

300618
7
24



UNIVERSIDAD LA SALLE

**ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS
INCORPORADA A LA U. N. A. M.**

**ESTUDIO TECNICO ECONOMICO PARA LA
FABRICACION DE ADHESIVOS ANAEROBICOS**

TESIS PROFESIONAL
que para obtener el título de
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
ALICIA CERVANTES DE LA ROCHA

DIRECTOR DE TESIS :

I.Q. FERNANDO GARCIA MATA

MEXICO, D.F.

1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

	PAG.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
GENERALIDADES	
1.1. DEFINICION DE ADHESIVO	3
1.2. HISTORIA DE LOS ADHESIVOS	3
1.3. CLASIFICACION DE LOS ADHESIVOS	5
1.4. ADHESIVOS ANAEROBICOS	6
1.4.1. HISTORIA DE LOS ADHESIVOS ANAEROBICOS	9
1.4.2. HISTORIA DE LA COMPOSICION QUIMICA DE LOS ADHESIVOS ANAEROBICOS	10
1.4.3. PROPIEDADES DE ADHESIVOS ANAEROBICOS	11
A. Aneróxicos para Fijación de Partes Roscadas	12
B. Anaeróxicos como Compuestos Selladores	15
C. Anaeróxicos como Compuestos Retenedores	17
D. Anaeróxicos Estructurales	19
1.4.4. USOS DE LOS ADHESIVOS ANAEROBICOS	19
1.4.5. TECNICAS DE APLICACION	22
1.4.6. TECNICAS DE MANEJO	23
A. Seguridad e Higiene	23
B. Empaque	23
1.5. UTILIZACION DE LOS ADHESIVOS ANAEROBICOS	24
1.6. EXPECTATIVAS SOBRE LOS ADHESIVOS	24
CAPITULO II	
ESTUDIO DE MERCADO	
2.1. MERCADO DE LOS ADHESIVOS	26
2.2. MERCADO DE ADHESIVOS ANAEROBICOS	31
2.2.1. MERCADO MUNDIAL	32
2.2.2. MERCADO EN MEXICO	33
A. Valor del Mercado	35
B. Crecimiento	38
C. Importaciones	38
D. Proveedores	41
E. Análisis del Líder. Loctite, Co.	41
F. Clientes	47

2.3. INDUSTRIAS CONSUMIDORAS DE ANAEROBICOS	50
2.3.1.INDUSTRIA AUTOMOTRIZ	50
2.3.2.INDUSTRIA ELECTRONICA	55
2.4. PRECIOS DE MATERIA PRIMA	57
A. Monómero de Dimetacrilato de Tetraetilenglicol (Base)	57
B. Hidroperóxido de Cumeno (Iniciador)	57
C. Trietilamina (Acelerador de curado)	57

CAPITULO III

PROCESOS DE PRODUCCION DE ADHESIVOS ANAEROBICOS

3.1. BASES TEORICAS DE LOS PROCESOS	58
3.2. PROCESOS EXPERIMENTADOS	59
3.2.1.METODO DE KRIEBLE PARA COMPOSICIONES ANAEROBICAS	59
3.2.2.INVENTO DE MALOFSKY PARA COMPOSICIONES ANAEROBICAS	67
3.2.3.COMPOSICION ANAEROBICA CON MONOMEROS MEJORADOS DE WERBER	73

CAPITULO IV

SELECCION DE UN PROCESO DE PRODUCCION DE ADHESIVOS ANAEROBICOS

4.1. JUSTIFICACION DE LA SELECCION	78
4.2. DESCRIPCION DE LAS FORMULACIONES	79
4.3. EQUIPO NECESARIO PARA EL PROCESO	80
4.4. CARACTERISTICAS DE LA MATERIA PRIMA	83
A. Monómero: Dimetacrilato de Tetraetilenglicol	83
B. Catalizador: Hidroperóxido de Cumeno	84
C. Acelerador: Trietilamina	85
4.5. ANALISIS DE COSTOS PARA UN LOTE DE 10 KG.	86
4.6. ESTADO DE RESULTADOS 1993 (PROFORMA)	87

CONCLUSIONES	88
---------------------	----

BIBLIOGRAFIA	90
---------------------	----

ANEXOS	
---------------	--

INTRODUCCION

El mundo actual va cambiando debido a la tecnología que va surgiendo día con día, a través de las distancias tan pequeñas que separan a los países debido a los medios de comunicación y transporte.

Mientras los productos que utilizamos sean más funcionales y económicos, desplazarán más fácilmente a los anteriores, por lo que siempre existe la necesidad de buscar cosas nuevas que sean cada vez mejores.

Los adhesivos, aunque existen desde hace mucho tiempo, han tenido una gran evolución, en cuanto a formulaciones y a aplicaciones. Siempre se ha tratado de sustituir las uniones mecánicas para obtener mejores resultados de unión, disminuir el peso de los productos en los que se aplican, ahorrar en costos, mejorar la estética, etc.

En el presente estudio técnico económico se llevó a cabo una investigación tanto del mercado como de los procesos de los adhesivos anaeróbicos. Estos productos son de uso puramente industrial, por lo que no son conocidos por el público en general. Se utilizan principalmente en las industrias automotriz y metal-mecánica.

Se consideró la posibilidad de producir en México los adhesivos anaeróbicos, buscando satisfacer las necesidades del mercado y obtener ganancias a partir de sus ventas.

Se estudió el mercado en cuanto a volumen, productores, productos, clientes y necesidades. También se consideró el mercado de las materias primas para la obtención del producto. Se hizo un análisis de la demanda a futuro para los principales mercados a los que llega el producto.

Como se considera que las posibilidades de incursionar en el mercado son exitosas, se estudiaron algunos procesos para establecer las bases de producción y ejemplificar algunas formulaciones específicas.

El mercado está principalmente dominado por una sola marca que tiene algunas debilidades, pero como tiene casi el monopolio de los productos, esto no le afecta.

Los productos tienen márgenes de utilidad muy altos, por lo que las ganancias serían muy altas si se llegaran a producir y se tendría una ventaja competitiva si se ofrece un menor precio, es decir, se puede bajar el precio y aumentar el volumen de ventas.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1. DEFINICION DE ADHESIVO

Un adhesivo se define como la substancia capaz de mantener materiales juntos por medio de la unión de sus superficies. Es decir, unen materia creando un todo que es más grande que la suma de sus partes. Son pequeños en volumen comparados con los metales, vidrio, madera, papel, fibras, hule y plásticos que unen, pero así como las enzimas, hormonas y vitaminas son indispensables para existir, los adhesivos son esenciales para la industria.

También se les conoce como: colas, mucflagos, gomas, pegamentos y cementos.

La función principal de los adhesivos es unir partes y lo hacen transmitiendo tensiones de un miembro a otro de tal manera que las distribuyen mucho más uniformemente que lo que se pudiera lograr con uniones mecánicas convencionales. Las uniones adhesivas proveen de estructuras que son mecánicamente equivalentes a (o más fuertes que) ensambles convencionales, a menor costo y con menor peso.

1.2. HISTORIA DE LOS ADHESIVOS

Los adhesivos se han utilizado desde la antigüedad. Las esculturas de Tebas de hace 3300 años muestran la aplicación de una delgada capa de barniz para adherirlas a una placa de sicomoro utilizada como base. Se han visto también, la vasija del adhesivo y la brocha utilizada. Aún antes, en el palacio de Knossos en Creta, se utilizaba cal mojada para adherir yeso, ocre de hierro y pigmentos azules de cobre con los que se recubrían las paredes. Los egipcios utilizaban goma arábica

del árbol de acacia, clara de huevo, bálsamos semilíquidos y resinas de otros árboles. Los ataúdes de madera se decoraban con pigmentos pegados con "mate", una mezcla de yeso con cola.

El papiro fue de los primeros materiales no tejidos en los que se utilizaron los adhesivos. Para su elaboración, las cañas de 3 a 6 metros de alto y de 8 centímetros de diámetro se cortaban en pequeños trozos, tendidos de lado a lado y se prensaban con un mazo; después de que se les esparcía una pasta de harina, los pedazos de caña frescos quedaban en las esquinas y se repetía el prensado. El papiro terminado era color café luminoso.

El Génesis relata que el cieno (betún) era la mezcla más utilizada por los constructores de la Torre de Babel. El betún y las resinas de los árboles eran los selladores de las embarcaciones que navegaban por el Mediterráneo. En los tiempos de los profetas, como ahora, el adhesivo utilizado tenía que ser el adecuado para el adherendo.

Según Plinio, los romanos sellaban sus barcos con brea de madera de pino y con cera de abeja. Anticipándose a la laminación y a los circuitos impresos, Plinio describió la aplicación de una capa de oro al papel con clara de huevo. También, los romanos, como los antiguos chinos, hicieron limo de ave, un adhesivo del jugo de muérdago, con el cual untaban las ramas para atrapar pequeños pájaros.

Los pegamentos de pescado, cuernos de venado y queso se conocieron en los tiempos de Teófilo para unir objetos de madera.

Excepto por la introducción de cementos de hule hace cien años, hubo muy pocos avances en la tecnología de los adhesivos hasta el siglo XX. Sin embargo, en estas últimas décadas se han mejorado los adhesivos naturales y han surgido una gran cantidad de adhesivos sintéticos de los laboratorios.

1.3. CLASIFICACION DE LOS ADHESIVOS

Existen diversos criterios de clasificación:

a. Por su origen:

- Naturales
 - + Vegetales (almidones, dextrinas, harinas, celulosas)
 - + Animales (caseína, goma de pescado, de hueso, o de pieles, cola de carnaza)
 - + Minerales (cemento, asfalto)
- Sintéticos
 - + Generales (resinas fenólicas y vinílicas, urea)
 - + De ingeniería (acrílicos, de poliuretano, epóxicos, de poliéster, cianoacrilatos, anaeróbicos, silicones)

b. Por su presentación:

- Emulsiones (acetato de polivinilo)
- Soluciones (acetato de celulosa, cloroprenos)
- Geles blandos (anaeróbicos, dextrina, goma de pescado)
- Sólidos (etil vinil acetato, uretano lineal)

c. Por el material o base de presentación:

- Base agua (acetato de polivinilo, dextrina, caseína)
- Base solvente (polivinílicos, poliuretanos, cloroprenos, celulósicos, poliésteres)
- Reactivos (anaeróbicos, cianoacrilatos, epóxicos)

1.4. ADHESIVOS ANAEROBICOS

Los adhesivos acrílicos se derivan de ésteres acrílicos o metacrílicos a los cuales se le agregan otros monómeros para obtener propiedades especiales o como ayuda para el entrecruzamiento. Tanto las soluciones como las emulsiones poliacrílicas se utilizan para los adhesivos. Además de los polímeros ya formados, hay varias versiones de los acrílicos en forma de adhesivos de tipo poliméricos o de reacción, las que incluyen cianoacrilatos, anaeróbicos y acrílicos estructurales reactivos. Tabla No. 1.1.

Los materiales anaeróbicos son líquidos o semi sólidos de un sólo componente que se pueden almacenar a temperatura ordinaria en presencia de oxígeno y después polimerizar rápidamente a sólidos al ser confinados entre dos superficies en las que no hay aire.

Los adhesivos anaeróbicos son generalmente ésteres de glicoles alquílicos y ácido acrílico o metacrílico. Las formulaciones contienen hidroperóxidos que, bajo condiciones ordinarias, polimerizarían los compuestos acrílicos rápidamente. El oxígeno inhibe la iniciación de la polimerización al reaccionar con los radicales libres previniéndola. Cuando el adhesivo se coloca en una línea de pegado y se restringe el acceso al oxígeno, la polimerización se lleva a cabo rápidamente. Este tipo de adhesivos es apropiado para una gran variedad de sustratos y se ha utilizado extensamente en uniones de maquinaria.

La polimerización se lleva a cabo de la siguiente manera:

Disociación del iniciador:



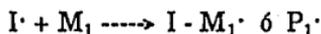
DESCRIPCION GENERAL DE LOS ADHESIVOS ACRILICOS

ESTADO ORIGINAL	ESTADO AL UTILIZARSE			
	CONSISTENCIA	% NO VOLATILES (O REACTIVOS)	TEMPERATURA DE CURADO	OBSERVACIONES
Dispersión acuosa	Acuoso	40 - 55	T. Amb.	No resiste congelación/descongelación
Ester(es) en solvente aromático o de cloro	Líquido de baja viscosidad	25 - 40	T. Amb.	Para servicio a 65 oC
Cianoacrilato alquílico	Acuoso	Aprox. 100	T. Amb.	Cura extremadamente rápido en casi todas las superficies. Puede requerir primer. Evitar el contacto con la piel.
Dicster ácido acrílico anaeróbico	De acuoso jarabe delgado	Aprox. 100	T. Amb. - 120oC	Selladores. Color codificado de acuerdo al grado de fuerza.
Uretano-acrílico modificado, anaeróbico	Líquido de baja a alta viscosidad	Aprox. 100	T. Amb. - 120oC	Varios grados de acuerdo a la resistencia al calor, dureza, etc. Puede requerir primer.
Tres partes: a. Polímero en monómero de metacrilato de metilo y ácido polimerizado b. Peróxido como iniciador c. Promotor	Líquido de viscosidad media	Aprox. 100	T. Amb.	Las partes a. y b. se pueden mezclar y mantener bajo refrigeración algunos días antes de agregar c.
Sensitivos a la presión; doblemente cubiertos por un respaldo de bule sintético	Alta viscosidad	100	T. Amb.	
Metacrilato de metilo, semitermofijo, de una parte	Líquido de viscosidad media	Aprox. 100	70 - 80 oC	Máxima temperatura de servicio: 80 oC
Metacrilato de butilo modificado, de una parte	Líquido de viscosidad media	Aprox. 100	50 - 70 oC	Máxima temperatura de servicio: 70 oC
Monómero de metacrilato de metilo con catalizador, de una parte	Acuoso	Aprox. 100	T. Amb.	No utilizar con plástico acrílico no alzado si es moldeado o extruido

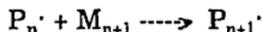
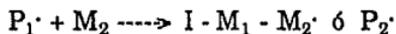
TABLA NO. 1.1.

FUENTE: SKEIST, Irving, Handbook of Adhesives. 2a ed. Nueva York: Van Nostrand Reinhold, 1977, p. 882-883

Iniciación:



Propagación:



Terminación:



El sistema típico se puede formular con dimetacrilato de polietilenglicol e hidroperóxido de cumeno. Este sistema se almacena en un envase permeable (generalmente polietileno), que permite que el oxígeno pase a través de la pared del mismo e inhiba la polimerización. El sistema adhesivo puede modificarse con la adición de agentes espesantes o plastificantes que permitan que cumpla con las características de un sellador anaeróbico. Dichas formulaciones dan a los metacrilatos un amplio rango de fuerza y de características diferentes.

Estos adhesivos acrílicos están limitados por la resistencia al ambiente y a la química de los plásticos acrílicos convencionales, aunque algunos monómeros de estos plásticos pueden mostrar alguna mejora en resistencia a solventes sobre polímeros lineales.

Los productos anaeróbicos se utilizan como adhesivos para maquinaria cuando su habilidad para: sellar partes roscadas contra el aflojamiento por vibración, sellar una gran variedad de objetos tubulares y planos y retener anillos, engranajes y poleas en ejes; ofrece simples soluciones químicas a problemas que antes se resolvían por medios mecánicos, sólo que con mayor dificultad y muchas veces de una manera no totalmente satisfactoria. Varios billones de piezas se ensamblan cada año con adhesivos anaeróbicos.

1.4.1. HISTORIA DE LOS ADHESIVOS ANAEROBICOS

Los primeros materiales anaeróbicos se desarrollaron en General Electric y se denominaban Permafil, eran monómeros de vinilo activados por oxidación a hidroperóxidos, se estabilizaban con burbujeo continuo de oxígeno y después curaban espontáneamente al ser confinados entre dos superficies sólidas que excluyen oxígeno. Los esfuerzos para desarrollar los usos de este producto no fueron exitosos debido a los pocos días de vida de almacén de los monómeros activados y a la necesidad de una infusión de oxígeno continua.

La separación de las funciones del monómero y del iniciador en moléculas separadas era el descubrimiento clave que hizo a los productos anaeróbicos comercialmente factibles. El dimetacrilato de polietilenglicol no oxigenado era un monómero apropiado que tenía una larga vida de almacén y del cual se obtenían las propiedades de curado deseadas. El hidroperóxido de cumeno fue un hidroperóxido útil. La separación de las funciones del monómero y del iniciador redujo el requerimiento de oxígeno para la estabilización y se obtenía una vida de almacén a partir del oxígeno que se difundía en una botella de polietileno llena hasta la mitad. La polimerización ocurría en pocas horas después de aplicar el líquido y confinándolo entre superficies de metal por el simple hecho de utilizarlo.

El descubrimiento de una composición anaeróbica que se pudiera transportar y almacenar fácilmente y que curara en pocas horas después de su aplicación a partes metálicas, dio como resultado la formación de la Corporación Loctite en el año de 1954.

