y verificar que la barra esté inclinada 2° a partir del eje vertical. Remover entonces el panel y proseguir la prueba.

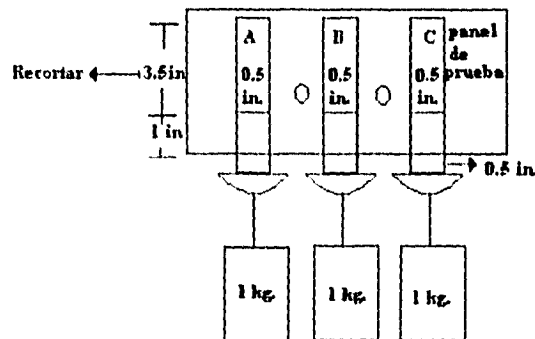
Quitar el papel encerado de la probeta y colocarla toda en la superficie de prueba tratando de que no queden bolsas de aire entre las superficies y evitando el exceso de fuerza al presionar. Cuidar también que quede un ángulo de 90° entre el extremo del panel y el límite vertical de la probeta.

Cortar, posteriormente, el exceso de superficie de la probeta con un exacto, con el fin de definir el área enlazada. Remover los excesos.

Efectuar el enlace con la doble pasada de un rodillo que aplique 4.4 lb. y registrar este tiempo como tiempo 0.

Sujetar el panel al equipo y dar un tiempo de secado de 30 minutos. Posteriormente colocar las cargas a las probetas tratando de que no se columpien. Durante la prueba se deben de revisar periódicamente las estaciones de prueba y cuando los tres especímenes hayan fallado, registrar el tiempo de falla individual; así como el tipo de falla.

A continuación se muestran las probetas durante la prueba:



APÉNDICE A  
**PRUEBA DE "SHEAR"**

---

**Nota 1**

En el caso de estar probando materiales no comerciales en que no se sepa la resistencia al desgarre, los parámetros de evaluación deben de ser de una libra por 1/4 de pulgada cuadrada. Si el espécimen se queda en el panel más de 100 horas, se deberá de interrumpir la prueba y probar con 1 kilogramo de carga por 1/4 de pulgada cuadrada. Si aún así dura más de 100 horas, entonces se deberá de reportar simplemente como "mayor de 100 horas".

**Condiciones de seguridad**

Manipular las pruebas que tengan solventes volátiles en áreas ventiladas y lejos de fuentes de ignición.

Evitar el contacto de las pruebas, solventes y calor, mediante el uso de equipo protector como guantes de hule, guantes aislados u otros equipos protectores.

Precaución a la hora de cortar las muestras.

Tener cuidado con las partes punzantes del equipo mecánico.

**Fuentes potenciales de error**

- Pesado incorrecto de las probetas.
- Limpiado incorrecto de los paneles de prueba.
- Mala formación del enlace debido a bolsas de aire o mal pliegue.
- Tiempo de secado incorrecto.
- Área de enlace no paralela a la carga.
- Temperatura y/o humedad no constante.

**Modos de falla**

**Adhesivo:** La capa adhesiva no se adhiere a la superficie de prueba, quedando completamente adherida a la probeta.

**Cohesiva:** La capa adhesiva se distribuye tanto en la superficie del panel, como en la superficie de la probeta.

**Transferencia:** La capa adhesiva se remueve completamente de la probeta y queda en la superficie del panel. Ningún residuo queda en la probeta.

**Presencia de olas:** Este modo se caracteriza por la aparición de "rollos u olas" en el adhesivo que se encuentra en la superficie de prueba y en la probeta. Estas anomalías son generalmente perpendiculares a la dirección de la carga, y ocurren a lo largo del ancho de la capa adhesiva.

# *BIBLIOGRAFÍA*

CAPÍTULO VII

TESIS DE LICENCIATURA  
FORMULACIÓN DE ADHESIVOS  
TERMOFUSIBLES BASE SBS

CAPÍTULO VII  
**BIBLIOGRAFÍA**

---

**FICHAS BIBLIOGRÁFICAS**

- (1) Ken Booth, "*Industrial Packing Adhesives*", Blackie and Son Ltd, 1, 445-449, (1990).
- (2) Arthur H. Landrock, "*Adhesives Technology Handbook*", Noyes Publications, 1, 4-9 (1985).
- (3) Irving Skeist, "*Handbook of Adhesives*", Van Nostrand Reinhold Company, 13, 664-645 (1977).
- (4) Thomas Flanagan, "*Hot Melt Adhesives*", Development Associate, National Starch and Chemical Company Plainfield, New Jersey, 8, 1-15 (1987)
- (5) J. A. Brydson, "*Rubbery Materials and their Compounds*", Elsevier Applied Science, (London and New York) 16, 314-321, (1988).
- (6) C.G. Overberger, "*Anionic Polymerization*", in EPST ed., American Cyanamid Company, Vol 2, 95-137, (1972).
- (7) Bruce W. Toig and Dr. Paul A. Mancinelli, "*Elastomerics Selecting Styrenic Block Copolymers for a Variety of Adhesive Applications*", (October 1990).
- (8) Arizona Chemical Company, Data Sheet No. 6605, Bulletin No. 6304/No. 6302.
- (9) Hercules Incorporated Resin Group, Medium to High Softening Point Resins Technical Data.
- (10) Industrias NEGROMEX S.A. de C.V., Hojas Técnicas.
- (11) Graciela Goizueta, Tsunco Chiba and Takashi Inoue, "*Phase Morphology of Polymer Blends*" Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, Okayama. (Received 25 July 1991; revised 2 September 1991).
- (12) David A. Thomas, "*Use of Electron Microscopy to Study Two-Phased Polymer Morphology*", Polymer Laboratory, Lehigh University, (1978).
- (13) Sung Gun Chu, "*Adhesive Bonding, Dynamic Mechanical Properties or Pressure Sensitive Adhesives*", Plenum Publishing Corporation, (1991).

CAPÍTULO VII  
**BIBLIOGRAFÍA**

---

- (14) Wherry, R.W., "*Resins for Adhesives*", Naval Stores Review, 90, March-April, (1980).
- (15) R.M. Krawiec, "*Practical Applications of Rheology in Resin Modified Adhesive Systems*", Hercules Technical Support.
- (16) M. C. Marco A. Uresti Maldonado, "*Propiedades Físicas de Polímeros*", Centro de Investigación en Química Aplicada, (1994).
- (17) Souheng Wu, "*Polymer Interface and Adhesion*", Ed. Marcel Dekker, I, 1-5 (1982).
- (18) Federico Manero Brito, "*Tesis: Formulación de Adhesivos Termofusibles Base SEBS*", UNAM Facultad de Química, (1994).
- (19) Doss et al, U.S. Pat. No. 3,993,613. Collins et al, U.S. Pat. No. 4,136,699. Schmidt, Jr. et al, U.S. Pat. No. 4,526,577. Raykovitz et al, U.S. Pat. No. 4,704,110.
- (20) Donatas Satas, "*Handbook of Pressure - Sensitive Adhesive Technology*", Van Nostrand Reinhold Company, 3, 32-47 4, 50-75 5, 78 -98, (1982).