ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS U.N.A.M.

CALCULO Y DISEÑO DE UNA PLANTA PARA LA OBTENCION DE RESINAS EPOXIDICAS COMO ADHESIVOS

T E S I S

que para obtener el Título de
Ingeniero Químico
p r e s e n t a :

JORGE VELASCO GONZALEZ

México, D. F. 1961.

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A la memoria de mi padre.

A mi madre y hermano.

A mi novia.

Al Ing. Benito Bucay.

43436.

INDICE.

INTRODUCCION..... I

GENERALIDADES..... 1

PROCESO..... 28

CALCULO DE EQUIPO..... 42

CALCULO ECONOMICO..... 54

CONCLUSIONES..... 57

RESUMEN..... 58

INTRODUCCION.

La finalidad de esta Tesis ha sido la de tratar uno de los temas de mayor auge en el momento actual dentro de la Industria Nacional. El desarrollo en los últimos años de los diferentes adhesivos ha sido fomentado por los usos cada vez mayores que se han encontrado para este tipo de productos. Es lógico, por consiguiente, pensar en la necesidad de adhesivos de alta calidad que garanticen el empleo sobre materiales de cualquier naturaleza.

Es así como este trabajo pretende, en parte, estudiar los procesos de elaboración de resinas epoxídicas, adhesivos de alta calidad, de aplicación universal, cuya principal ventaja consiste en que pueden aplicarse indistintamente sobre toda clase de metales.

El éxito que obtienen en la actualidad en México, tantos procesos de tipo semejante de adhesivos de menor calidad y usos más limitados permite las siguientes consideraciones:

En primer lugar, la seguridad de que el nuevo proceso basado en este estudio contará con un mercado nacional suficiente para garantizar la venta del producto elaborado y por lo tanto su inversión económica.

En segundo lugar, la confianza de poder montar una planta adecuada para el nuevo proceso, debido a la semejanza que existe con procesos anteriores de adhesivos de calidad inferior.

Finalmente, mientras que las grandes ventajas de las resinas epoxídicas sobre otros tipos de adhesivos elaborados en México ofrecen la posibilidad de obtener utilidades importantes, las necesidades de un país que se está industrializando como el nuestro obligan cada día con más urgencia a pensar en productos de mejor calidad y en la diversificación de los mismos, factores que permitirán sin duda limitar las importaciones y la salida de divisas al extranjero.

CAPITULO I.

GENERALIDADES.- El desarrollo tan notable realizado por la industria del plástico en tan poco tiempo, ha dado lugar a la investigación de nuevos materiales, nuevos procesos, nuevos usos, etc., para esta floreciente industria. Desde su nacimiento en 1869, cuando J. W. Hyatt hijo y su hermano encontraron en una mezcla de nitrato de celulosa y alcanfor, un substituto de marfil, hasta nuestros días, ha evolucionado en forma tal, que hoy es una industria sin ayuda de la cual, un sinnúmero de industrias tropezarían con serias dificultades.

Las resinas epoxídicas, a pesar de su corto tiempo en el mercado, apenas unos diez años, ocupan un lugar preponderante dentro de esta industria. Han tenido gran éxito en problemas de revestimientos, adhesivos, maquinado, moldeo y como estabilizadores de vinilo, justificando su costo, que es el doble que el de otras resinas convencionales.

Las resinas epoxídicas o epoxies comunmente llamadas, derivan su nombre del hecho de que su principal grupo reactivo es el epoxídico, $-C\overset{O}{\frown}C-$. Estas resinas se conocen desde sólidos de aspecto vítreo, hasta líquidos de muy bajas viscosidades al ser modificadas por medio de ácidos pesados o curarse con aminas, amidas, etc., combinan propiedades como flexibilidad, adhesividad, etc., con gran resistencia química, la que rara vez se observa en resinas puras.

HISTORIA.- La investigación comercial de las resinas epoxídicas fué iniciada en 1939, por I. G. Farbenindustrie; su patente alemana 676117, describe poliepóxidos líquidos, los cuales podían endurecer (curar), por medio de una gran variedad de métodos. La primera síntesis comercial se debe a P. Castan en Suiza en 1943, siendo explotada por la Compañía Ciba en el curado de resinas fenólicas con ácidos dibásicos. (43)

S.O. Greenlee en 1950 y 1951 en E. U., contribuyó a esta industria, con reacciones de alcoholes polibásicos con poliepóxidos, condensando después fenol epiclorhidrina con gliceroles.

En 1952 comenzó la explotación comercial en gran escala, con la síntesis directa de la epiclorhidrina con bisfenol en presencia de un álcali.

Como en la industria del revestimiento fué un éxito el uso de las resinas epoxídicas, las cuales se describían como superfenoles, las compañías Shell, Bakelite, Ciba y Devoe Reynols, se dedicaron a la investigación de nuevos productos epoxídicos para otros usos.