Tanto el desarrollo de la capacidad química como de aplicaciones, han ensanchado el panorama de los productos anaeróbicos y han extendido su uso en varios campos. Los adhesivos anaeróbicos son un elemento importante en el ensamble de varias partes.

PROPIEDADES DE LOS ADHESIVOS ANAEROBICOS PARA SELLAR

APLICACION	CAPACIDAD PARA LLENAR HOLGURAS (mm.)	VISCOSIDAD (mPa.s)	RANGO DE TEMPERATURA (°C)	VELOCIDAD DE CURADO A TEMP. AMB.			
				SIN PRIMER		CON PRIMER	
				FIJACION	ENDUREC.	FIJACION	ENDUREC.
Uso general; sellado de roscas	0.50	200000	-55 a 204	24 h	72 h	15 min	5 h
Conexiones de sistemas de poder fluido	0.13	400	-55 a 150	45 min	2 h	--	--
Juntas de uso general	0.25 s/primer 1.25 c/primer	350000	-55 a 150	1 h	12 h	15 min	2 h
Juntas de alta temperatura	0.25 s/primer 0.50 c/primer	350000	-55 a 204	4 h	12 h	30 min	4 h
Grandes espacios; sellado instantáneo	0.75	1500000	-55 a 150	30 min	12 h	--	--

TABLA No. 1.3.

FUENTE: Skoist, op. cit., p. 456

1.4.2. HISTORIA DE LA COMPOSICION QUIMICA DE LOS ADHESIVOS ANAEROBICOS

A principios de los 1950's, Krieble resolvió el problema de obtener un sistema anaeróbico estable al mezclar un diacrilato o dimetacrilato basado en un dietilenglicol o sus homólogos mayores (DG) con un hidroperóxido con media vida (hidroperóxido de cumeno) (HPC). Una pequeña concentración instantánea de radicales (HPCA·) producida por la descomposición homogénea del hidroperóxido, se agrega a (DG) para iniciar la polimerización, pero la propagación no procedía en presencia de pequeñas cantidades de oxígeno, que reaccionaban preferentemente con el radical del monómero formando especies inactivas.

La exclusión del oxígeno del sistema resultaba en la polimerización, aunque a una velocidad menor; los radicales HPCA·¹ lentamente generados eventualmente "gastaban" el oxígeno disuelto. Por otra parte, había otra reacción clave en este proceso. La descomposición heterolítica redox de los hidroperóxidos con cantidades catalíticas de iones de metales de transición en su estado balanceado bajo es capaz de generar HPCA· más rápido que la descomposición homogénea. Por lo tanto, en una superficie metálica de transición y en la ausencia de oxígeno, la polimerización era un proceso rápido.



Este trabajo, por lo tanto, dio como resultado el desarrollo de sistemas estables a temperatura ambiente capaces de polimerizar formando adhesivos en la ausencia de oxígeno. La formulación de este sistema básico monómero-hidroperóxido fue seguido rápidamente por un trabajo que identificaba las trialkilaminas como aceleradores para la reacción de polimerización. Aunque el mecanismo exacto de esta acción aceleradora nunca se ha definido completamente, es probable que la función de las aminas como iones metálicos solubilizaran los agentes haciendo la transición de los iones metálicos más rápidamente disponible para la reacción con el

hidroperóxido. Casi al mismo tiempo, se descubrió que la presencia de oxígeno solo generalmente era inadecuada para asegurar la no-gelación del producto durante el almacenamiento. El problema se resolvió con la adición de pequeñas cantidades de estabilizadores con radicales libres, por ejemplo, las quinonas, para la formulación de los adhesivos anaeróbicos.

La primera formulación de adhesivos anaeróbicos que se preparó de esta manera era un líquido de baja viscosidad (aproximadamente 10 cps) que puede curar sólo hasta alcanzar cierta fuerza, dependiendo de la configuración y la superficie del sustrato. Para explotar completamente las posibilidades comerciales de los adhesivos anaeróbicos era obvio que se requería de un rango de viscosidades y fuerzas finales de curado. El uso de una gran variedad de espesantes poliméricos, incluyendo poliestireno, poli-metacrilatos y materiales similares, dio la capacidad de formular productos de viscosidades con rangos de 10 a 5000 cps. La plastificación de los adhesivos con, por ejemplo, los octanos de polietilenglicol, dieron la capacidad de producir formulaciones con un amplio rango de fuerzas de curado finales. Era posible, al mezclar espesantes y plastificantes, obtener adhesivos con un amplio rango de fuerzas de curado y de viscosidades.

1.4.3. PROPIEDADES DE ADHESIVOS ANAEROBICOS

La velocidad de curado es una de las principales propiedades de los adhesivos. En cuanto a los primeros adhesivos anaeróbicos, ésta se midió en pruebas orientadas por los usuarios como el tiempo requerido para fijar una tuerca en un tornillo, retener un perno cilíndrico en un anillo, el cual era razonablemente corto en "superficies activas" como cobre, hierro, fosfato y óxido negro. Cincuenta por ciento de la fuerza final se obtenía en 2 a 12 horas a temperatura ambiente, dependiendo de la viscosidad del producto (para todos los adhesivos anaeróbicos, la temperatura de curado es

inversamente proporcional a la viscosidad). En estos casos, la "superficie activa" proveía un excedente en los iones metálicos de transición para iniciar el proceso. De cualquier modo, sobre las "superficies activas", como los recubrimientos de cinc y plomo y acero inoxidable inerte, donde la concentración de iones metálicos de transición era muy baja, los tiempos de curado se podían extender mucho y, de hecho, los adhesivos permanecían esencialmente sin curar por largos períodos.

La solución al problema de curado lento en superficies inactivas se descubrió a mediados de los 60's, cuando se encontró que una dialquilaril amina combinada con sacarina, proveía a los sistemas de las características deseadas de curado y una estabilidad de almacén a largo plazo. Los productos que utilizaban este nuevo sistema promotor curaban adecuadamente, aunque a distintas velocidades, esencialmente en todas las superficies. Además, ciertos productos se podían formular específicamente para curar razonablemente rápido a temperaturas menores a 4 °C y para curar sobre piezas que no hubieran sido previamente limpiadas o desengrasadas.

A. Anaeróbicos para Fijación de Partes Roscadas (Tabla No. 1.2.)

Los factores más importantes en los adhesivos anaeróbicos para esta aplicación son: torque de desatornillado, que está directamente relacionado con el de atornillado; torque de salida prevaleciente, que se refiere a las resistencias residuales contra la remoción una vez que el fijador se ha movido; tensión de torque, que es la fuerza que sujeta las partes juntas; y, el más importante, la resistencia a la vibración.

Las pruebas de resistencia a la vibración se utilizan para medir la capacidad de las partes fijas por distintos métodos. Se ensamblaron las piezas hasta una tensión específica en el tornillo, se les golpeó con unos martillos de aire en ángulo

PROPIEDADES DE LOS ADHESIVOS ANAEROBICOS PARA FIJAR PARTES ROSCADAS								
APLICACION	CAPACIDAD PARA LLENAR HOLGURAS (mm.)	VISCOSIDAD (mPa.s)	TORQUE RUPTURA (N-m)	TORQUE REMANENTE (N-m)	VELOCIDAD DE CURADO A TEMP. AMB.			
					SIN PRIMER		CON PRIMER	
					FIJACION	ENDUREC.	FIJACION	ENDUREC.
Preaplicado; alta resistencia	--	--	25.0	12.0	10 min	72 h	--	--
Preaplicado; resistencia media	--	--	23.0	12.0	10 min	72 h	--	--
Preaplicado; resistencia baja	--	--	19.0	85.0	10 min	72 h	--	--
Tornillos pequeños; resistencia baja	0.13	1000	4.5	2.5	20 min	24 h	5 min	24 h
Uso general; resistencia media	0.13	1000	7.0	4.0	20 min	24 h	5 min	6 h
Tornillos grandes; alta resistencia	0.13	1500	21.0	18.0	20 min	24 h	5 min	6 h
Llenado de espacios alta resistencia	0.18	500	18.0	25.0	20 min	24 h	5 min	6 h
Resistencia a la alta temperatura	0.18	7000	17.5	27.0	30 min	24 h	5 min	24 h
Alta viscosidad	0.25	6500	12.0	17.0	60 min	24 h	10 min	2 h
Baja viscosidad	0.10	12	7.0	22.5	10 min	2 h	--	--
* Todos estos productos funcionan satisfactoriamente en un rango de temperaturas de -55 a 150 °C, excepto el que resiste alta temperatura, cuyo límite máximo de temperatura es 232 °C.								

TABLA No. 1.2.

FUENTE: SKEIST, Irving. Handbook of Adhesives, 3a ed. Nueva York: Van Nostrand Reinhold, 1990, p. 455

recto a la fijación para aflojar las uniones. Los adhesivos anaeróbicos de fuerza moderada demostraron ser los más efectivos.

Las partes roscadas ejercen una fuerza de sujeción en dos partes unidas. Las fuerzas de sujeción son predecibles y controladas por el torque de ensamble. Los primeros adhesivos anaeróbicos requerían la remoción de aceites en las roscas y la reducción de lubricación llevaba a una menor fuerza de sujeción. Las formulaciones que se han desarrollado recientemente son compatibles con superficies grasosas y además contienen lubricantes. Esto da un mayor control sobre la tensión del torque.

La tecnología de microencapsulado ha dado como resultado un adhesivo anaeróbico para fijación que se puede preaplicar a partes roscadas hasta un año antes de utilizarse. Por otra parte, se han mantenido las características de torque de desatornillado. Todos los adhesivos anaeróbicos tienen un torque de remoción.

Otras ventajas que se obtienen con la preaplicación de los anaeróbicos son: la eliminación en la línea de los procesos de aplicación de adhesivos, bajo torque de instalación comparado con el torque prevaleciente al utilizar otros métodos, reutilización. El Instituto de Sujetadores Industriales (Industrial Fastener Institute) especificó el torque de instalación y el torque de desatornillado para sujeciones cubiertas con productos químicos preaplicados. Los anaeróbicos preaplicados exceden los requerimientos de la norma 100 del IFI.

Un sellador de tubería anaeróbico se ha formulado utilizando partículas de polímero de fluorocarbono como relleno. Este producto sella tuberías antes de curar debido a su alta viscosidad, y después de curar, provee una positiva acción de fuerza selladora y una capacidad media de cerrado para prevenir el escurrimiento por aflojamiento debido a la vibración y permite que se vuelva a desensamblar.

B. Anaeróbicos como Compuestos Selladores (Tabla No. 1.3)

Los polímeros anaeróbicos curados y entrecruzados que curan con poco encogimiento, ofrecen gran resistencia a los líquidos y gases corrosivos y a los solventes orgánicos, además de resolver los problemas de sellados porosos y la sustitución de juntas.

Los selladores anaeróbicos se utilizan para sellar soldaduras porosas, piezas de metal pulverizado y vaciados a presión de fundiciones metálicas. A partir de una combinación de control de viscosidad y un curado rápido, se obtuvieron selladores con propiedades superiores.

Los anaeróbicos de baja viscosidad se pueden aplicar sobre superficies porosas o forzar sobre piezas utilizando un corto ciclo de vacío. A partir de los curados rápidos de los anaeróbicos se obtienen piezas con superficies libres de contaminación. La resina sin curar se remueve fácilmente con solventes. Algunas partes se pueden probar con presión después de 30 minutos. Generalmente, la resistencia a la presión de piezas impregnadas por vacío igualan a la fuerza de la pared entre sí.

Ha surgido la tecnología para hacer una pasta tixotrópica que ha servido para desarrollar un compuesto anaeróbico que resuelve todos los problemas de las juntas tradicionales, que son: su tiempo de vida, algún movimiento relativo entre los bordes de las superficies y su incapacidad para llenar imperfecciones en la superficie.

Esta pasta tixotrópica se puede utilizar para sustituir juntas de metal suave o de fibras. Se aplica mediante tubos, pistolas o aplicadores que siguen un patrón determinado, la resina no fluye o escurre y llena los espacios hasta 7.6 milímetros. El curado completo ocurre en 3 horas para espacios mínimos.

Para separaciones entre 0.127 milímetros y 0.635 milímetros, los bordes de 9.5 milímetros, las fundiciones de cinc y de acero resisten por lo menos una presión de 350 kg/mm², 72 horas después de ser sellados con compuestos anaeróbicos. A diferencia de las juntas de metal suave o no metálicas, las juntas anaeróbicas no se fijan por compresión y las fijaciones con tornillos no se aflojarán. Las juntas anaeróbicas reemplazan otro tipo de juntas, reducen costos de inventario y tienen una vida de almacén de por lo menos un año.

C. Anaeróbicos como Compuestos Retenedores (Tabla No. 1.4.)

Los métodos tradicionales de ensamble de piezas cilíndricas, como engranes, poleas, forros metálicos, cojinetes, consisten en hacer la parte cilíndrica con un diámetro mayor al agujero y presionar las partes hasta que entre una en la otra. Los adhesivos anaeróbicos se utilizan en la industria para eliminar los problemas asociados con la entrada a presión. Las fuerzas pueden ser mucho mayores que las que se obtienen por fijación con presión.

Los ensambles fijos con presión dependen de la interferencia y el posicionamiento del metal para desarrollar la fuerza cuando las partes se ensamblan. Utilizando este método, las resistencias máximas son de 100 kg/mm² o menores. Para asegurar una resistencia y unos procesos de ensamble consistentes, la tolerancia de las piezas debe estar muy controlada. Los terminados de las superficies deben ser finos para permitir el máximo contacto metal-metal y prevenir el desgaste o la corrosión como partes que vibran al estar en uso. Las tensiones ocurren en el ensamble final.

Los compuestos retenedores anaeróbicos desarrollan unas resistencias de 210 a 500 kg/mm². Los procesos de ensamble se simplifican al permitir que haya una holgura mayor. Por métodos de presión, sólo hay un contacto de 20% entre las partes. En cambio, el incrementar los claros a 0.08 milímetros, permite un llenado completo de los espacios, y la

interferencia y la adhesión que crea una resina desarrolla mayores resistencias al corte. Se logran fuerzas confiables sin la necesidad de superficies lisas muy costosas.

Los compuestos retenedores anaeróbicos se utilizan principalmente en el ensamble de motores eléctricos y en la retención de forros y cojinetes metálicos en todo tipo de maquinaria.

Los ahorros en la industria de los motores eléctricos resultan al procesar y eliminar los desechos. Un anaeróbico resistente al calor elimina las operaciones que antes eran necesarias para que algunas partes de las máquinas llegaran a las tolerancias para la operación de presión de los ejes dentro de las demás piezas del motor. Se observaron grandes ahorros con la eliminación de motores inservibles, porque al meter a presión los ejes, éstos se llegaban a doblar. Las operaciones de ensamble de motores se pueden hacer automáticamente gracias al uso de los adhesivos.

Utilizando los anaeróbicos, los forros metálicos impregnados de aceite se pueden ensamblar en las máquinas con menos operaciones. El anaeróbico aumenta la confianza del ensamble. Si una pieza de éstas se tiene que meter en alguna carcasa, el diámetro interior se puede cambiar. Para asegurar un empalme cerrado en un eje rotatorio, las piezas se tienen que rebajar; esta operación remueve tanto superficie como lubricante del forro y disminuye su vida útil. Cuando se utilizan los anaeróbicos, las piezas se adhieren sin presión, no se tienen que cambiar los diámetros y las operaciones adicionales de las máquinas se eliminan. Además, se alarga la vida de las piezas, ya que se mantienen las superficies iniciales.

D. Anaeróbicos Estructurales (Tabla No. 1.5.)

Las áreas de aplicación en las cuales los adhesivos anaeróbicos han incursionado recientemente son aquellas en las que el adhesivo se utiliza para ensamblar planos, partes unidas estructuralmente. Las ventajas para reemplazar los adhesivos estructurales convencionales por anaeróbicos pueden ser: facilidad de uso, no causan problemas de mezclado o de vida de almacén, toxicidad reducida y una rápida velocidad de curado. La incorporación de nuevas resinas sintéticas ha extendido el rango de propiedades disponibles en adhesivos anaeróbicos curados, llevando a una mejoría en resistencia a la tensión, resistencia al impacto y resistencia al despellejado. Cuando es necesario acelerar el curado, se pueden utilizar aceleradores externos o calor.

1.4.4. USOS DE LOS ADHESIVOS ANAEROBICOS

Hay cuatro aplicaciones principales para los adhesivos anaeróbicos. Estas son: la fijación de partes roscadas, el sellado de conexiones, el dar más fuerza a los ensamblajes cilíndricos y las uniones estructurales.

Los fijadores de partes roscadas previenen y eliminan el aflojamiento de tuercas, tornillos, birlos, causados por impactos o vibraciones. El adhesivo lubrica las cuerdas facilitando el ensamble y posee un torque controlado. Evitan la corrosión, resisten contacto directo con muchos productos químicos y muchas veces se pueden desensamblar con herramientas convencionales.

Cuando se utilizan como selladores, forman juntas que son ideales para conexiones de sistemas que transportan gases y líquidos.

Si se quiere tener un compuesto retenedor, se recurre a los anaeróbicos para pegar y sellar componentes cilíndricos, como rodamientos, bujes, ejes, poleas. Mantienen un contacto

PROPIEDADES DE LOS ADHESIVOS ANAEROBICOS PARA RETENER

APLICACION	COLOR	CAPACIDAD PARA LLENAR HOLGURAS (mm.)	VISCOSIDAD (mPa.s)	RESISTENCIA AL CORTE DaN/cm ² (acero)	VELOCIDAD DE CURADO A TEMP. A			
					SIN PRIMER		CON PRIMER	
					FIJACION	ENDUREC.	FIJACION	ENDUREC.
Uso general	Verde	0.13	100	210	10 min	1 - 6 h	5 min	20 min
Altas temperaturas	Verde	0.13	7000	210	30 min	8 - 10 h	5 min	8 - 10 h
Alta resistencia	Verde	0.38	2000	280	30 min	4 - 6 h	5 min	4 - 6 h

TABLA No. 1.4.

FUENTE: *Sleis, op. cit., p. 456*

PROPIEDADES DE LOS ADHESIVOS ANAEROBICOS PARA UNIR

APLICACION	COLOR	CAPACIDAD PARA LLENAR HOLGURAS (mm.)	VISCOSIDAD (mPa.s)	RESISTENCIA AL CORTE DaN/cm ² (acero)	VELOCIDAD DE CURADO A TEMP. A			
					SIN PRIMER		CON PRIMER	
					FIJACION	ENDUREC.	FIJACION	ENDUREC.
Alto impacto, resistencia al peel	Ambar osc.	1.00	18000	300	--	--	3 min	24 h
Resistencia al ambiente	Ambar osc.	1.00	20000	180	--	--	5 min	24 h
De curado rápido	Ambar	0.50	12000	225	--	--	2 min	24 h

TABLA No. 1.5.

FUENTE: *Sleis, op. cit., p. 457*

perfecto y de gran fuerza entre las superficies, evitando los desajustes que normalmente ocurren con ensamblajes mecánicos por interferencia o dilatación térmica, disminuyendo costos de maquinados de alta precisión y reduciendo tiempos de operación.

Se utilizan, también, para unir partes estructurales con alta resistencia en operaciones industriales de ensamble que requieren adhesivos fuertes y durables que endurezcan a temperatura ambiente.

En general, pueden unir metales, vidrio, madera, plásticos termofijos y muchos otros materiales en combinación.

Los beneficios que obtiene el usuario son resultado de dos propiedades básicas: la habilidad para llenar espacios interiores en ensamblajes mecánicos y curar con un encogimiento mínimo, y, en estado curado, la capacidad de reducir fuerzas de degradación en los ensamblajes.

Los anaeróbicos son útiles tanto para la fabricación de una herramienta, como para su mantenimiento y reparación. Se pueden utilizar para mejorar los métodos mecánicos de ensamble haciendo el equipo más confiable. Numerosas partes, como arandelas, llaves y clavos para fijar se pueden eliminar junto con el exceso de peso. Los anaeróbicos simplifican los procesos de ensamble e incrementan sus velocidades reduciendo los residuos y el retrabajo que normalmente ocurriría con métodos mecánicos. Los anaeróbicos se adaptan a las operaciones de altos volúmenes de producción porque un material de un sólo componente elimina estar haciendo mezclas así como los problemas de vida de almacén que suceden cuando se utilizan sistemas adhesivos de dos componentes. Todo esto lleva al ahorro en costos para los usuarios.

1.4.5. TECNICAS DE APLICACION

Las operaciones de ensamble continuo requieren de la aplicación de medidas y aplicaciones precisas de los adhesivos anaeróbicos. Se han diseñado sistemas automáticos para satisfacer un amplio rango de aplicaciones, desde poner un poco de fijador en pequeñas piezas roscadas hasta impregnar moldes de metal poroso con sellador. Estos sistemas juegan un papel esencial al reducir los costos cuando se utilizan los anaeróbicos al eliminar material de desecho, reduciendo tanto los tiempos de los ciclos como el trabajo manual.

Uno de los primeros y más simples aplicadores se basó en un mecanismo con una bomba peristáltica que permitía que las cantidades de adhesivo variaran por el ajuste del husillo de 0.01 ml a 0.04 ml para aplicar. La mayoría de los sistemas de aplicación de líquidos utilizan presión de aire para forzar el adhesivo a través de líneas de alimentación que se regulan con distintos tipos de válvulas. El adhesivo se aplica al sustrato por medio de pistolas manuales con válvulas de aguja presionadas por resorte, o aplicadores diseñados a la medida para seguir los contornos del sustrato. Las formulaciones para fijar partes roscadas y para sellar se pueden aplicar simultáneamente a grandes cantidades de piezas tamborileándolas con una pequeña cantidad del producto.

Los productos para juntas son generalmente viscosos y muchas veces tixotrópicos. Los patrones intrincados se pueden depositar rápidamente con líneas programadas o por impresión en pantalla a través de patrones pre-cortados. Los materiales anaeróbicos se pueden imprimir en pantalla debido a que no curan o se secan cuando se aplican mínimamente en los engranajes.

Cuando se va a impregnar con vacío, se requiere de un equipo más elaborado. En un proceso típico, las partes se suspenden en una canasta sobre resina líquida dentro de una tubería. La tubería se evacúa para remover el aire de la estructura

porosa de las piezas. La canasta con las otras piezas se baja a la resina y la tubería se vuelve a presionar, forzando el sellador hacia los poros y grietas de las piezas. El exceso de sellador se remueve por centrifugación y el proceso de curado se completa en un baño de agua tibia.

Obviamente, el diseño exitoso del equipo de aplicación se basa en que los materiales de los que se haga sean compatibles con los adhesivos anaeróbicos. Los componentes se deben fabricar de materiales que no contengan materiales desestabilizantes.

1.4.6. TECNICAS DE MANEJO

A. Seguridad e Higiene

La mayoría de las formulaciones anaeróbicas se basan en ésteres acrílicos oligoméricos, que son materiales de muy baja toxicidad. Varias formulaciones contienen aditivos como promotores de la adhesión o componentes para el curado y después de un excesivo o constante contacto con la piel pueden causar irritación a personas de piel delicada. Los adhesivos se deben retirar con agua después del contacto con la piel. Algunos jabones no acuosos pueden ayudar a quitar el adhesivo. Se debe evitar el contacto con la piel mediante el uso del equipo de aplicación adecuado.

B. Empaque

Los adhesivos anaeróbicos se formulan con componentes de curado y estabilizadores balanceados de tal manera que se puedan almacenar bajo las condiciones apropiadas por lo menos durante un año a temperatura ambiente. El almacenamiento a temperaturas más altas ocasiona que los tiempos de vida del producto sean menores porque aceleran el proceso de polimerización de los radicales libres. La exposición a una fuerte luz por periodos prolongados también tiene un efecto adverso en el almacenaje. Consecuentemente, los adhesivos anaeróbicos se empaquetan en envases pigmentados que actúan como barreras ante la luz.

Los requerimientos de empaque básicos se derivan de la necesidad de una constante fuente de oxígeno. El consumo de oxígeno por los adhesivos anaeróbicos es un proceso continuo. Por lo tanto, el diseño del empaque debe facilitar el contacto del adhesivo con el aire. La estabilidad al almacenarlo es mucho mayor en envases con paredes delgadas que en los de paredes gruesas, en envases de polietileno de baja densidad que en los de polietileno de alta densidad y en envases pequeños que en grandes envases.

1.5. UTILIZACION DE LOS ADHESIVOS ANAEROBICOS

De acuerdo a las diversas aplicaciones de los anaeróbicos, estos adhesivos llegan principalmente a la industria metal-mecánica, es decir, a todas las industrias en las que se ensamblan partes de metal. Se utilizan principalmente en las industrias automotriz, electrodomésticos, juguetes, aeroespacial y todas aquéllas en las que se utilicen motores.

También se utilizan mucho para dar mantenimiento a todo tipo de piezas metálicas; para unir vidrio con metal en la industria de la construcción, en todo lo que tiene que ver con el sellado de tuberías y en muchas otras aplicaciones.

1.6. EXPECTATIVAS SOBRE LOS ADHESIVOS

Los avances y consumos del futuro están prácticamente más allá de lo que la mente humana puede imaginar. Siempre que observamos nuestro alrededor, el uso de los adhesivos y selladores se asocia con casi todos los productos que encontramos. Por lo tanto, esta industria debe estar preparada para cubrir los consumos satisfactoriamente.

La fabricación de mayor cantidad de aviones y vehículos espaciales hará que se descubran sistemas adhesivos con mejores características, lo que ayuda a que la industria crezca y se desarrolle, ya que es necesario que se investigue mucho al respecto.

Cada vez se requiere más de adhesivos con características específicas; por ejemplo, mayores temperaturas de operación, menores tiempos de curado, menores presiones de pegado, que se adhieran nuevos materiales, que no se requiera hacer mezclas. Es decir, tienen que avanzar conforme avanza la tecnología en la que se utilizan.

Los precios de nuevos sistemas bajarán conforme aumenten los volúmenes de consumo y la competencia se volverá cada vez más reñida.

El campo de los adhesivos crecerá enormemente. Se diseñarán sistemas cada vez más complejos para unir los materiales más raros y diversos. Habrá siempre más piezas que ensamblar, se requerirán nuevos equipos y se desarrollarán métodos más sofisticados para probar las especificaciones de cada adhesivo.

Los adhesivos que van a crecer más son aquéllos que sustituyan métodos mecánicos de unión por sistemas más confiables, con menos peso, menos costosos y más efectivos. En este campo podemos clasificar fácilmente a los adhesivos anaeróbicos.

CAPITULO II

ESTUDIO DE MERCADO

2.1. MERCADO DE LOS ADHESIVOS

Los adhesivos llegan a diversos mercados, por lo que su crecimiento depende de las industrias que los utilizan; además, se debe considerar el desarrollo de nuevos productos, nuevas aplicaciones y las necesidades que vayan surgiendo en cuanto a velocidades en los procesos, eficiencia de los productos y mejor aprovechamiento de los recursos.

Debido a que no se reportan datos globales del mercado en México y a que éste es un reflejo del de Estados Unidos, podemos tomar este último como base.

Entre los principales mercados a los que llegan los adhesivos y selladores en Estados Unidos encontramos:

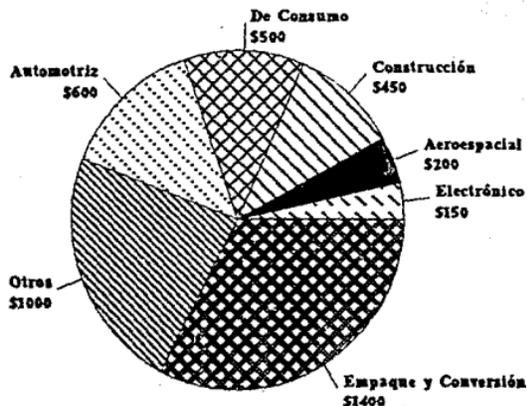
empaques y conversión,
construcción,
automotriz,
aeroespacial,
de consumo,
electrónico.

De ellos, en México se podrían tener unas participaciones similares, pero eliminando lo que se refiere a industria aeroespacial. Gráfica No. 2.1.

Aunque hay diversas compañías dedicadas a la industria de los adhesivos, la mayoría de las ventas están concentradas en unas cuantas compañías gigantes, y cada vez es mayor la concentración. En años recientes, varias compañías químicas grandes, multinacionales, han estado muy activas absorbiendo pequeñas industrias de adhesivos y selladores. Debido a las regulaciones del gobierno, se ha hecho más difícil

**PRINCIPALES MERCADOS DE ADHESIVOS
Y SELLADORES EN ESTADOS UNIDOS (E.U.A.)**

1990



VALOR: 4,300 MILLONES DE DOLARES (MMUSDLL)

GRAFICA No. 2.1.

FUENTE: *The Elnhorn Report: Long Term Investment Consideration for the U.S. Adhesives and Sealants Industry*, Milwaukee: Elnhorn Associates, 1990. p. 5.

competir, por lo que los dueños de pequeños negocios han encontrado que puede ser una ventaja el vender a una compañía mayor, con mejores recursos financieros que puede competir más fácilmente.

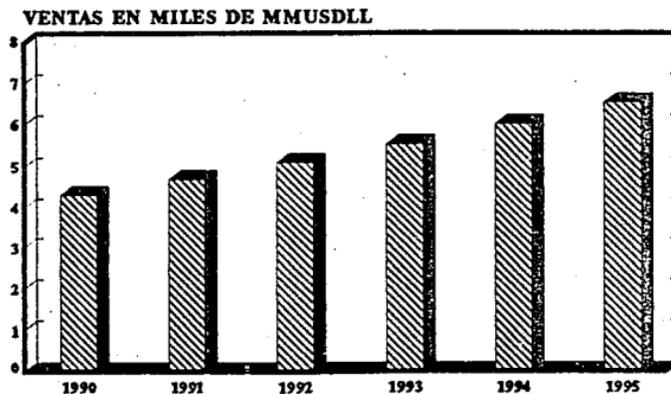
Otra razón, además de las fusiones, es que las compañías en expansión han encontrado que muchas veces es más fácil y menos costoso entrar a nuevos nichos de mercado comprando una compañía establecida que intentar desarrollar un nuevo mercado por sí mismos. Los químicos especiales han sido el sector más rentable en el negocio de la química en los últimos años y los pequeños fabricantes de adhesivos y selladores les ofrecen mayores beneficios, los cuales buscan las grandes compañías para incrementar su negocio estratégicamente.

La industria se está globalizando cada vez más. Las compañías estadounidenses, japonesas y europeas están comprando a competidores extranjeros o formando asociaciones para establecerse en todo el mundo. La expansión exterior permite a las compañías maximizar los beneficios de la tecnología potencial que han desarrollado al extenderse en nuevos mercados. Además de ayudar a otras compañías a ganar participación, esta expansión les ayuda a protegerse de bajas en sus mercados locales.

Los márgenes de utilidad de la industria en general son difíciles de calcular; de cualquier forma, en casi todos los segmentos se nota una gran competencia. Para la mayoría de los usuarios finales, hay una gran cantidad de productos similares que ofrecen los mismos beneficios y que fácilmente se pueden sustituir.

En cuanto al crecimiento de la industria de los adhesivos y selladores también se pueden considerar los datos de Estados Unidos que, en términos porcentuales, son similares a los de México. Gráfica No. 2.2.

CRECIMIENTO ESTIMADO - ADHESIVOS
1990 - 1995 (E.U.A.)



GRAFICA No. 2.2.

FUENTE: *The Elmhorn Report*, op. cit., p. 34.

**CRECIMIENTO ESTIMADO DE ADHESIVOS
EN ESTADOS UNIDOS**

AÑO	VALOR USDLL	% INCREMENTO
1990	4.32	0.00
1991	4.69	8.56
1992	5.10	8.74
1993	5.53	8.43
1994	6.01	8.68
1995	6.53	8.65

FUENTE: *The EINHORN Report: Long Term Investment Considerations for the U.S. Adhesives and Sealants Industry.* Milwaukee: EINHORN Associates, 1990. p. 34.

De acuerdo con algunos datos que se tienen, la industria de los adhesivos ha mostrado un desarrollo y una diversificación excepcionales. En Estados Unidos creció de aproximadamente 1.5 millones de toneladas (\$650 millones de dólares) en 1962 a casi 5.0 millones de toneladas, valuados en 5.5 mil millones de dólares en 1987.

Mientras que el consumo total de adhesivos sufrió un incremento de 250% en los últimos 25 años, los compuestos sintéticos crecieron más de 600%. En 1975 casi el 75% de los adhesivos se basaban en materiales sintéticos; para 1987, su participación alcanzó el 83%. Los adhesivos sintéticos ofrecen mejor adhesión a una variedad de sustratos, se pueden aplicar a mayores velocidades, tienen propiedades superiores y han contribuido a nuevos diseños de productos.

Aunque el volumen global de los adhesivos se incrementó en un 50% de 1975 a 1987, hay siete materiales adhesivos que experimentaron un crecimiento de por lo menos 100%. Estos productos son: acrílicos, cianoacrilatos, anaeróbicos, acetato de polivinilo, acetato de etilenvinilo, copolímeros de estireno y poliuretanos.

ADHESIVOS CON MAYOR CRECIMIENTO

TIPO DE ADHESIVO	% CRECIMIENTO
	VOLUMEN 1975 - 1989
ACRILICOS	175
CIANOACRILATOS	500
ANAEROBICOS	250
ACETATO DE POLIVINILO	100
ACETATO DE ETILENVINILO	150
COPOLIMEROS DE ESTIRENO	800
POLIURETANOS	450

FUENTE: SKEIST, Irving. *Handbook of Adhesives*. 3a ed. Nueva York: Van Nostrand Reinhold, 1990. p. 22.

2.2. MERCADO DE ADHESIVOS ANAEROBICOS

Los adhesivos anaeróbicos son productos relativamente nuevos en el mundo y cuyas aplicaciones no han sido completamente explotadas; es decir, no se han utilizado en la proporción en que se debiera, ya que hay gran cantidad de uniones mecánicas que se pueden sustituir por ellos, pero que por falta de conocimiento no se han probado, especialmente en nuestro país, si se compara con las aplicaciones y consumos en países desarrollados.