La producción creció de 0 en 1949 a 28 millones de libras en 1958, esto ha traído consigo, que la industria de las resinas epoxídicas crezca y cambie rápidamente abriendo un campo ilimitado para nuevos productos.

DEFINICION.- Se pueden definir las resinas epoxídicas como polímeros orgánicos termo-estables después de la polimerización final.

Analizando cada una de las partes de esta definición, se tendrá una idea clara de lo que se quiso significar.

POLIMEROS.- Son productos de alto peso molecular que resultan de la interracción de algunas moléculas polifuncionales.

a).- Alto peso molecular.- Es necesario aplicar la palabra "Alto" para distinguir estas substancias de los polímeros de bajo peso molecular, las cuales no tienen ninguna de las características de los altos polímeros, por ejemplo el hexametilén-tetra-amina (urotropina).

b).- Moléculas polifuncionales.- Se necesita que las moléculas sean polifuncionales, ya que las monofuncionales son incapaces de producir polímeros. La función activa es el número posible de posiciones que pueden reaccionar en una molécula bajo ciertas condiciones. Así por ejemplo en la esterificación del ácido acético con un alcohol, éste tiene función activa de uno.

$$CH_3 - COOH + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3 - COO - C_2H_5 + H_2O \qquad (10)$$

En cambio el ácido succínico tiene una función activa de dos.

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array} + \begin{array}{l} C_2H_5OH \\ \\ C_2H_5OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 - COO - C_2H_5 \\ | \\ CH_2 - COO - C_2H_5 \end{array} + 2H_2O \qquad (10)$$

En las resinas epoxídicas, los grupos polifuncionales son los epoxídicos.

c).- Algunas moléculas polifuncionales.- Es esencial en la definición el término algunas, ya que para que la polimerización ocurra, debe haber moléculas en posición libre.

d).- Productos de inter-reacción. Este término nos indica cuando la reacción se lleva a cabo entre dos moléculas, se opone al de intra-reacción que es cuando la reacción ocurre en la misma molécula. Un ejemplo claro, es la esterificación de un hidroxi-ácido.

INTERMOLECULAR.

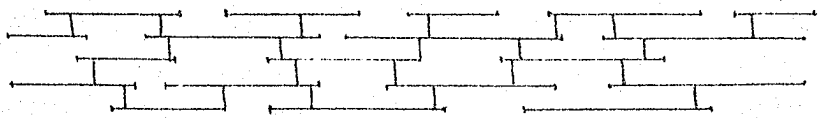
$$n\left[HO\ (CH_2)_3\ COOH\right] \longrightarrow H\left[O(CH_2)_3CO\right]nOH + n - 1(H_2O)$$

INTRAMOLECULAR.

$$n\left[HO(CH_2)_3\ COOH\right] \longrightarrow n\left[\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \quad CO \\ \quad C_O \end{array}\right] + n\ H_2O \qquad (11)$$

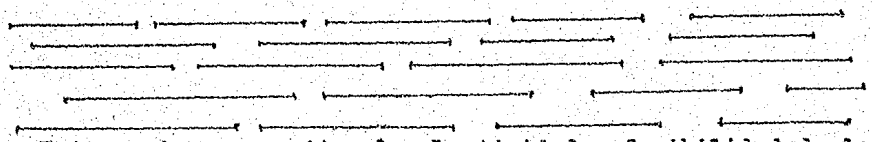
POLIMERIZACION.- Carothers defina la polimerización como una inter-reacción funcional capaz de proseguir indefinidamente a moléculas de tamaño infinito.

MATERIALES TERMOESTABLES.- Después de la polimerización final, los materiales termoestables se vuelven duros e infusibles, presentando el aspecto de una red.



Donde se puede apreciar que cada movimiento de cualquier molécula en alguna dirección se opone a otro, por el arreglo entrecruzado.

En cambio los materiales termoplásticos presentan aspecto de cadenas sin entrecruzar:



Estas cadenas permiten la elasticidad y fusibilidad de los compuestos, ya que los movimientos de las cadenas no se oponen.

Los materiales termoestables no sufren cambio por efecto de presión y temperatura, los termoplásticos se vuelven blandos. Los materiales termoestables se moldean a temperatura ambiente, sin presión y en pocos minutos, los termoplásticos necesitan presión y temperatura.

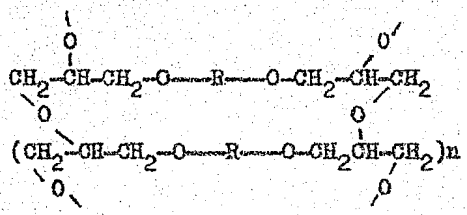
PROPIEDADES.- Las resinas epoxídicas poseen un gran número de propiedades poco usuales, que las hacen de un gran valor industrial. Las más importantes se consideran como sigue:

1.- VERSATILIDAD.- Existen muchos agentes de curado, que comunican a las resinas epoxídicas una gran variedad de propiedades diferentes que las hacen aptas para muy diversos usos.