De cualquier manera, si la tecnología que se aplica en los procesos incluye este tipo de productos, éstos se tendrán que utilizar, como ocurre en la industria automotriz, en la cual están especificados los adhesivos anaeróbicos con las características que deben cubrir para satisfacer los requerimientos de la misma.

2.2.1. MERCADO MUNDIAL

Los adhesivos anaeróbicos se utilizaron inicialmente para sellar partes roscadas, como tornillos, tuercas, etc. Desde 1975, el consumo se incrementó 3.5 veces; pero como las principales aplicaciones se fueron desarrollando, ahora no se espera un crecimiento tan sustancial. La industria automotriz es la principal a la cual llegan los anaeróbicos; otros usos incluyen el ensamble de maquinaria, el ensamble de productos electrónicos, mantenimiento, reparaciones, etc.

Debido a lo especial del producto, se reportan datos de mercado únicamente para consumos de Estados Unidos, Europa y Japón, que son los principales productores y consumidores; para los demás países no se registran datos.

CONSUMO DE ADHESIVOS ANAEROBICOS EN 1990 EN EL MUNDO

PAIS	TON.
ESTADOS UNIDOS	175
EUROPA	500
JAPON	250
TOTAL	1500

FUENTE: Stanford Research Institute International, Petrochemicals, Polymers and Energy Center, información directa, abril, 1992.

Tampoco hay datos acerca del intercambio comercial de adhesivos anaeróbicos, pero se esperaría que fuera mínimo. Debido a la participación en el mercado de Loctite y Threebond, que con plantas en Estados Unidos, Europa y Japón, principalmente, cubren más del 80% del mercado global, se puede suponer que la producción es

aproximadamente igual al consumo en estas regiones, por lo que, comparando los datos mundiales con los reportados, la diferencia es muy pequeña.

Loctite Corporation cubre el mercado de Estados Unidos, Europa y América, principalmente, mientras que Threebond International comercializa y produce en Japón, Asia, Europa, parte de Estados Unidos y actualmente está incursionando en el mercado de América Latina.

Como los adhesivos anaeróbicos son muy especializados y no hay una gran variedad de fabricantes, éstos ofrecen unos márgenes de utilidad de entre 60 y 70%, los cuales muchas veces se ven reducidos con el servicio y la atención especial que requieren los clientes de sus proveedores para utilizarlos.

2.2.2. MERCADO EN MEXICO

Como nuestro país se ha desarrollado mucho en la industria automotriz debido a que los líderes tanto estadounidenses como japoneses han establecido sus armadoras, y dicha industria cubre más del 50% del mercado de los adhesivos anaeróbicos, se obtuvieron algunos datos para México.

De acuerdo a la investigación realizada personalmente, debido a que no hay datos reportados en la literatura, se conoce que: Los segmentos de mercado a los que llegan los adhesivos anaeróbicos en México se encuentran divididos en dos partes principales: el área industrial y el mantenimiento automotriz en agencias y talleres. En cuanto a la industrial, ésta se divide en el equipo original, es decir, productos nuevos; y el área de mantenimiento, que se refiere a las reparaciones que se hacen al equipo en uso en las industrias.

Tabla 2.4.

**SEGMENTOS DEL MERCADO
ADHESIVOS ANAEROBICOS Y CIANOACRILATOS**

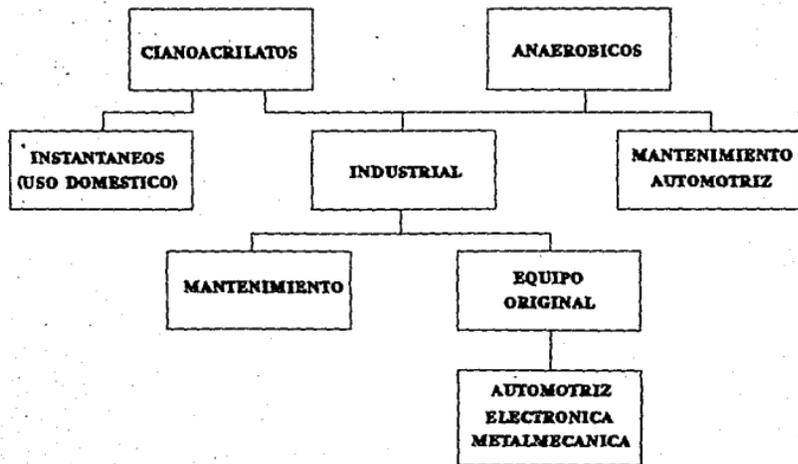


TABLA No. 2.4.

original y la otra mitad para su mantenimiento, de acuerdo a lo investigado. También el mantenimiento industrial cubre un alto porcentaje del mercado. Gráfica No. 2.3.

A. Valor del Mercado

Se hicieron algunas estimaciones de acuerdo a las ventas en México de los proveedores principales considerando su participación, y se tomaron en cuenta algunos cambios en la economía y en el desarrollo del país.

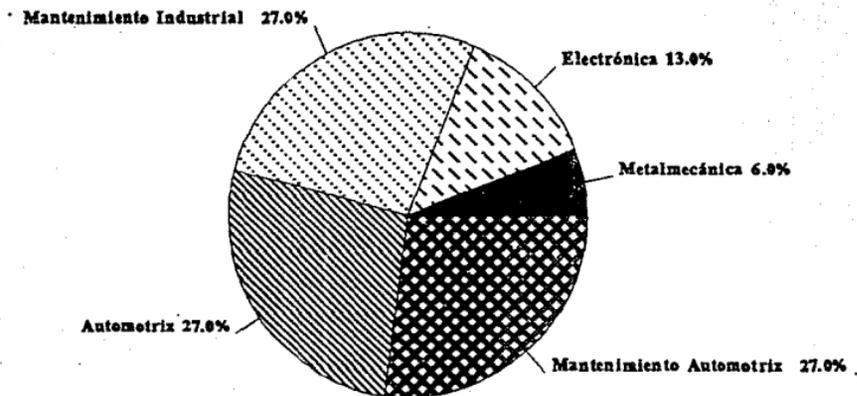
Se estima que de 1988 a 1989 el consumo de adhesivos anaeróbicos sufrió un incremento de 25%, debido principalmente a la apertura de la planta de motores de Ford Motor Company en Chihuahua y de una armadora de la misma compañía en Hermosillo, Sonora; así como la instalación de la planta de motores de Chrysler de México en Saltillo, Coahuila.

El crecimiento hasta ahora se ha debido básicamente a la extensión del conocimiento acerca del uso, aplicación y ventajas de los adhesivos anaeróbicos y el porcentaje de crecimiento promedio fue de 16.5%. Gráfica No. 2.4.

VALOR DEL MERCADO DE ADHESIVOS ANAEROBICOS EN MEXICO

AÑO	MMUSDLL/AÑO	% INCREMENTO
1988	3.10	--
1989	4.10	25
1990	4.80	15
1991	5.40	10
1992	6.20	15

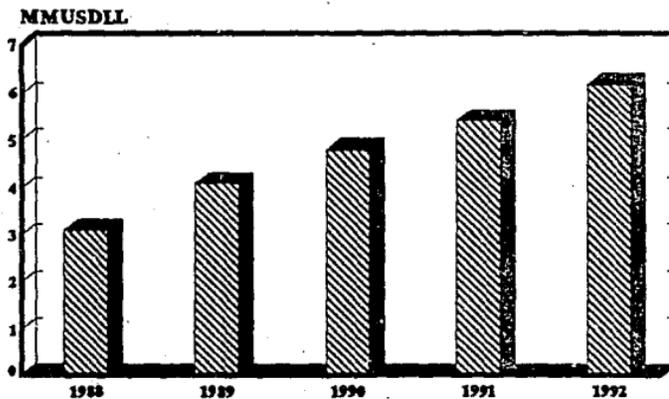
PARTICIPACION DEL MERCADO DE ADHESIVOS ANAEROBICOS 1992



VALOR: 6.2 MMUSDLL

GRAFICA No. 2.3.

MERCADO DE ADHESIVOS ANAEROBICOS MEXICO



GRAFICA No. 2.4.

B. Crecimiento

En cuanto al mercado en el futuro, se prevee que crecerá a raíz de la firma del Tratado de Libre Comercio, porque con ello entrarán compañías con tecnologías de punta que utilizan este tipo de adhesivos para sustituir las uniones mecánicas, así como posibles asociaciones con inversionistas extranjeros que promoverán el uso de los mismos.

Se puede considerar un crecimiento lineal como mínimo, ya que este mercado depende mucho de los cambios económicos tanto nacionales como mundiales. Ver Anexo I. Gráfica No. 2.5.

VALOR ESTIMADO DEL MERCADO FUTURO DE ADHESIVOS ANAEROBICOS EN MEXICO

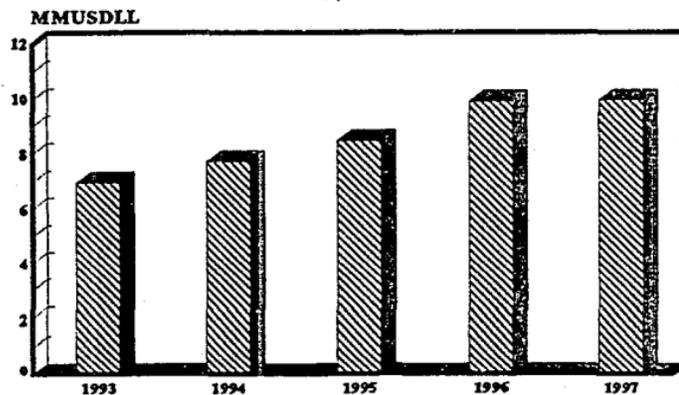
AÑO	MMUSDLL/AÑO
1993	6.97
1994	7.72
1995	8.47
1996	9.22
1997	9.97

C. Importaciones

Las importaciones que se han registrado en México desde 1988 son muy variables. Esto se debe a los cambios en el valor del mercado y a que el líder, Loctite, está formulando algunos productos en México.

Se observa que las principales importaciones son de Estados Unidos. Esto se debe a que tanto Loctite Co. de México como Threebond de México importan sus productos desde sus plantas en ese país, principalmente. Tabla No. 2.6.

**MERCADO ESTIMADO DE ADHESIVOS ANAEROBICOS
MEXICO**



GRAFICA No. 2.5.

IMPORTACION DE ADHESIVOS ANAEROBICOS PARA MEXICO

PAIS	1 9 8 8		1 9 8 9		1 9 9 0		1 9 9 1	
	VALOR USDLL	VOLUMEN KG	VALOR USDLL	VOLUMEN KG	VALOR USDLL	VOLUMEN KG	VALOR USDLL	VOLUMEN KG
ALEMANIA	1,644	40	859	1	5,530	3	160	38
BELGICA-LUXEMBURGO	0	0	0	0	0	0	30	1
BRASIL	3,730	211	0	0	3	0	335	3
CANADA	309	186	913	15	0	0	0	0
COREA DEL SUR	0	0	9,162	927	0	0	0	0
ESTADOS UNIDOS	136,164	498,937	150,327	60,856	176,997	72,216	128,641	25,823
FRANCIA	2,845	33	71	25	937	622	340	1
HOLANDA	0	0	0	0	39	1	0	0
IRLANDA	0	0	4,788	48	7,174	75	0	0
ITALIA	0	0	166	74	73	31	0	0
JAPON	0	0	2,928	294	110	55	694	160
REINO UNIDO	0	0	3,659	800	0	0	0	0
SUIZA	0	0	0	0	10	2	0	0
TOTAL	144,692	499,407	172,873	63,040	190,873	73,005	130,200	26,026

TABLA No. 2.6.

FUENTE: SECOFI

D. Proveedores

En México el mercado se encuentra casi totalmente dominado por Loctite, quien inclusive es el único que no importa todos sus productos, aunque la materia prima básica la fabrique en sus plantas de Puerto Rico, Irlanda y Brasil.

Threebond, de origen japonés pero con instalaciones en Estados Unidos, ha estado entrando al mercado a través de la importación total de sus productos pero con planes de abrir una planta en el país para proveer principalmente a la industria automotriz.

Pacer Technology y Permabond son compañías con sede en Estados Unidos que importan los productos y los comercializan, pero que tienen una participación mínima comparada con la del líder. Gráfica No. 2.6.

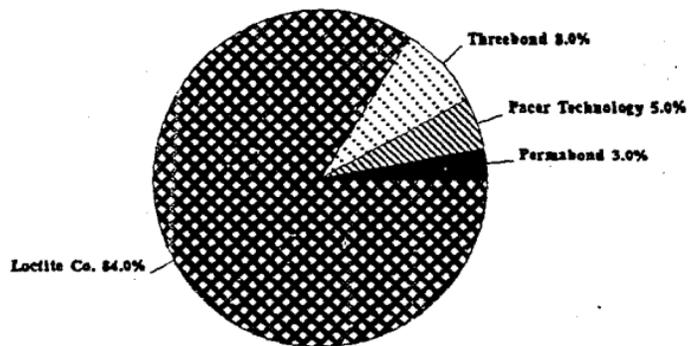
E. Análisis del Líder. Loctite, Co.

Debido a que Loctite Co. es la compañía más significativa como principal fabricante de adhesivos anaeróbicos del mundo, se tiene la información siguiente:

Para el año fiscal de 1990 se anticipaba un menor crecimiento que en años anteriores debido al fortalecimiento del dólar y al debilitamiento de algunos de sus mercados principales, básicamente el automotriz y el de mantenimiento industrial. Se esperaba que las ventas aumentaran en 8%. Las ganancias se deberían incrementar aproximadamente en el mismo porcentaje debido a que los márgenes de operación permanecerían estables.

A largo plazo, es más difícil predecir el futuro de Loctite; debido a su dependencia con las fluctuaciones monetarias, son difíciles los pronósticos de ventas y ganancias. Con sus extensas operaciones en Europa, Loctite está muy bien

**PROVEEDORES DEL MERCADO
ADHESIVOS ANAEROBICOS**



% DE PARTICIPACION

GRAFICA No. 2.6.

posicionada para obtener beneficio de la unificación económica europea. Otros factores positivos pueden ser los cambios momentáneos que ocurren en Europa Occidental, que pueden mejorar los mercados para las subsidiarias europeas de Loctite. En general, se espera un crecimiento en las ganancias anuales que por lo menos iguallen su crecimiento histórico de 9% y quizás lleguen hasta 12%.

Los mercados que ataca Loctite son los de adhesivos y selladores especiales, principalmente el automotriz, de mantenimiento industrial, equipo médico, componentes electrónicos, maquinaria y productos de consumo, a los que cubre principalmente con adhesivos de cianoacrilato y con adhesivos y selladores anaeróbicos. Aproximadamente 57% de sus ventas es de exportación: 39% llega a Europa y el 18% restante es principalmente para las regiones del Pacífico y América Latina.

**VENTAS MUNDIALES DE LOCTITE, CO.
EN 1989 (MILLONES DE DOLARES)**

	VENTAS		GAN. ANT. DE IMP. %	
	\$	%	\$	%
NORTEAMERICA	\$211	46	\$ 28	36
EUROPA	\$180	40	\$ 57	73
OTROS	\$ 84	18	\$ 11	14
GASTOS CORPORATIVOS	-\$19	-4	-\$19	-23
TOTAL	\$456	100	\$ 78	10

FUENTE: The Einhorn Report, *op. cit.*, p. 56

Loctite cubre las necesidades del mercado con lo que llama "ventas de aplicación", esto es, formular un adhesivo único a una necesidad específica de fabricación. Los ingenieros de manufactura de Loctite trabajan directamente con los clientes

seleccionando el equipo de aplicación apropiado, la preparación del sustrato, los tiempos de curado y otros factores para integrar eficientemente los adhesivos al proceso de manufactura. A pesar de que esta clase particular de relación comercial no es nueva, ha permitido a Loctite penetrar en nuevos mercados para aplicaciones en las que anteriormente se habían utilizado sistemas de unión mecánicos. En el proceso se ha desarrollado una reputación excepcional de calidad y servicio.

Los propietarios de Loctite son: Henkel AG, una compañía química de Alemania Occidental, posee el 27% de las acciones comunes totales y a R.H. Kriebel y su familia pertenece el 13%. 1,225,000 acciones están reservadas para un programa de opción de compra de acciones para empleados. Al final del año fiscal 1989, 323,397 opciones eran excepcionales. Desde principios de los 80's, Loctite ha estado recomprando sus acciones para reducir el número excepcional: desde 1983, Loctite ha recomprado 1.9 millones de acciones comerciales, es decir, 10% de las acciones excepcionales. Tabla No. 2.8.

Loctite tiene dos plantas en la República Mexicana, una en Tlaxcala, en donde producen adhesivos cianoacrilatos y otra en Vallejo (Ciudad de México), donde hacen formulaciones y producción de anaeróbicos, los monómeros para dichos productos los importan de Puerto Rico.

En México el crecimiento anual de Loctite es de 20 a 30%, aunque conserve su misma participación en el mercado global, que es de casi 85%. Su estrategia es atacar nuevas cuentas constantemente y no dejar que la competencia le quite las que ya posee.

Para elaborar una estrategia basada en la experiencia del líder, se llevó a cabo un análisis de sus fuerzas y debilidades a través de un cuestionario de Likert entre diferentes usuarios, en niveles desde supervisión hasta gerencias de varias industrias en las que se consumen adhesivos Loctite. Cuestionario para consumidores.

ESTADO DE RESULTADOS DE LOCTITE, CO.
(MILLONES DE DOLARES EXCEPTO PARA CANTIDADES POR ACCION)

1989 REAL	CONCEPTO	1990*	1995* BAJO	1995* ALTO
\$456	VENTAS NETAS	\$492	\$757	\$867
174	COSTO DEL PRODUCTO	188	289	331
185	GASTOS GRALES. DE ADMINISTRACION Y VENTAS	200	307	352
17	OTROS GASTOS DE OPERACION	18	28	32
\$376	TOTAL GASTOS DE OPERACION	\$406	\$624	\$715
\$ 80	INGRESOS DE OPERACION	\$ 86	\$133	\$152
6	GASTOS DE FINANCIAMIENTO	6	9	11
23	IMPUESTOS	26	40	46
(4)	OTROS	(6)	(9)	(11)
\$ 25	TOTAL OTROS GASTOS	\$ 26	\$ 40	\$ 46
\$ 54	INGRESO NETO	\$ 60	\$ 93	\$106
\$3.03	GANANCIAS POR ACCION	\$3.37	\$5.22	\$5.95

* ESTIMADO

TABLA No. 2.8.

FUENTE: The EINHORN Report, op. cit., p. 58

**CUESTIONARIO PARA CONSUMIDORES
DE ADHESIVOS ANAEROBICOS MARCA LOCTITE**

DATOS PERSONALES

NOMBRE: _____
 COMPAÑIA: _____
 PUESTO: _____

OPINION

Marque con una X sobre la línea su opinión acerca de cada afirmación

	TOTALMENTE EN DESACUERDO	LIGERAMENTE EN DESACUERDO	NEUTRO	LIGERAMENTE DE ACUERDO	TOTALMENTE DE ACUERDO
1. Los adhesivos Loctite son los más efectivos para satisfacer su necesidad de pegado	_____	_____	_____	_____	_____
2. El adhesivo Loctite es de muy baja calidad	_____	_____	_____	_____	_____
3. El envase de los adhesivos Loctite hace difícil el manejo del producto	_____	_____	_____	_____	_____
4. El precio de los adhesivos Loctite es muy accesible	_____	_____	_____	_____	_____
5. Los adhesivos Loctite tienen muy mala presentación	_____	_____	_____	_____	_____
6. Es muy difícil disponer de los adhesivos Loctite en cualquier momento	_____	_____	_____	_____	_____
7. El servicio que se obtiene en la compra de los productos Loctite es bueno y oportuno	_____	_____	_____	_____	_____
8. Los adhesivos Loctite son tóxicos	_____	_____	_____	_____	_____

COMENTARIOS

Los resultados que arroja el cuestionario muestran que las fuerzas de la marca son:

efectividad del producto,
calidad del producto,
envase práctico,
presentación adecuada.

Los puntos neutros se observan en cuanto a precio y servicio. Respecto al precio, no se encuentra punto de comparación debido al liderazgo y a que muchos de los usuarios no están relacionados con las compras del producto. En cuanto al servicio, se notan discrepancias en los resultados, algunos entrevistados opinan a favor y otros en contra, lo que puede deberse al tamaño del cliente de que se trata.

La toxicidad arrojó resultados desfavorables debido al desconocimiento real que los usuarios tienen respecto al producto, ya que es muy poco tóxico y las opiniones eran contrarias. Los resultados figuran en la gráfica de la página siguiente.

F. Clientes

Algunos de los clientes por sector son:

INDUSTRIA METAL MECANICA

SPICER:

TRANSMISIONES PARA SERVICIO PESADO, S.A.
DE C.V.

ENGRANES CONICOS, S.A. DE C.V.

FORJAS Y MAQUINAS, S.A. DE C.V.

INDUSTRIA ELECTRICA AUTOMOTRIZ, S.A. DE
C.V.

RINES DE ACERO KELSEY HAYES, S.A. DE C.V.

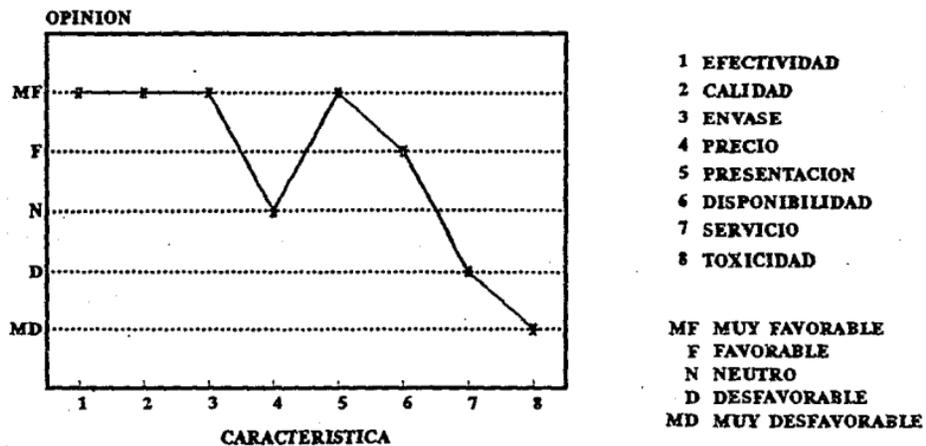
FRENOS Y MECANISMOS, S.A. DE C.V.

FUPRESA, S.A. DE C.V.

AUTOPRECISA, S.A. DE C.V.

EJES TRACTIVOS, S.A. DE C.V.

POSICIONAMIENTO DE LOCTITE, CO. ENTRE LOS CONSUMIDORES



NOTA: Se tiene una respuesta neutra en precio y servicio debido a que en un gran volumen del mercado se carece de elementos para comparar (otros proveedores).

ARALMEX, S.A. DE C.V.
ARCOMEX, S.A. DE C.V.
ARELEX, S.A. DE C.V.
ATSUGI MEXICANA, S.A. DE C.V.
AXA YAZAKI, S.A. DE C.V.
CUMMINS, S.A. DE C.V.
EATON EJES, S.A. DE C.V.
HENDRICKSON MEXICANA, S.A. DE C.V.
SPRAGUE, S.A. DE C.V.
SUPER DIESEL, S.A. DE C.V.
TRANSMISIONES Y EQUIPOS MECANICOS, S.A.
PERKINS, S.A.
PRODUCTOS AUTOMOTRICES, S.A.
PHILADELPHIA GEAR, S.A. DE C.V.

ARMADORAS Y CARROCERAS

DINA AUTOBUSES, S.A. DE C.V.
MERCEDES BENZ, S.A. DE C.V.
MEXICANA DE AUTOBUSES, S.A.
KENWORTH MEXICANA, S.A. DE C.V.
CHRYSLER DE MEXICO, S.A. DE C.V.
FORD MOTOR COMPANY, S.A.
VOLKSWAGEN DE MEXICO, S.A. DE C.V.
NISSAN MEXICANA, S.A. DE C.V.
CARROCERIAS CAPRE, S.A.
CARROCERIAS TOLUCA, S.A. DE C.V.
EUROCAR, S.A.

ELECTRONICA/ELECTRODOMESTICOS

OLYMPIA, S.A.
INDETEL, S.A. DE C.V.
KOBLENZ, S.A. DE C.V.
BLACK & DECKER, S.A. DE C.V.
MACOPEL, S.A.
HIGH POWER DE MEXICO, S.A.
ELECTRONICA CLARION, S.A.
I.U.S.A.
MAR HINO, S.A.

AUDIONIK, S.A.
IND. CONOS Y BOCINAS, S.A. DE C.V.
IND. FACE, S.A.
RELIANCE MEXICANA, S.A. DE C.V.
SPRAGUE, S.A. DE C.V.
INDUSTRIAS IEM, S.A. DE C.V.
PHILIPS MEXICANA, S.A. DE C.V.
SIEMENS, S.A. DE C.V.
SQUARE D, S.A. DE C.V.
FEDERAL PACIFIC, S.A.
GENERAL ELECTRIC, S.A. DE C.V.
HOOVER MEXICANA, S.A. DE C.V.

2.3. INDUSTRIAS CONSUMIDORAS DE ANAEROBICOS

2.3.1. INDUSTRIA AUTOMOTRIZ

La industria automotriz es un área que refleja en gran medida la economía de los países y que registra ciclos en sus ventas.

En México ha tenido un gran desarrollo debido a la mano de obra barata y a las exportaciones que tienen las grandes armadoras de Estados Unidos y Japón, además del mercado nacional.

El mercado para adhesivos y selladores en la industria automotriz es también cíclico, pero se espera que crezca conforme se vayan utilizando más plásticos y materiales sintéticos en los automóviles. De acuerdo a las estimaciones de Einhorn Associates⁽¹⁾, el uso de adhesivos y selladores en la industria debe incrementarse aproximadamente 3% por año, pero esto variará al bajar las ventas de automóviles en los próximos años. Se espera que las ventas de autos nuevos disminuyan un 2% anual. El crecimiento real de este segmento será de aproximadamente 8% al año.

Para 1995, las ventas de adhesivos y selladores en Estados Unidos a la industria automotriz probablemente lleguen a 900 millones de dólares al año.

(1) FUENTE: The Einhorn Report, *op. cit.*, p. 35

**CRECIMIENTO ESTIMADO EN ESTADOS UNIDOS
DE LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ
1990 - 1995**

AÑO	VALOR MMUSDLL	% INCREMENTO
1990	600	0.00
1991	648	8.00
1992	700	8.02
1993	756	8.00
1994	816	7.94
1995	882	8.09

FUENTE: The Einhorn Report, *op. cit.*, p. 36.

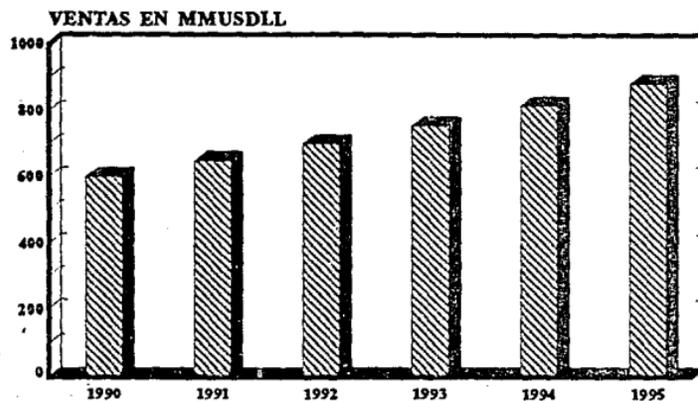
Gráfica No. 2.7.

VENTAS DE AUTOMOVILES EN ESTADOS UNIDOS

AÑO	MILES DE UNIDADES	% INCREMENTO
1980	8,067	0.00
1985	11,359	40.81
1990	9,840	-13.37
1995	11,700	18.90
2000	12,700	8.54

FUENTE: *Adhesives to 1995*. The Freedonia Group. Industry Study No. 357, April, 1991.

**CRECIMIENTO ESTIMADO INDUSTRIA AUTOMOTRIZ
1990 - 1995 (E.U.A.)**



GRAFICA No. 2.7.

FUENTE: *The Elshorn Report*, op. cit., p. 36.

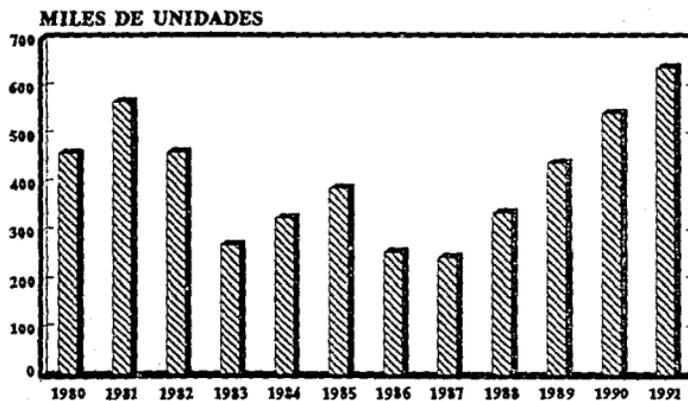
**VENTA ANUAL DE VEHICULOS
EN MEXICO
1980 - 1991**

AÑO	MILES DE UNIDADES	% INCREMENTO
1980	464,411	0.00
1981	571,013	22.95
1982	466,663	-18.27
1983	272,905	-41.52
1984	330,287	21.03
1985	391,649	18.58
1986	258,835	-33.91
1987	248,034	- 4.17
1988	341,919	37.85
1989	445,863	30.40
1990	550,306	23.42
1991	642,960	16.84

FUENTE: *Boletín de la Asociación Mexicana de la Industria Automotriz*, 1992, 313 (ene). p. 2.

Gráfica No. 2.8.

**VENTA ANUAL DE VEHICULOS
1980 - 1991 (MEXICO)**



GRAFICA No. 2.8.

FUENTE: *AMIA*, op. cit., p. 2.

2.3.2. INDUSTRIA ELECTRONICA

El mercado electrónico para adhesivos y selladores es actualmente de aproximadamente 150 millones de dólares por año en Estados Unidos y está creciendo junto con la industria electrónica como un todo, a una tasa de 5% - 7% al año en términos reales y a un 12% - 14% en términos de dólares. El desarrollo de nuevos productos en este segmento es muy especial debido a que los fabricantes de electrónicos requieren un mejor desempeño en áreas muy específicas, como rapidez de curado, estabilidad térmica, conductividad, etc.

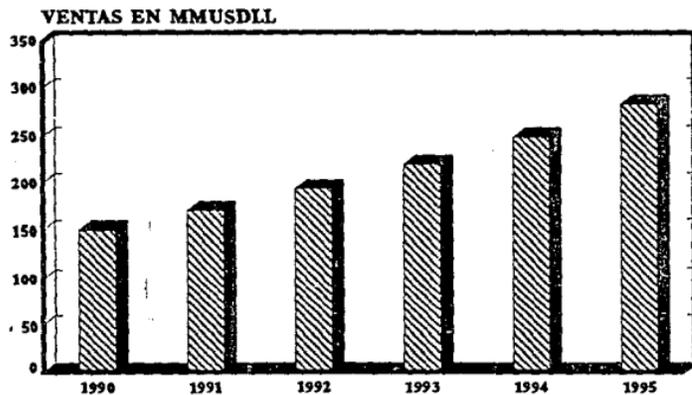
CRECIMIENTO ESTIMADO EN ESTADOS UNIDOS DE LA INDUSTRIA ELECTRONICA 1990 - 1995

AÑO	VALOR MMUSDLL	% INCREMENTO
1990	150	0.00
1991	170	13.33
1992	193	13.53
1993	219	13.47
1994	248	13.24
1995	282	13.71

FUENTE: The Einhorn Report, *op. cit.*, p. 39.

Gráfica No. 2.9.

**CRECIMIENTO ESTIMADO IND. ELECTRONICA
1990 - 1995 (E.U.A.)**



GRAFICA No. 2.9.

FUENTE: *The Elnhorn Report*, op. cit., p. 39.

2.4. PRECIOS DE MATERIA PRIMA

Las materias primas que se considerarán son:

- * Monómero de dimetacrilato de tetraetilenglicol (base)
- * Hidroperóxido de cumeno (iniciador)
- * Trietilamina (acelerador)

Para hacer una evaluación de los costos directos de producción, se cotizan los productos:

A. Monómero de Dimetacrilato de Tetraetilenglicol (Base)

Según cotización del proveedor Sartomer Company de Estados Unidos, el precio comercial es de 3.68 USDII/lb, F.O.B. Laredo, Texas, si se consumen de 1 a 3 tambores de 480 lb cada uno. Tomando una paridad de 3,150/\$USDII, obtendríamos un precio de aproximadamente \$25,500/kg.

B. Hidroperóxido de Cumeno (Iniciador)

Dependiendo del volumen que se compre es el precio cotizado según Aldrich Chemical Company, con base en la siguiente tabla de precios:

5 g	8.75 USDII	\$27,562.50
100 g	8.95 USDII	\$28,192.50
500 g	28.85 USDII	\$90,877.50

C. Trietilamina (Acelerador de curado)

El precio de Aldrich Chemical Company es:

500 ml	18.75 USDII	\$ 59,062.50
2 l	41.10 USDII	\$129,465.00

CAPITULO III

PROCESOS DE PRODUCCION DE ADHESIVOS ANAEROBICOS

3.1. BASES TEORICAS DE LOS PROCESOS

Las composiciones aneróbicas son aquellas cuya principal aplicación es en el área de adhesivos y selladores polimerizables (curables). Las composiciones anaeróbicas generalmente constan de monómeros no saturados curables, específicamente monómeros de ésteres acrílicos en combinación con peróxidos iniciadores de polimerización. Mientras el peróxido iniciador en la composición es capaz de polimerizar el monómero en un corto tiempo en la casi total ausencia de oxígeno, dicha polimerización no tendrá lugar mientras la composición se encuentre en contacto con oxígeno.