2.- BUENAS CARACTERISTICAS DE MANEJO.- Estas resinas se trabajan a temperaturas ambiente o ligeramente superiores. Una vez curadas, tienen una vida indefinida por razón de su estructura y por no contener ningún álcali.

Se tiene también que la relación del agente de curado y la resina no es crítica, como acontece con otras resinas termoestables. Las determinaciones empíricas de composición, se realizan fácilmente y no se requiere gran exactitud. Si se encuentra un exceso o escaces de agente de curado, la resistencia a los solventes se reduce; sin embargo un pequeño porciento de error es permisible. Los ciclos de curado se pueden regular según se necesite.

3.- RESISTENCIA.- Se ha visto que la resistencia de las resinas epoxídicas es aproximadamente 7 veces mayor que las resinas fenólicas, atribuyéndose éste al sistema de grandes entrecruzamientos y la presencia de cadenas alifáticas como se vé a continuación:



4).- GRAN ADHESIVIDAD.- Se debe a la polaridad del grupo hidroxil-alifático $\left[\begin{matrix} -C- \\ OH \end{matrix} \right]$ y a los grupos oxídicos $[-C-O-C]$ presentes. La polaridad sirve para tener ligaduras electromagnéticas entre la molécula epoxídica y la superficie, los grupos epoxídicos reaccionan con la superficie estableciendo ligaduras químicas.

5.- BAJO ENCOGIMIENTO.- En las resinas epoxídicas se tiene que el encogimiento es del orden del 2%.

6.- INACTIVIDAD.- Las resinas epoxídicas curadas, son químicamente inactivas. Sus grupos oxídicos, benzóicos y alifáticos son invulnerables al ataque de álcalis y ácidos.

APLICACIONES.- Debido a las propiedades anteriores las resinas epoxídicas son ampliamente usadas.

a).- REVESTIMIENTOS.- Los revestimientos con estas resinas, combinan propiedades de dureza, flexibilidad, adhesión y resistencia química en un grado no encontrado en revestimientos con otros materiales; estas propiedades pueden acomodarse en un amplio campo según se necesite. Esta versatilidad les dá aplicaciones en cabinas de barcos, envases de cerveza, primers para carrocerías de autos y máquinas lavadoras, etc. Su durabilidad en estos trabajos justifica su elevado costo inicial.

b).- LAMINADOS.- Las resinas epoxídicas para laminados se usan gracias a sus excelentes propiedades después de curadas.- Resistencia mecánica, resistencia química, aislamiento eléctrico, constituyen las mejores características de estas resinas,- aunadas a su gran adhesividad al vidrio, para usarse en laminados.

Todos los materiales que se usan para reforzar otras resi

nas en laminados, pueden usarse con las resinas epoxídicas, así por ejemplo fibra de vidrio, fieltro, papel, mica, asbesto etc.

Ingenieros de corrosión, han adoptado estas resinas para techos, tanques de productos químicos, carcazas de motores, tubos, toberas, etc.

c).- MOLDEO.- El moldeo de estas resinas se desarrolla en dos formas: maquinado y recubrimiento de objetos. Estos moldeos se hacen principalmente con resinas líquidas; aunque sólidas calientes también se pueden usar. Además para impartirles propiedades específicas se adicionan cargas o rellenos tales como aluminio, limadura de fierro, sílice, arena, etc.

En maquinado se construyen principalmente dados, moldes, herramientas, etc. Los costos directos en maquinado se reducen en un 30% y en algunos casos hasta un 70%.

En recubrimiento de piezas la mejor aplicación se ha encontrado en el campo eléctrico ya que permite diseños más compactos y aislamiento perfecto evitando la corrosión.

Ultimamente se han encontrado otras aplicaciones de las resinas epoxídicas. Una de ellas es el revestimiento de pisos industriales y domésticos; en este campo la adhesividad relacionada con capas delgadas de resinas epoxídicas, dureza, resistencia química, flexibilidad, etc., las hacen sumamente adaptables a esta clase de problemas. Generalmente se aplican con cargas metálicas que les comunican facilidad de manejo.

También se han aplicado las resinas epoxídicas en las nuevas carreteras; principalmente como anti-resbalantes de caminos, diques, puentes, adhesivos para unir losas de concreto, pinturas para tráfico, etc.

Las principales características de estas resinas en moldeo son las siguientes:

1).- ESTABILIDAD EN DIMENSION.- El curado es una reacción de adición, sin productos de formación y compuestos volátiles. -

Las cargas o rellenos, dan un sistema reforzado óptimo.