El hecho de que el mecanismo de curado para las composiciones anaeróbicas se bloquee químicamente por el oxígeno atmosférico, permite que la composición se pueda guardar en envases parcialmente vacíos, de preferencia hechos de plástico permeable al aire, como el polietileno de baja densidad. Si se almacena de esta manera, la composición anaeróbica permanecerá en estado líquido. En cambio, cuando se aplica entre superficies impermeables al aire, como metal, vidrio, etc., la influencia inhibitoria del oxígeno se pierde y empieza a curar en un tiempo relativamente corto.

Las dos áreas de interés particular para evaluar composiciones anaeróbicas son la velocidad de curado de la composición y su habilidad para curar entre espacios. Para líneas de producción con aplicación a altas velocidades, donde los productos en los que se adhirió o selló no se pueden guardar por largos períodos y para reparaciones de equipo que se tiene que reinstalar rápidamente, es necesaria la mayor velocidad de curado posible, (esto supone que una alta velocidad no produce efectos negativos como cristalización del producto o pérdida de propiedades).

Además de esto, es de particular importancia la característica de curado entre los espacios. Cuando los espacios entre sustratos a ser sellados o adheridos son grandes, la posibilidad de que entre oxígeno es mayor y el área de adhesivo en contacto con el oxígeno es también mayor, consecuentemente, la inhabilidad de proveer un curado completo entre espacios grandes es un problema común en las composiciones anaeróbicas.

Las composiciones anaeróbicas típicas contienen aceleradores, ingredientes que no destruyen la estabilidad de almacenaje del producto, pero aceleran la velocidad de curado una vez que se inicia durante las condiciones de uso. Estos ingredientes incrementan la velocidad de curado de los productos dando una mínima o ninguna ayuda para generar la habilidad para curar entre espacios. El aumento en la velocidad de curado también se produce con el uso de primers superficiales, que son compuestos químicos que se aplican a una superficie antes de la composición anaeróbica para incrementar dramáticamente la velocidad de curado. Estos compuestos no se agregan directamente al compuesto anaeróbico debido a su reactividad y a su capacidad para destruir la estabilidad de almacenaje del producto. Generalmente se utilizan compuestos organometálicos como primers de superficie.

3.2. PROCESOS EXPERIMENTADOS

Se tomarán algunos procesos representativos de patentes registradas que ya se han experimentado. Ver Anexo II.

3.2.1. METODO DE KRIEBLE PARA COMPOSICIONES ANAEROBICAS ⁽¹⁾

Vernon Kriebel en 1959 patentó un invento que se refiere a un método para dar nuevas características de curado anaeróbico a compuestos polimerizables.

Esta composición anaeróbica, además de tener las características típicas de curado, tiene una larga vida de almacén en estado líquido mientras se mantenga el contacto con el aire. Cuando la composición se sitúa entre dos superficies adyacentes, la exclusión de aire provoca que se polimerice y forme una adhesión fuerte.

La polimerización de los monómeros se puede iniciar por la adición de una pequeña cantidad de peróxido de benzoilo como catalizador. Este peróxido se forma con la reacción química entre el cloruro de benzoilo y el peróxido de sodio. Este catalizador no da las características anaeróbicas de curado a los monómeros y la polimerización no depende de la exclusión de aire, es decir, cuando hay suficiente cantidad de catalizador para causar la polimerización, ésta puede proceder muy rápidamente en presencia de aire como para poder tener una vida de almacén práctica y/o no procederá lo suficientemente rápido cuando se excluya el aire para tener una función práctica.

Por lo anterior, se deben someter los monómeros a las siguientes condiciones esenciales:

1. El flujo de oxígeno debe ser el adecuado y continuo;
2. Se debe agitar rápidamente;
3. La temperatura no debe exceder de aprox. 90°C; y
4. El producto oxigenado se debe enfriar a temperatura ambiente bajo una corriente de oxígeno y con agitación.

Si no se cumple con alguna de las condiciones, se puede gelar el producto y producir una gran cantidad de calor. El resultado del monómero oxigenado no sólo posee características anaeróbicas; de hecho, es tan sensitivo a cualquier disminución de oxígeno o de aire, que requiere de un paso continuo de aire u oxígeno a través del compuesto para evitar que se polimerice.

El objeto de este invento es proveer de un método para obtener una composición líquida que se convierta en una resina dura, es decir, que se polimerice rápidamente a temperatura ambiente o ligeramente elevada en la ausencia de aire, pero que al mismo tiempo, al contacto con el aire permanezca líquida por largos períodos de tiempo.

Como se mencionó, se requiere de un monómero no oxigenado y una pequeña cantidad de catalizador y con o sin la adición de un acelerador convencional.

Los ingredientes se pueden mezclar a temperatura ambiente y algún tiempo antes del uso de la composición. Mientras haya aire presente, que puede ser una pequeña capa de aire en el envase sellado de vidrio o preferentemente de polietileno u otro material que permita el paso del aire, la composición no se polimerizará por periodos de tiempo de un año o más. De cualquier manera, cuando la mezcla se excluye completamente del contacto con aire, como cuando se aplica entre superficies adyacentes, el material polimerizará rápidamente formando una adhesión fuerte. El tiempo requerido para este proceso puede variar en un amplio rango de acuerdo a los materiales utilizados y a la cantidad de cada uno, y a la variación de temperatura durante la polimerización. Si se desea, el tiempo de fijación cuando se excluye el aire se puede reducir hasta tres minutos o menos, o se puede extender a una hora o más cuando no se desea una fijación rápida.

Algunos ejemplos de los monómeros que se pueden utilizar son:

dimetacrilato de dietilenglicol,
dimetacrilato de trietilenglicol,
dimetacrilato de tetraetilenglicol,
dimetacrilato de dipropilenglicol,
dimetacrilato de polietilenglicol,
dimetacrilato de di(pentametilenglicol),
diacrilato de tetraetilenglicol,

di(cloroacrilato) de tetraetilenglicol,
diacrilato de diglicerol,
tetrametacrilato de diglicerol.

Todos estos productos no requieren estar en estado puro, pero pueden comprender grados comerciales de estos materiales en los que puede haber inhibidores o estabilizadores, como las hidroquinonas.

Los hidroperóxidos que se pueden utilizar son hidroperóxidos orgánicos no polimerizables con una fórmula en la que los átomos están directamente unidos al átomo de carbono contenido en el radical hidroperóxido seleccionado del grupo consistente de carbono, hidrógeno, nitrógeno u oxígeno.

Algunos de los catalizadores que cumplen con la descripción anterior están disponibles comercialmente, otros se deben preparar en el momento. Algunos compuestos se pueden convertir en hidroperóxidos oxigenándolos en la fase acuosa, por ejemplo, los éteres, cetonas e hidrocarburos.

Entre los catalizadores que se pueden utilizar tenemos:

hidroperóxido de dimetilbencilo (hidroperóxido de cumeno)
hidroperóxido de metiletilcetona

y los hidroperóxidos que se forman por la oxigenación de compuestos como:

metilbuteno, cetano, ciclohexeno, etiléter, etilenglicol dietiléter, dietilenglicol dimetiléter, tetraetilenglicol dimetiléter, dietilenglicol, polipropilenglicol, orto formato, trimetilortofornato, acetal, tetraetoxipropano, dioxano, paraldehído, acetilacetona, metil n-hexilcetona, metil n-amilcetona, isopropilcetona, tetralin y tetra hidrocarbazol.

La cantidad de catalizador utilizada varía de acuerdo al catalizador seleccionado y a su grado de oxigenación, es decir, su porcentaje de oxígeno activo y también depende si hay un acelerador presente y si se va a curar el adhesivo a temperatura ambiente o a una temperatura elevada.

En general, la cantidad de catalizador requerido para la polimerización en la ausencia de aire en un tiempo razonable puede ser desde 0.1% en volumen si los catalizadores tienen un alto porcentaje de oxígeno activo. Si los catalizadores están parcialmente oxigenados, el agregar más de 20% no tiene ningún efecto positivo y, en cambio, puede afectar el punto de dilución del producto, incrementando el costo.

Generalmente, se prefiere utilizar un rango de 2 a 10% de catalizador teniendo un contenido de oxígeno activo de por lo menos 0.1%, debido a que este rango combina las ventajas de una polimerización razonablemente rápida cuando se excluye el aire con una economía en el material y un producto con mejores características.

Para utilizar menores cantidades de catalizador, se pueden agregar aceleradores que incluyen aminas orgánicas, como las terciarias, incluyendo la trietilamina, fosfitos orgánicos, mercaptanos orgánicos, ácido ascórbico y sales cuaternarias de amonio.

La cantidad de acelerador que se puede agregar puede variar en un amplio rango. En general, se obtiene un efecto benéfico aún con una fracción de un porcentaje de acelerador presente y se puede aumentar hasta a 10% o más basado en el volumen del material inicial. Los efectos benéficos no se garantizan si se utiliza más de 10% de acelerador, en particular si el acelerador actúa como diluyente.

Si se desea, en lugar de mezclar el acelerador con el adhesivo o sellador, éste se puede aplicar por separado, preferentemente como pretratamiento a las superficies que se van a adherir.

Los ingredientes se pueden mezclar al mismo tiempo y a temperatura ambiente. Preferentemente el catalizador y el acelerador, si se utiliza, se agregan al monómero seleccionado en un mezclador para dispersar adecuadamente el mismo.

La mezcla se debe poner en envases apropiados, cerrados para transportarlos y almacenarlos sin problemas de polimerización por largos periodos de tiempo, proveyéndolos de suficiente espacio para el aire. Cuando se va a utilizar la mezcla, simplemente se aplica a las superficies que se van a adherir y la polimerización se llevará a cabo cuando se excluya el aire.

EJEMPLO No. 1.

Distintas cantidades de hidropéroxido de cumeno grado comercial se agregaron a un grado comercial de dimetacrilato de tetraetilenglicol. En todos los casos, la mezcla permanecía líquida cuando se expuso al aire. Algunas de las muestras se almacenaron en botellas llenas hasta la mitad y permanecieron líquidas por un año o más cuando se guardaron a temperatura ambiente. Por otro lado, unas gotas de la mezcla al 10% en peso de hidropéroxido de cumeno, se pusieron entre dos placas de acero a 25-27°C, éstas pegaron las placas en 40 minutos, y unas gotas de la mezcla al 0.1% en peso las unieron en 5 horas a temperatura ambiente. Las gotas al 0.1% y calentadas a 100°C sobre una corriente de vapor sellaron las placas en 5 minutos.

La tabla siguiente muestra los efectos de las variaciones en la concentración de catalizador sobre el tiempo requerido para convertir el monómero en una resina sólida al excluirle el aire, a una temperatura entre 25 y 27°C.

TIEMPO DE FIJADO EN MINUTOS

PRUEBA NO.	CATALIZADOR			
	10%	5%	2.5%	1.25%
1	30	30	90	60
2	60	60	40	60
3	30	60	60	120
4	30	60	60	60
5	60	--	120	120
PROMEDIO	42	52	74	84

Las variaciones en los resultados se pueden deber a variaciones en las superficies de las placas de acero utilizadas. De cualquier forma, se observa una reducción en el tiempo de fijado cuando se aumenta el catalizador, pero se disminuye la escala de aumento cuando la cantidad total de catalizador presente se incrementa.

EJEMPLO No. 2.

Algunos aceleradores convencionales se agregaron en cantidades de 1 a 10% en peso a mezclas de monómero de dimetacrilato de tetraetilenglicol y distintos catalizadores:

- A. hidroperóxido de cumeno;
- B. hidroperóxido formado por la oxigenación de etilenglicol dietiléter con 3.7% de oxígeno activo;
- C. hidroperóxido de metiletilcetona;
- D. hidroperóxido formado por el paso de aire a metil m-hexil cetona a 50 °C hasta tener un contenido de 0.18% de oxígeno activo;
- E. hidroperóxido formado por el paso de una corriente de aire en metil n-amilcetona hasta un contenido de 1% de oxígeno activo.

En cada caso, no había reducción notable en la vida de almacén. Las pruebas se hicieron poniendo el adhesivo entre dos placas de acero cruzadas a temperatura ambiente.

A continuación se muestran los resultados con distintas cantidades de acelerador y catalizador.

CATALIZADOR	ACELERADOR	TIEMPO DE FIJADO
2.5% DE A	NINGUNO	100 MIN.
2% DE A	2% TRIETANOLAMINA	30 MIN.
2% DE A	2% DIMETILANILINA	18 MIN.
5% DE A	NINGUNO	50 MIN.
5% DE A	1% TRIETILAMINA	30 MIN.
5% DE A	2% TRIETILAMINA	15 MIN.
5% DE A	3% TRIETILAMINA	17 MIN.
5% DE A	5% TRIETILAMINA	30 MIN.
7% DE A	2% TRIETILAMINA	9 MIN.
10% DE A	NINGUNO	40 MIN.
10% DE A	1% TRIETILAMINA	70 MIN.
10% DE A	2% TRIETILAMINA	12 MIN.
10% DE A	10% TRIETILAMINA	60 MIN.
5% DE B	NINGUNO	18.3 MIN.
5% DE B	2% DIMETILANILINA	18.0 MIN.
5% DE B	3% DIMETILANILINA	15.0 MIN.
5% DE B	4% DIMETILANILINA	3.0 MIN.
5% DE B	2% ETILAMINA TERCIARIA	16.5 MIN.
5% DE B	3% ETILAMINA TERCIARIA	4.5 MIN.
5% DE C	NINGUNO	25.7 SEG.
5% DE C	3% TRIETILAMINA	22.9 SEG.
2.5% DE C	2.5% DIMETILANILINA	18.0 SEG.
2.5% DE D	NINGUNO	80 MIN.
2.5% DE D	2% TRIETILAMINA	15 MIN.
5% DE D	NINGUNO	35 MIN.
5% DE D	2% TRIETILAMINA	10 MIN.
2.5% DE E	NINGUNO	30 MIN.
2.5% DE E	2% TRIETILAMINA	15 MIN.

Como se observa en el ejemplo, se pueden mezclar distintos catalizadores y aceleradores en varios rangos para obtener los tiempos de curado que se requieran de acuerdo a la aplicación de que se trate.

3.2.2. INVENTO DE MALOFSKY PARA COMPOSICIONES ANAEROBICAS (2)

En 1974 Malofsky patentó un invento que se refiere a composiciones anaeróbicas que contienen un éster acrílico polimerizable, un activador con una parte ferrocénica y un peróxido iniciador de polimerización para dicho monómero, seleccionado del grupo de compuestos de hidroperóxido y perésteres. El proceso también considera una composición de curado rápido que consta de lo antes mencionado más un ácido fuerte.

Se puede considerar a la composición como un todo, como se describió, o como una composición anaeróbica de dos partes: el monómero de éster acrílico y un peróxido iniciador, más el ácido o el activador considerados como primera parte y el ácido y/o activador utilizado como segunda parte. Cuando se considera de dos partes, la segunda parte se utiliza como un primer de superficie antes de la aplicación de la primera parte, aunque la segunda parte se puede mezclar con la primera inmediatamente antes de usarse, si se desea.

También incluído en este invento, se encuentra el proceso para adherir sustratos que implica la aplicación de por lo menos una porción de uno de los sustratos mencionados, el activador y/o ácido (la segunda parte), aplicando al mismo o a otro sustrato la mezcla monómero/iniciador (primera parte) y manteniendo los sustratos tratados en estrecha relación con la primera y segunda parte en contacto mutuo hasta que la composición anaeróbica cure para sellar y/o unir dichos sustratos.

Los monómeros utilizados son ésteres acrílicos polimerizables, de preferencia con un peso molecular de 130 y el monómero acrílico como un diéster acrílico o cualquier otro éster poliacrílico que producen polímeros entrecruzados que sirven mejor como adhesivos y selladores.

Como poliacrilatos se pueden utilizar los mismos que los del invento de Krieble.

También se pueden utilizar ésteres acrílicos monofuncionales (con un grupo acrílico), como:

metacrilato de ciclohexilo,
metacrilato de tetrahidrofurilo,
acrilato de hidroxietilo,
metacrilato de hidroxipropilo,
metacrilato de terbutilaminetilo,
acrilato de cianoetilo,
metacrilato de cloroetilo.

Como se mencionó, estas composiciones anaeróbicas se preparan mezclando el peróxido iniciador con uno o más ésteres acrílicos. Estos peróxidos son hidroperóxidos preferentemente orgánicos y perésteres orgánicos. Los mejores son los hidroperóxidos.

Ejemplos típicos son los hidroperóxidos que menciona Krieble en su invento.

Algunos ejemplos de iniciadores perésteres son:

peracetato de t-butilo,
peroxiisobutirato de t-butilo,
di-t-butildiperftalato,
perbenzoato de t-butilo,
2,5-dimetil-2,5 bis (benzoilperoxilo) hexano,
ácido t-butil peroxi maléico.

Estos iniciadores se pueden utilizar en amplios rangos, por ejemplo, 20% en peso de la composición. Generalmente constituyen no más del 10% en peso, porque puede haber efectos adversos en fuerza y durabilidad en la composición ya curada si se excede ese límite. Algunas veces se pueden utilizar cantidades menores, como 0.1% en peso de la composición, que es el límite inferior; lo que se prefiere es de 0.1 a 5.0%.

También se requiere de un activador. En este caso, el activador puede seleccionarse de un grupo con ferroceno, polímeros con ferroceno, los derivados acilo, arilo, alquilo, hidroxialquilo y alquenilo de ferroceno y sus mezclas.

La "cantidad efectiva" de activador es la concentración que, dependiendo de la reactividad del activador utilizado, se encuentre en cantidad suficiente para efectuar una mejora en la velocidad de curado y/o en el curado entre espacios de la composición polimerizable comparada con la composición sin el activador. Por "polímeros de ferroceno" se entiende tanto polímeros con ferroceno en su estructura principal como polímeros en los que el grupo ferrocenilo está sujeto a la estructura principal.

El ferroceno es un sólido cristalino único que tiene la fórmula química: $C_5H_5 = 2Fe$. El ferroceno y sus derivados son compuestos organometálicos altamente estables que desarrollan funciones específicas en las composiciones anaeróbicas. Estos se pueden agregar en cantidades hasta 1% en peso de la composición anaeróbica, y aún más, sin destruir la estabilidad de almacén del producto. En cantidades mayores, no proveen de características mejores. Cuando se agrega el activador a la mezcla del monómero de éster acrílico polimerizable y al peróxido iniciador de la polimerización, se prefiere utilizar entre 0.005 y 1%, y más preferentemente entre 0.05 y 0.3% en peso de la composición anaeróbica. Como se indica antes, el activador se puede agregar directamente a la composición anaeróbica o se puede utilizar solo o en combinación con el ácido como una segunda parte en un adhesivo de dos partes.

Además del ferroceno, se pueden utilizar varios de sus derivados; los que son apropiados son los de arilo, fenilo y compuestos de fenilo sustituidos con alquilo, hidroxilo y carboxilo. Los derivados de acilo incluyen compuestos de acetilo, benzoilo, bencensulfonilo, carbonilo, compuestos ésteres ácidos, y aldehídos. Los derivados alquilo, cicloalquilo, hidroxialquilo y alquenilo no están limitados,

excepto por consideraciones económicas, debido al número de átomos de carbono que contengan, aunque el límite preferido es de 10 átomos de carbono. Los sustituyentes, igual que los que son múltiples o mezclados pueden estar en uno o dos anillos ciclopentadienilo. Se puede utilizar cualquier sustituyente que no destruya la habilidad de la parte ferrocénica para activar el curado.

Como ya se indicó antes, los ingredientes antes descritos se utilizan en combinación con un ácido fuerte, preferentemente uno que tenga un pKa menor de 1.5, pero son admisibles los de pKa menor a 3.0. El ácido debe ser razonablemente soluble en el resto de la composición anaeróbica para facilitar la distribución en la mezcla polimerizable. Aunque no es absolutamente esencial, se prefiere que sea orgánico. Aunque es bueno que el ácido sea muy fuerte, se debe considerar los problemas de corrosión y de toxicidad. También se pueden utilizar mezclas de ácidos.

Los ejemplos típicos de ácidos que caen en los rangos mencionados son: toluensulfónico, nitrotoluénico, dicloro y tricloro acético, maléico, malónico, acetilénicos como el carboxílico y dicarboxílico y la sacarina.

Cuando se agrega el ácido a la mezcla de éster acrílico polimerizable y el peróxido iniciador de la polimerización (en ausencia de activador, que en este caso se usaría como un segundo componente), el contenido de ácido deberá estar entre 0.01 y 5% aproximadamente en peso de la composición anaeróbica. Se pueden usar mayores cantidades, pero no es necesario y no ofrecen beneficios adicionales en términos de velocidad de curado y/o fuerza de adhesión. Es preferible un rango entre 0.2 a 3%.

Cuando el activador y el ácido se mezclan y se utilizan los dos como segundo componente, el balance entre los dos puede variar entre amplios rangos; la clave está en asegurar que se utiliza la cantidad mínima necesaria de cada uno. Debido a que el segundo componente se aplica principalmente como un primer de superficie, los ingredientes se disuelven en un solvente volátil. Un nivel adecuado de activador en el solvente está entre 0.5 y 3%.

El solvente utilizado se debe evaporar rápidamente, por ejemplo, uno que se evapore de una película delgada en menos de 5 minutos y preferentemente menos de 2 minutos a temperatura ambiente. Cuando se utilizan en aerosol, se pueden considerar los solventes que son líquidos a la presión interna del envase presurizado; si son gases, se utilizan a condiciones estandar de presión y temperatura.

Ejemplos de algunos solventes utilizados solos o combinados son: benceno y tolueno, hidrocarburos clorados y/o fluorados como: tricloromonofluoroetano, cloruro de metileno, metilcloroformo, tricloro etileno y tricloro etano; de los tipo laca son: acetona, acetato de etilo y metiletilcetona y alcoholes como: etanol, propanol e isopropanol. La solución de solvente de ingredientes activos se puede aplicar directamente al sustrato que se va a adherir y los solventes se evaporarán, dejando una cubierta de activador de superficie en los sustratos. Debido a que el primer se puede aplicar en una o varias capas de cualquier intensidad, las cantidades de los ingredientes activos disueltos en el solvente no son críticas y los rangos generales se mencionaron ya anteriormente.

Hay gran cantidad de aditivos que se pueden agregar a los adhesivos anaeróbicos. Los más comunes son aceleradores latentes de polimerización, compuestos que no inician el curado por sí mismos, pero que lo aceleran una vez que lo ha hecho el iniciador de la polimerización. Considerando que existen una gran cantidad de aceleradores, se debe tomar en cuenta que éstos no deben destruir las características esenciales de la composición anaeróbica. Muchas veces, no se requieren estos aditivos debido a las características de curado de estas composiciones.

Algunos aceleradores que se podrían utilizar serían: aminas orgánicas primarias, secundarias o terciarias con 20 átomos de carbono, preferentemente 15; sulfimidas orgánicas con 15 átomos de carbono; y amidas hasta con 10 átomos de carbono. Estos aceleradores se utilizan generalmente en un rango de 0.2 a 5% aprox. en peso de la composición.

Otro tipo común de aditivos son los inhibidores de la polimerización, que ofrecen protección contra la polimerización prematura de los monómeros de ésteres acrílicos antes de que se intenten utilizar. Las más efectivas son las quinonas, algunas son: la beta-nafto-quinona, 2-metoxi-1,4 naftoquinona y p-benzoquinona. Otros inhibidores son la hidroquinona y los radicales libres estables nitroxidos. Estos inhibidores se utilizan en niveles de 50 a 500 partes por millón en peso de la composición anaeróbica.

Otros ingredientes típicos que se pueden agregar a las composiciones anaeróbicas para darles propiedades comerciales son: espesantes, tintas, agentes adhesivos y agentes tixotrópicos. Estos se pueden utilizar en las proporciones deseadas, asegurándose de que no afectan las propiedades de la composición anaeróbica.

Las composiciones anaeróbicas obtenidas por este método se pueden utilizar en diversos procesos para sellar y adherir sustratos. Todos los ingredientes anteriores se pueden mezclar y la composición completa aplicarse como un todo. Si se utiliza este proceso, se prefiere que se mezclen todos los ingredientes menos el ácido fuerte o activador. Debido a las características de curado tan rápido del sistema completamente mezclado, el último ingrediente se agrega inmediatamente antes de la operación de sellado o adhesión. Aun así, se debe tener cuidado con este proceso debido a la rápida velocidad de curado de la composición.

EJEMPLO.

Se preparó una composición anaeróbica polimerizable agregando 3% en peso de ácido maleico y 2% en peso de hidroperóxido de cumeno a dimetacrilato de polietilenglicol. La viscosidad de la composición era menor a 500 cps. Además, se prepararon soluciones de primer disolviendo ferroceno y sus derivados en cloroformo de metilo. El ferroceno era 2% en peso de la solución; sus derivados eran 1% en peso. Se llevaron a cabo pruebas de adhesión en un espacio de 20 mm entre dos placas de vidrio separadas por alambre de 20 mm de diámetro.

En todos los casos las uniones resultaron resistentes. Los resultados de tiempos de fijado fueron:

ACTIVADOR	TIEMPO DE FIJADO (MIN)
Ferroceno	18
Ferroceno de hidroxietilo	15
Ferroceno de butilo	25
Ferroceno de dibutilo	27
Ferroceno de t-amilo	35

De acuerdo con los resultados observados en el ejemplo anterior, se nota que el ferroceno ofrece propiedades adicionales a los anaeróbicos que antes había preparado Kriebel, como el poder pegar entre espacios y el tener un adhesivo en dos partes para evitar el riesgo de la polimerización antes de utilizarlo. Además, se obtuvieron tiempos diferentes de acuerdo al activador utilizado.

3.2.3. COMPOSICION ANAEROBICA CON MONOMEROS MEJORADOS DE WERBER (3)

Werber patentó en 1986 un invento que se refiere a monómeros acrílicos polimerizables y los adhesivos que los contienen. En particular, son monómeros acrílicos y adhesivos que polimerizan anaeróticamente, es decir, que curan en la ausencia de aire.

Debido a que ciertos iones metálicos actúan como catalizadores descomponiendo los hidroperóxidos, permitiendo tiempos adecuados para las líneas de producción, la mayor parte de los adhesivos anaeróbicos se utilizan en la adhesión de metal a metal.

Las características que deben tener los adhesivos anaeróbicos son: alta resistencia a la tensión, buena resistencia al calor y rápida velocidad de curado. Este invento es mejor debido a que presenta todas las características anteriores simultáneamente; los adhesivos anaeróbicos que se comercializaban hasta ese momento no lo hacían.

El objetivo principal de este invento es tener los monómeros polimerizables mejorados para usarse en sistemas de adhesiones anaeróbicas que, cuando curen, presenten resistencia a la tensión y al calor con una buena velocidad de curado.

Los monómeros mejorados mono y poliacrílicos contienen una cadena interna no saturada además de un acrílico terminal no saturado.

Estos monómeros se forman por el producto de reacción de un monómero monoacrílico teniendo un sitio reactivo capaz de reaccionar con un grupo carboxilo y un ácido policarboxílico no saturado o un anhídrido ácido policarboxílico no saturado.

Los monómeros monoacrílicos típicos son: acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de aminoetilo, metacrilato de aminopropilo, acrilato de aminoetilo, acrilato de aminopropilo, metacrilato de N-metil aminoetilo, metacrilato de N-benzil metilo.

Y los reactivos acrílicos con un sitio adecuado se pueden preparar con ácido acrílico o metacrílico y clorhidrina, glicidol, óxido de estireno, éter de fenil glicidilo, éter de butil glicidilo, éter de alil glicidilo o metacrilato de glicidilo.

El otro reactivo es un ácido policarboxílico no saturado o un anhídrido de ácido policarboxílico no saturado. Algunos ejemplos de estos son: ácido maleico, fumárico e italcónico y sus isómeros; ácido alilmalónico y sus isómeros, ácido alilsuccínico y sus isómeros, y los ácidos xerónico y cetilmalónico.

Debido a que la reacción con el anhídrido ácido procede más fácilmente con el ácido carboxílico y no se forman subproductos, se prefiere utilizar un anhídrido ácido no saturado. Los más importantes son los dicarboxílicos. Los anhídridos ácidos no saturados típicos son: anhídrido maléico, itacónico, tetrahidroftálico, así como el producto de reacción de Diels Alder de anhídrido maléico y un ciclopentadieno con un metilo.

La reacción entre el anhídrido y el acrilato se lleva a cabo a una temperatura de 23°C hasta 90°C. La reacción se puede hacer o no en presencia de un catalizador de una amina terciaria, como la trietilamina. Generalmente, la mezcla de reacción se debe agitar y/o aerear para promover la reacción. Aunque la reacción es estequiométrica, se ha descubierto que es mejor utilizar 1 mol de anhídrido ácido por cada 1.0 a 1.2 moles de reactivo acrílico. Generalmente, la reacción procede hasta completarse en un período de 1 a 4 horas en presencia de un catalizador y calentándola a temperaturas mayores a la ambiente.

Este nuevo monómero monoacrílico permanece líquido en presencia de aire u oxígeno, pero polimeriza a través de un catalizador solidificándose en ausencia de aire. Se ha descubierto que este nuevo monómero, cuando se incorpora a un sistema anaeróbico adhesivo, resulta en un polímero curado que tiene una buena resistencia a la tensión y al calor.

El monómero monoacrílico se puede extender a través de reacciones de su grupo carboxílico terminal con epóxidos, éteres glicídicos o polioles para formar ésteres. También puede reaccionar con óxidos o hidróxidos metálicos, con amoníaco, con aminas o iminas, con alcoholes y con carbonato de guanidina; dando como resultado las sales correspondientes o el éster correspondiente al reaccionar con los alcoholes.

Como los demás monómeros son capaces de polimerizar dobles enlaces acrílicos no saturados en ausencia de aire, esta

polimerización por adición es catalizada por iniciadores de radicales libres como peróxidos e hidroperóxidos y, particularmente, hidroperóxidos orgánicos térmicamente estables como el hidroperóxido de cumeno y el hidroperóxido de t-butilo. Los catalizadores se incluyen en la composición anaeróbica en un 0.01 a 10% en peso de la composición total y preferentemente de 0.5 a 5% en peso. El catalizador no es efectivo en presencia de oxígeno, pero inicia la polimerización por adición cuando se excluye el aire.

También, la polimerización de los monómeros se puede acelerar al incorporar promotores en la composición anaeróbica. Estos promotores son: aminas orgánicas terciarias, imidas, sulfimidas o sus mezclas, como: dimetilanimilina, dimetil-p-toluidina y sulfimida benzoica. Estos promotores se incorporan a la composición adhesiva en cantidades de 0.01 a 10% en peso de la composición anaeróbica y preferentemente de 1 a 10% en peso.

La adición de inhibidores como quinonas, por ejemplo, benzoquinona, prolonga la vida de almacén de los adhesivos. Estos inhibidores deben estar presentes sólo en cantidades muy pequeñas, usualmente de 10 a 1000 p.p.m. y preferentemente entre 50 y 500.

Muchos otros ingredientes opcionales se pueden agregar al adhesivo, dependiendo de las propiedades deseadas. Por ejemplo, se puede agregar un plastificante hasta en 50% en peso de la composición. También, un agente controlador de la viscosidad como la sílica fumárica, que se puede agregar generalmente en cantidades menores a 5%. Además, se pueden adicionar lubricantes y tintas, si se desea.

Los nuevos monómeros se pueden mezclar con los monómeros acrílicos típicos, que se mencionan en las formulaciones de los inventos anteriores.

EJEMPLO.

Un monómero acrílico representativo de los nuevos monómeros mejorados se preparó haciendo reaccionar un anhídrido de ácido carboxílico con metacrilato de hidroxietilo. 49 gramos (0.5 moles) de anhídrido maleico se combinaron con 78 gramos (0.6 moles) de metacrilato de hidroxietilo en un matraz de bola con 4 entradas equipado con un condensador, agitador, termómetro y un burbujeador. Se comenzó a agitar y se agregaron 5 ml. de trietilamina. El contenido se calentó a 80-90°C por cuatro horas con agitación y aereación, después se enfrió a temperatura ambiente.

Este invento introduce monómeros mejorados, que dan mayores ventajas al producto; es decir, permite tener todas las propiedades que se requieren simultáneamente en un solo producto.

CAPITULO IV

SELECCION DE UN PROCESO DE PRODUCCION DE ADHESIVOS ANAEROBICOS

4.1. JUSTIFICACION DE LA SELECCION

En los procesos que se analizaron en el capítulo anterior se observa que la base de la formulación es la misma, sólo que para los dos últimos se está mejorando el producto dándole ciertas características específicas a través de la adición o la modificación de alguna materia prima que se les agrega.

Para efectos prácticos, se tomará uno de los ejemplos del método más sencillo con algunas consideraciones de los otros dos para que se establezca un proceso completo, ya que los ejemplos son demasiado simples.

Se prepararán lotes de 10 kg. tomando en cuenta que:

1. Si se mezclan grandes cantidades de reactivos, éstos pueden reaccionar dentro del tanque de mezclado más fácilmente.
2. Las presentaciones del producto deberán ser pequeñas (de 50 a 250 gr.) debido a que las cantidades que aplica el usuario son mínimas y el producto no se puede envasar en grandes volúmenes porque no tiene oxígeno suficiente que inhiba la reacción.
3. Si por alguna razón polimeriza el producto dentro del tanque, las pérdidas no serán cuantiosas.