2).- PRESIONES DE MOLDEO BAJAS.- Son necesarias presiones del orden de 50 lb/pulg^2, debido a que la viscosidad de fusión aunada a una superficie de gelificación, permite un flujo uniforme en secciones delgadas.

3).- RETENCION DE PROPIEDADES ELECTRICAS.- Debido a la reacción de polimerización es de adición y no dá subproductos electrolíticos.

4).- RETENCION DE PROPIEDADES MECANICAS.- Por la uniformidad que hace con la carga y no tener productos volátiles.

5).- RESISTENCIA QUIMICA.- Debido a la ligadura oxídica.

La tabla número 1 dá una comparación de epóxies en moldeo con otros materiales.

TABLA No. 1 (12)

Propiedad	Unidades	Epoxies	Asbestos melamina	Alkyd 1	Alkyd 2	Dialil ftalato	Fenólicos	Siliconas
Esf. a la flexión	lb/pulg^2	11500	7500	7000	6000	7500	8500	6500
Módulo de elasticidad	lb/pulg^2	2.2×10^6	1.8×10^6	2.1×10^6	1.9×10^6	1.2×10^6	2.0×10^6	1×10^6
Flex. al romper	pie/lb	.144	.073	.062	.049	.12	.16	.11
Max. de flexión	mils	57	45	35	35	70	65	70
Esf. al impacto	IZOD pies lb / pulg. de n	.35	.31	.32	.35	.29	.35	.32
Temp. de Descomp.	°C	110	130	165	165	—	150	250

d).- ADHESIVOS.- La primera aplicación de las resinas epoxídicas como adhesivos, fué a principios de 1950 en proyectiles — cohetes, en los cuales los alerones se pegaron con estas resinas. A raiz de ésto se desarrollo un extenso campo en la industria — aerea, automotriz, doméstica, etc.

La rezón de que las propiedades adhesivas de estas resinas sean superiores a otras, se debe a la estructura que forman al combinarse con las superficies en las que van a actuar.

Los adhesivos de resinas epoxídicas ofrecen las siguientes ventajas:

1).- La resina curada es 100% reactiva.
2).- No son necesarios solventes volátiles.
3).- No se desprenden materiales volátiles.
4).- Sólo es necesaria la presión de contacto.
5).- Las temperaturas para el curado final son relativamente bajas.

Con estas ventajas se obtienen resultados óptimos con aluminio, acero, cobre, titanio, hule, madera, vidrio, flurocarbono, poliesteres, fibra, etc. Sus resultados son pobres al usarse con metales galvanizados, polietileno, vinilos, etc. Las ligaduras de estas resinas tienen gran resistencia química, mecánica y a la intemperie.

Estas resinas se pueden aplicar como sólidos, pastas, polvos, líquidos o como cinta adhesiva.

ESTRUCTURA GENERAL.- La estructura general de las resinas epoxídicas, se caracteriza por el grupo reactivo epoxi de los grupos etoxi:

Estos grupos sirven como terminales de la polimerización, después de la cual presentan la siguiente estructura.

$$R - H + H_2 - C \overset{O}{\diagdown\!\!\diagdown} CH \longrightarrow R - CH_2 - \overset{OH}{\overset{|}{C}}H \qquad (11)$$

A todo lo largo de la cadena sólo se encuentran dos clases de ligaduras: carbono-carbono y carbono-oxígeno-carbono. Estas ligaduras son estables y de ello depende la resistencia de estos materiales.

CURADO.- Es el proceso mediante el cual las resinas se convierten en materiales con propiedades características.

En las resinas epoxídicas este proceso, es la facilidad con que se endurecen por la acción de algunos agentes químicos denominados agentes de curado. Algunos de estos agentes actúan como catalizadores; otros participan directamente en la reacción absorbiéndose en ella.

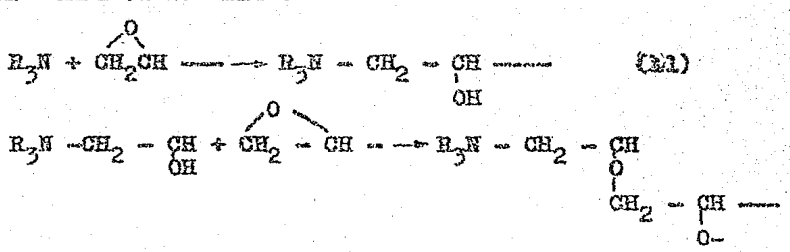
El curado de estas resinas se lleva a cabo por medio de tres tipos de reacción:

1°.- Ligaduras entre grupos epoxies.
2°.- Ligaduras de grupos epoxie con grupos hidroxilo
3°.- Entrecruzamiento entre los agentes de curado y los grupos epoxie.