Debido a la gran cantidad de formulaciones posibles en cuanto a materia prima, cantidades agregadas y a los resultados que se han encontrado para algunas de ellas, se harán dos formulaciones similares para poder obtener

distintos tiempos de curado de acuerdo con los requerimientos del producto. Se alimentará al tanque de mezclado: un monómero comercial como base, dos diferentes iniciadores de polimerización, ambos comerciales, un acelerador de curado típico y un sistema de burbujeo de aire.

4.2. DESCRIPCION DE LAS FORMULACIONES

De acuerdo con los resultados experimentales que reporta Kriebel (1), se seleccionaron dos formulaciones, una con un tiempo de curado relativamente corto y otra con uno relativamente largo.

Kriebel obtuvo un tiempo de curado de 22.9 segundos cuando preparó una composición de 5% en peso de hidropéroxido de metiletilcetona y 3% de trietilamina, que mezcló con monómero de dimetacrilato de tetraetilenglicol para obtener un 100% de composición. Esto nos lleva a que para preparar un lote de 10 kg. de adhesivo anaeróbico, la primera fórmula será:

9.2 kg. de dimetacrilato de tetraetilenglicol;
0.5 kg. de hidropéroxido de metiletilcetona; y
0.3 kg. de trietilamina.

Y la segunda opción, para obtener un tiempo de fijado de 9 minutos con el mismo monómero base, hidropéroxido de cumeno como iniciador y con trietilamina nuevamente como acelerador, es:

9.1 kg. de dimetacrilato de tetraetilenglicol;
0.7 kg. de hidropéroxido de cumeno; y
0.2 kg. de trietilamina.

4.3. EQUIPO NECESARIO PARA EL PROCESO. ESQUEMA.

Como se menciona en el Capítulo II, se estima que el mercado en México tiene un valor aproximado de \$20 mil millones, lo cual equivale a un volumen cercano a 20 toneladas si se toma un precio promedio de venta de \$1,000/gramo. Si se quiere contar con una línea relativamente completa de productos, esto implica un inventario de 15 variedades de productos.

Por el alto costo de estos productos y debido a su corto tiempo de proceso, se diseñó la capacidad del equipo para mantener el inventario de producto terminado a un mínimo, y siendo equivalente a una semana de consumo al máximo de la participación de mercado que se estima alcanzar después de un año de operación.

La participación de mercado que se calcula conseguir al final del primer año es de 10%, lo cual significa un volumen anual de 2 ton, es decir, 170 kg/mes. Si suponemos, en principio, un consumo similar para cada una de las 15 variedades, tendremos un consumo mensual de 12 kg por producto, lo cual implicaría un consumo semanal de 3 kg de cada uno.

Aplicando un criterio tipo Pareto, se puede suponer que 6 variedades, 40% del total, constituirán el 90% de los pedidos, lo cual representa 25 kg/mes o 6 kg/semana de cada una de esas 6.

Con el objeto de minimizar inicialmente la inversión, el equipo podría consistir de un recipiente agitado con una capacidad de 15 litros, con un mezclador tipo turbina con un motor de 1/8 HP, lo que recomienda la empresa Lightnin, especializada en equipo de agitación.

Como es necesario que el producto esté en contacto con oxígeno, se instalará un sistema de burbujeo constante de aire dentro del tanque. Dado que el burbujeo sólo cumple funciones de inhibición, no debe satisfacer necesidades de

tiempo de residencia dentro del reactor, sino solamente se requiere lograr una buena dispersión en el líquido agitado. Para ello se propone la instalación de un dispersor de aire tipo anillo perforado en el fondo del reactor y ubicado debajo del impulsor. Dicho impulsor deberá ser tipo turbina, con aspas de un diámetro equivalente al 70% del diámetro del tanque, con 45° de inclinación en las aspas e impulsión hacia abajo.

Para que el aire que entre pueda salir y no se acumule presión dentro del tanque, habrá un tubo de salida que llega a un lecho de ácido sulfúrico que hará que el aire no tenga el olor característico de la trietilamina y pueda quedar libre en la atmósfera sin contaminarla. El ácido se neutralizará después de que se haya gastado.

El tanque deberá contener 4 baffles, de un ancho equivalente a 1/12 del diámetro del tanque.

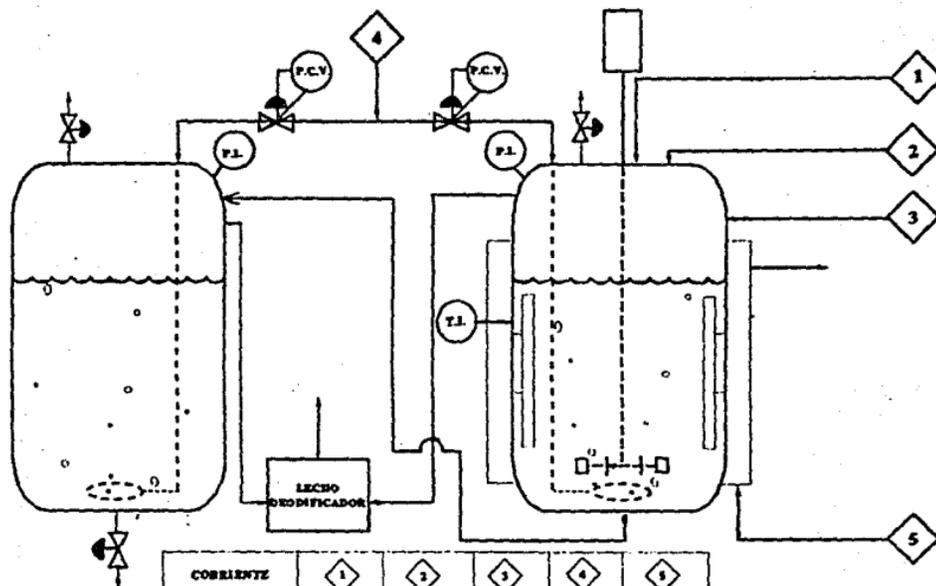
Se pondrá un indicador electrónico de temperatura con alarma que abra más las válvulas de entrada de agua de enfriamiento de la chaqueta que cubre al tanque para que no vaya a polimerizar el producto, lo que estaría indicado por un aumento considerable de temperatura.

A través de tubería entrará la alimentación tanto de las materias primas como del aire, los cuales se encuentran en tanques y cuya alimentación se regula mediante bombas dosificadoras tipo peristálticas de laboratorio. Se estima un tiempo de alimentación de 10 a 15 min; considerando, además, que se hará un batch de 10 kg cada turno (8 hr).

El producto perfectamente mezclado se pasará a un tanque con burbujeo de aire constante, con una válvula manual que permita dosificar el producto de acuerdo a la presentación que se esté envasando.

El tiempo de mezclado se determinará a partir de una prueba a escala industrial con muestreo y análisis cada 30 minutos hasta alcanzar las propiedades deseadas.

ESQUEMA DE PRODUCCION ADHESIVOS ANAEROBICOS



COBIERTE	1	2	3	4	5
COMPUESTO	Dimetileno de Tetraetilglicol	Microperóxido de Cúrcuma	Trietilamina	Aire	Agua de Enfriamiento
FLUJO	5.1 kg/batch	0.7 kg/batch	0.3 kg/batch	Continuo	Continuo
DENSIDAD	1.06 kg/l	1.43 kg/l	0.73 kg/l	---	---
TEMPERATURA	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C	18 °C
PRESION	1 atm	1 atm	1 atm	1 atm	1 atm
TIEMPO ESTIMADO DEL BATCH: 4 HRS. UNICIAU					

4.4. CARACTERISTICAS DE LA MATERIA PRIMA

A. Monómero: Dimetacrilato de Tetraetilenglicol.

Apariencia	Líquido transparente
Olor	ligeramente aromático
Esteres reactivos (%)	99.0
Color, APHA	20
Peso molecular	330
Gravedad específica a 25 °C	1.0793
Viscosidad a 25 °C (cps)	13
Punto de ebullición (°C)	220
Acidez (%)	0.004
Agua (%)	0.06
Indice de refracción	1.4610
Solventes (%)	0.04

Insoluble en agua, soluble en estireno, muchos ésteres y compuestos aromáticos; solubilidad limitada en hidrocarburos alifáticos, combustible.

Precauciones: Irritante a la piel y a los ojos.

Usos: Plastificante.

Observaciones: Evitar la exposición al calor, condiciones de radiación, radiaciones UV, exposición directa al sol, iniciadores por radicales libres, gases inertes, oxidantes fuertes.

B. Catalizador: Hidroperóxido de Cumeno.

Hidroperóxido de cumeno (de alfa-alfa-dimetilbenzilo).

Apariencia	Líquido transparente amarillento
Olor	aromático picante
Pureza (%)	80
Peso molecular	152.2
Gravedad específica a 25°C	1.030
Punto de ebullición (°C)	
a una presión de 8 mmHg	100 - 101
Punto de flasheo	79.4°C
Índice de refracción	1.5210

Ligeramente soluble en agua, soluble en alcohol, acetona, ésteres, hidrocarburos e hidrocarburos clorados; combustible.

Derivado de una solución o emulsión de cumeno; se oxida con aire a aproximadamente 130°C.

Precauciones: Tóxico por inhalación y absorción de la piel. Agente oxidante fuerte, puede iniciar materiales orgánicos.

Usos: Producción de acetona y fenol, catalizador.

Observaciones: Oxidante, tóxico, puede causar irritación fuerte de ojos y piel. Es incompatible con ácidos minerales, catalizadores oxidantes, aluminio, cobre, aleaciones de cobre.

C. Acelerador: Trietilamina.

Apariencia	líquido incoloro
Olor	a amoníaco
Pureza (%)	99
Peso molecular	101.19
Gravedad específica (20°C)	0.7293
Punto de ebullición (°C)	88.8
Punto de fusión (°C)	-115
Punto de flasheo (°C)	-6.67
Índice de refracción	1.4000

Soluble en agua y alcohol.

Derivado de cloruro de etilo y amoníaco bajo presión y calor.

Contenedores: Latas de 4 y 19 litros, tambores de 210 litros, carro tanques.

Precauciones: Flamable; límites explosivos en aire: 1.2 a 8%.
Tolerancia: 25 ppm en aire. Tóxico por ingestión e inhalación, muy irritante a la piel.

Usos: Solvente catalítico en síntesis orgánicas, activadores de aceleración para hule; agentes hidratantes de penetración y contra agua para amonías cuaternarias, curado y endurecido de polímeros; inhibidor de la corrosión, propelente.

Regulaciones de embarque (tren, avión): Etiqueta de "líquido flamable".

4.5. ANALISIS DE COSTOS PARA UN LOTE DE 10 KG.

	PESOS
<u>MATERIA PRIMA</u>	
Monómero de Dimetacrilato de Tetraetilenglicol	232,050
Hidroperóxido de Cumeno	127,228
Trietilamina	12,465
<u>ENVASE</u>	
Botellas litografiadas de 250 gr. (Polietileno de baja densidad)	12,000
<u>ENERGIA</u>	
kW-H	5,000
<u>MANO DE OBRA</u>	
Sueldo de un operador	50,000
TOTAL	438,743
Costo unitario de botella de 250 gr.	11,192

NOTAS:

1. 1 HP = 0.7457 kW
2. Costo de 1 kW-H = \$1,500
3. Paridad: 1 USDLL = \$3,150
4. Costo por envase litografiado = \$300
5. Las presentaciones son de 250 gr.
6. Rendimiento: 98%

4.6. ESTADO DE RESULTADOS 1993 (PROFORMA)

	MILLONES DE PESOS
Venta neta	2,000.0
Costo de venta	89.5

Utilidad bruta	1,910.5
Gastos de operación	700.0
Depreciación	40.0

Utilidad de operación	1,170.5
Otros gastos e ingresos	250.0
Utilidad antes de impuestos	920.5

NOTAS:

1. Venta en kg. = 2,000
2. Gastos de operación = 35% de venta neta
3. Costo estimado del equipo = \$200 millones
4. Depreciación = 20% anual
5. Gastos de operación = fletes, mantenimiento, administración y ventas
6. Otros gastos e ingresos = gastos financieros y ajustes, promoción y publicidad

CONCLUSIONES

A través del estudio técnico económico se comprobó que la producción y venta de adhesivos anarmónicos será un éxito debido a que se tienen condiciones frente a la competencia tanto nacional como de Centro y Sudamérica.

Los procesos son sencillos, aunque lo que hay que cuidar es que la mezcla adhesiva no polimerice mientras se prepara y se envasa. Además, se tiene la posibilidad de obtener productos con distintas propiedades básicas de acuerdo a las necesidades de los usuarios y las aplicaciones a las que se destinen.

A lo largo de la recopilación de datos se observó lo siguiente:

1. El uso de los adhesivos anaeróbicos no está totalmente difundido y la información general acerca de ellos no es muy abundante; además, se han utilizado en aplicaciones específicas.
2. Existe gran cantidad de formulaciones diferentes, por lo que hay muchas opciones de acuerdo a las necesidades.
3. No hay datos suficientes ni confiables acerca del mercado en México y gran cantidad de ellos fueron estimaciones propias. Por lo anterior, se utilizaron también datos de Estados Unidos para basar los crecimientos y distribuciones de mercado.
4. Las patentes registradas son del líder mundial en la producción de adhesivos y tiene básicamente los mismos fundamentos teóricos.

En cuanto a las opciones para profundizar en el presente estudio, se tienen diferentes posibilidades en distintas áreas de investigación, entre las que encontramos:

- a. Investigación de distintas formulaciones para obtener propiedades de acuerdo a las necesidades de cada aplicación.
- b. Diseño detallado del equipo de producción, incluyendo materiales de construcción, costos y condiciones de operación.
- c. Presentación, promoción, publicidad, distribución y venta del producto en el mercado.
- d. Exportación del producto.
- e. Nuevas aplicaciones del producto

BIBLIOGRAFIA

FLICK, Ernest W. *Handbook of Adhesive Raw Materials*. 2a ed. New Jersey: Noyes, 1989.

HAUSER, Martin, y John T. Loft, "Anaerobic and modified acrylic adhesives" En *Adhesives Age*. 1980, 3 (12), p. 21-27.

LANDROCK, Arthur H. *Adhesives Technology Handbook*. New Jersey: Noyes, 1985.

MENDENHALL, William [et. al.]. *Estadística Matemática con Aplicaciones*. México: Grupo Editorial Iberoamérica, 1986.

MORRISON, Robert T., Robert N. Boyd. *Química Orgánica*. 3a ed. Boston: Allyn and Bacon, 1974.

SKEIST, Irving. *Handbook of Adhesives*. 2a ed. Nueva York: Van Nostrand Reinhold, 1977.

SKEIST, Irving. *Handbook of Adhesives*. 3a ed. Nueva York: Van Nostrand Reinhold, 1990.

KIRK, Raymond, E., Donald F. Othmer. *Enciclopedia de Tecnología Química*. México: UTEHA, 1961.

Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Herman F. Mark, Norman G. Gaylord y Norbert M. Bikales. New York: Interscience, 1964.

The Condensed Chemical Dictionary. 10a ed. Revisado por Gessner G. Hawley. New York: 1981.

Catálogo, *Aldrich Chemical Company*. Milwaukee: Aldrich, 1992.

Boletín de la Asociación Mexicana de la Industria Automotriz, 1992, 313 (ene).

AMAYA Rivera, José Antonio. "La Industria Automotriz Mexicana". En *Boletín de la Asociación Nacional de la Industria Química*, 1992, 2 (abr) p. 1-6.

Chemical Marketing Reporter. New York: Schnell Publishing Company, 1992, 241 (23) p. 42.

D.A.T.A. Digest, Adhesives. 6a ed. San Diego: International Plastics Selector, 1991, p. A-17, A-18, 1.

Sartomer Company, Oaklands Corporate Center, información directa, julio, 1992.

Chemical Economics Handbook. Stanford Research Institute International, 1991, sec. 606.4000.

Stanford Research Institute International, Petrochemicals, Polymers and Energy Center, información directa, abril, 1992.

The Einhorn Report: Long Term Investment Considerations for the U.S. Adhesives and Sealants Industry. Milwaukee: Einhorn Associates, 1990.

Adhesives to 1995. The Freedonia Group. Industry Study No. 357, April, 1991.

Threebond Technical News, 1986, 8 (abr).

ANEXO I
REGRESION LINEAL

x	y
1988	3.1
1989	4.1
1990	4.8
1991	5.4
1992	6.2

Regression Output:

Constant	-1487.78
Std Err of Y Est	0.119721
R Squared	0.992413
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3
X Coefficient(s)	0.75
Std Err of Coef.	0.037859

Ecuación de Regresión

$$y = 0.75x + (-1487.78)$$

**ANEXO II
PATENTES**

- 1) UNITED STATES PATENT No. 2,895,950
JULIO 21, 1959
Inventor: VERNON K. KRIEBLE
Asignatario: THE AMERICAN SEALANTS COMPANY

- 2) UNITED STATES PATENT No. 3,855,040
DICIEMBRE 17, 1974
Inventor: BERNAND M. MALOFSKY
Asignatario: LOCTITE CORPORATION

- 3) UNITED STATES PATENT No. 4,569,977
FEBRERO 11, 1986
Inventor: GERHARDT P. WERBER
Asignatario: ESCHEM, INC.