Desde luego, las reacciones de polimerización que se efectuan en este proceso, presentan al investigador una serie de problemas, que impidan hacer un análisis químico con rapidez. Para poder sacar conclusiones, algunos investigadores han desarrollado trabajos, principalmente Shecter, Wynstra, Kurkjy, etc., en compuestos modelos, discutiéndose sus resultados.

1°.- Polimerización en grupos epoxie.

La actividad de las resinas epoxídicas se debe en gran parte a la ligadura oxídica de ellas.



(M1)

La reacción prosigue así, dando como resultado una cadena larga.

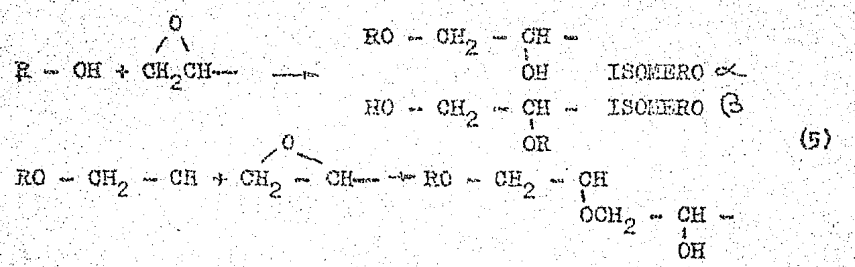
2°.- Polimerización en grupos hidroxilos.

La reacción de los grupos hidroxilos puede ser con:

a).- Los hidroxilos introducidos en la cadena por el agente de curado.

b).- Los hidroxilos presentes en la cadena.

c).- Los hidroxilos del exceso de reactivo.



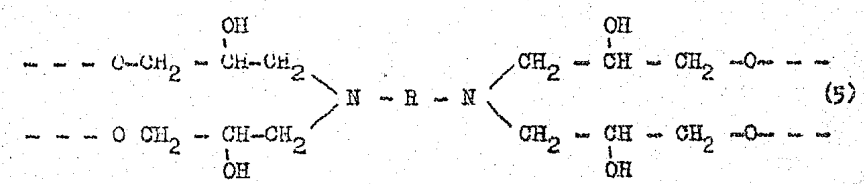
La reacción anterior no se lleva a cabo, según investigaciones, sin la presencia de catalizadores (Graf. 1, 2, 3), los cuales son principalmente, álcalis inorgánicos para la síntesis y aminas para el curado.

3°.- Polimerización entrecruzada.

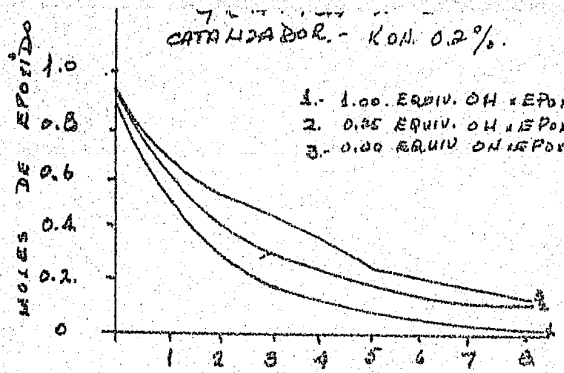
Esta polimerización es propiamente el curado. Esta polimerización se puede dividir en tres clases de reacciones:

a).- Reacciones de entrecruzamiento.- Estas reacciones requieren cantidades estequiométricas o cercanas, de agentes de curado para obtener buenas propiedades. Para resinas de bajo peso molecular estas reacciones se llevan a cabo entre grupos epoxies y aminas o polisulfuros. Para resinas de peso molecular intermedio, la reacción se efectúa por los grupos epoxie e hidroxilo con anhidridos. Para resinas de peso molecular alto la reacción se efectúa con grupos hidroxilos en coreacción con resinas.

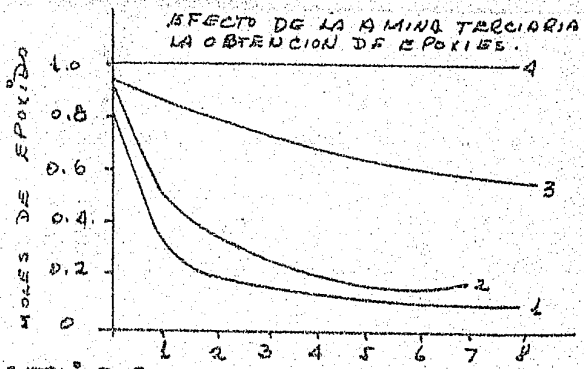
Casi todas las aminas son capaces de curar estas resinas; la reacción rompe el anillo oxídico formado la - hidroxil - amina, en donde los hidrógenos de la amina son activos, pudiéndose así efectuar entrecruzamientos en tres direcciones, como se observa a continuación:



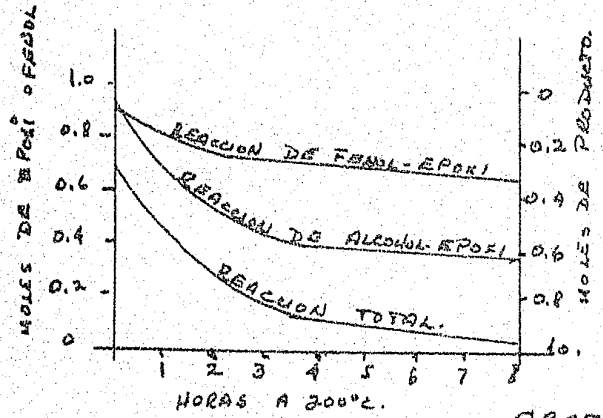
Los anhidridos reaccionan primeramente con el grupo hidroxilo secundario de la resina para formar un monoester. Después el

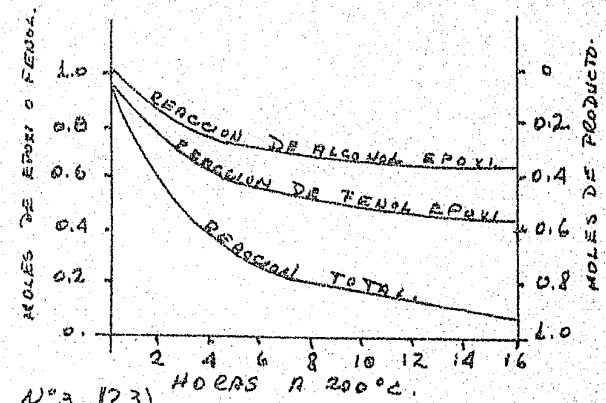


EFECTO DE LA CONCENTRACION DE ALCOHOL EN LA OBTENCION DE EPOXIES



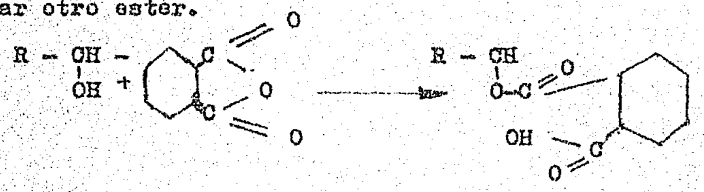
CATALIZADOR
1.- $C_6H_5-CH_2-N(CH_3)_2$
2.- $C_6H_5-OCH_2-CHOH-CH_2-N(CH_3)_2$.
3 $C_6H_5-OCH_2-CHOH-CH_2-N(CH_3-CH_3)_2$.
4.- $C_6H_5-OCH_2-CHOH-CH_2-N(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3)_2$



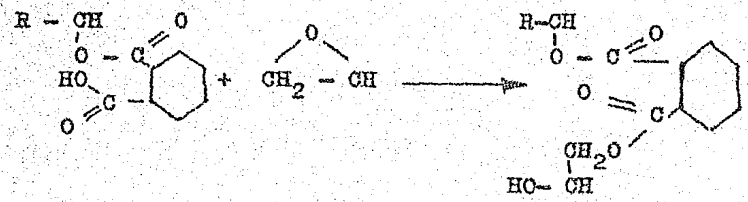


GRAFICAS N°3 (23).
REACCIONES SIN CATALIZADOR

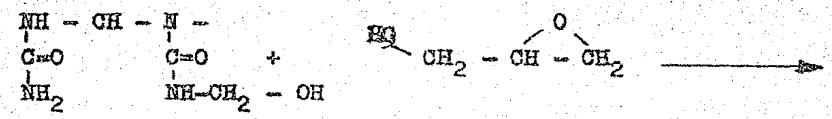
grupo carboxílico del ester reacciona con el grupo epoxie para - formar otro ester.



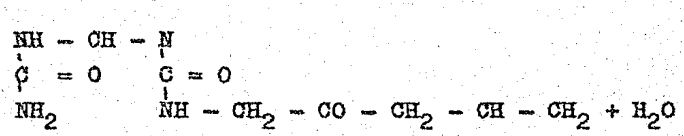
(11)



Las resinas reaccionan con las resinas epoxídicas através - de sus grupos hidroxílicos secundarios principalmente metiloles- con los grupos hidroxílicos de las resinas epoxídicas.



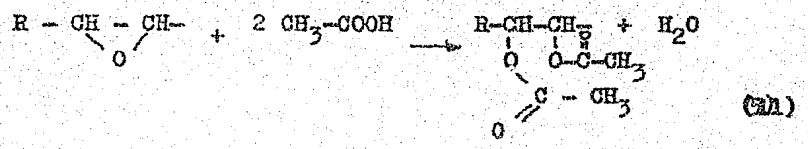
(11)



Las resinas más usadas son las del tipo urea y fenol formaldehido.

b).- Reacciones de esterificación.

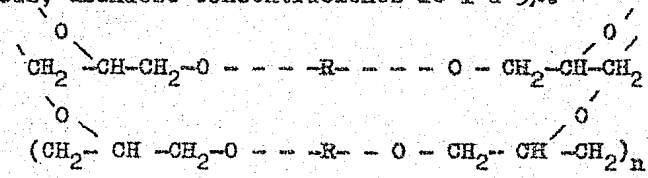
Estas reacciones se llevan a cabo con ácidos saturados o no saturados para formar esteres resínicos. Reaccionan los grupos - epoxídicos e hidroxílicos; los primeros tienen dos hidroxílos en potencia los cuales forman dos esteres. Los ácidos no saturados- reaccionan por sus partes olefínicas probablemente por un tipo - de reacción Diels - Alder.



(CH)

c).- Reacciones catalíticas de polimerización.

Estas reacciones se efectúan con aminas terciarias y ácidos de Lewis, como el trifluoruro de boro y sus complejos. Se obtienen sistemas de alto grado de entrecruzamientos. Contrariamente a las reacciones de curado no se requieren cantidades estequiométricas, usándose concentraciones de 1 a 5%.



Cantidad de agente de curado.- Para obtener las mejores propiedades en una resina curada, se deben guardar las proporciones óptimas, esto es las cantidades estequiométricas de ésta con el agente de curado. Esta relación se determinaría lo mejor posible por medio de experimentos. Para estos experimentos, se calculan cantidades estequiométricas teóricas y se llevan a cabo las reacciones anotando las características obtenidas.

Grado de curado.- Es muy necesario conocer el tiempo y la temperatura a la cual se cura una resina. Un método teórico para calcular el ciclo de curado no se ha desarrollado debido a la complejidad del sistema que se obtiene, por lo tanto deben de tomarse datos prácticos. En estas resinas el grado de curado se refiere a los grupos epoxídicos consumidos y los presentes.

Durante el curado se desarrollan dos tipos de reacción: Conversión o sea la desaparición de elementos reactivos y entrecruzamiento o sea la formación de una red en tres dimensiones. Existen dos métodos prácticos para la determinación del grado de curado, uno de espectroscopia infrarroja y otro de crecimiento de-

tamaño de partícula; estos métodos se deben a H. Dannenberg W.R. Harp.

Interpretación del análisis infrarrojo.- Las bandas de 10.93 y 11.6 corresponden a terminales glicidil-epoxi los cuales dan buenas curas con aminas a temperatura ambiente, las bandas 3.45 y 3.8 corresponden a grupos metílicos largos los cuales dan flexibilidad a la resina, la banda 5.78 corresponde a grupos carboxílicos los cuales curan con dificultad, las bandas 6.23, 6.34 y 6.66 corresponden a anillos bencénicos distribuídos, la banda 2.85 corresponde a cantidades pequeñas de grupos hidroxílicos, se obtienen buenas curas; las bandas 6.23, 6.34, 6.63, 12.05 corresponden a anillos bencénicos agrupados los cuales dan estabilidad al calor, resistencia química y buenas propiedades eléctricas; la banda 6.9 corresponde a cadenas metílicas cortas las cuales tienden a curas rígidas; la banda 8.05 corresponde a grupos eteres los cuales hacen la resina líquida, la banda 9.06 indica la ausencia de grupos monofuncionales epoxi disminuyendo así la viscosidad y su desaparición determina la conversión de la resina. (21)

Análisis del crecimiento de partícula.- Por este método se reduce la partícula de tamaño y se pone a curar; una vez curada se agrega un reactivo analítico el cual substituye al agente de curado dejándolo libre.

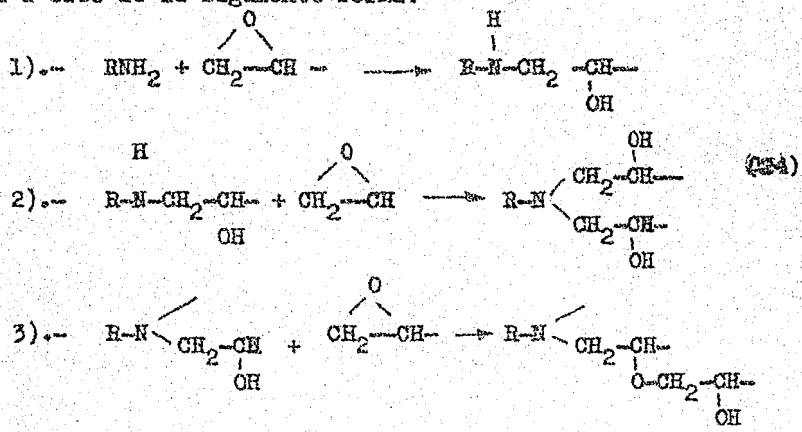
Determinación de los entrecruzamientos.- La determinación basada en la cantidad convertida no es satisfactoria ya que es necesario determinar los entrecruzamientos en tres dimensiones.- Se han hecho métodos convencionales basados en la deformación sufrida por la resina a temperaturas elevadas.

Agentes de curado.- Han sido ensayados con éxito, para la operación de curado de resinas epoxídicas, muchos compuestos químicos. Se discutirá brevemente de los más importantes.

Aminas.- Las aminas fueron los primeros materiales que se usaron para curar resinas epoxídicas, sin embargo debido a facto

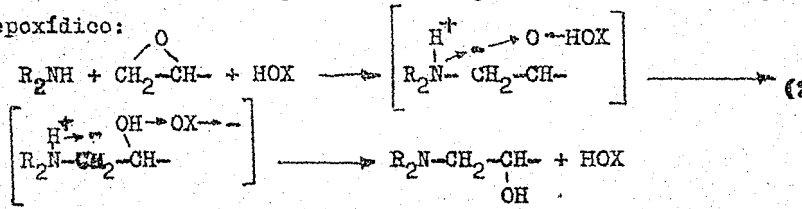
res tales como vida de envase corta, altas exotermas etc., tuvieron que ser modificadas por medio de agentes químicos.

El proceso de curado de resinas epoxídicas con aminas se lleva a cabo de la siguiente forma:



Las reacciones de los grupos epoxídicos con las aminas predominan sobre aquéllos con los grupos hidroxílicos; y la reacción de los grupos epoxídicos con los hidroxílicos se lleva a cabo violentamente en presencia de los grupos amigenos.

Con las aminas primarias y secundarias, la reacción epoxi-alcohol no progresa mucho, y la reacción epoxi-amina con un poco de radicales hidroxilos se acelera, ésto se debe posiblemente a la influencia que ejerce el hidrógeno activo sobre el grupo epoxídico:



Dos son las aminas alifaticas que más se usan:

a).- Dietil-triamina

b).- Dietil-amino-propil-amina

Las características físicas principales de estas aminas se

pueden ver en la tabla número 2

TABLA No. 2 (35)

	Dietil-triamina	dietil-amino-propil-amina
Peso Molecular	103.7	130.2
P. Ebullición °C 760mmHg	206.7	169.4
Presión Vapor 20°C mmHg	0.2-0.3	1.2
Punto de fusión °C	-39	-106
Densidad a 20°C	0.9542	0.8289
Viscosidad a 20°C cps.	7.1	1.9

Dietil-triamina.- Es un líquido irritante con cinco hidrógenos activos. requiriéndose para el curado aproximadamente de 8 á 11 partes por cien de resina (pcr), efectuando el curado en poco tiempo a temperatura ambiente.

La reacción es violentamente exotérmica, pudiéndose llegar a temperaturas de 250°C en lotes de 225g. Teniendo volumenes altos de resina, la reacción es imposible de controlar, volatilizando amina, lo cual baja la calidad del producto.

En la tabla número 3 se observan las principales caracteríaticas de una resina epoxídica, curada con dietil-amina en proporción de 8 pcr durante 24 horas a 40°C.

TABLA No. 3 (25)

RESINA CURADA CON DIETIL-AMINA.	
Esfuerzo a la tensión lb/pulg^2	8000-9000
Esfuerzo a la compresión lb/pulg^2	16000
Esfuerzo a la flexión lb/pulg^2	17700
Esfuerzo al impacto IZOD	0.3-0.4
Dureza Rockwell M	99-108
Temperatura de descomposición °C	66-76
Módulo de elasticidad lb/pulg^2	0.54×10^6
Conductividad térmica cal/segcm^2°Com	4.8×10^{-4}
Inflamabilidad pulg/min	0.34-0.36
Encogimiento durante el curado %	0.4-0.5
Absorción de agua en 24 hors. inmersión %	0.11-0.12

Las resinas curadas con dietil-triamina ofrecen resistencia

a los agentes químicos y a la intemperie. Aun cuando su temperatura de descomposición es baja, si se les expone durante poco tiempo a dichas temperaturas no presentan alteración.

Su uso es adhesivos de resistencia media.

Dietil-amina-propil-amina.- Es un líquido irritante con dos hidrógenos activos y un grupo terciario amígeno, que debido a su actividad es capaz de efectuar una cura de 7 per.

Las propiedades de resinas curadas con esta amina a temperatura ambiente, se apreciarán en las figuras 1 a 6.

Las propiedades de curado son similares a las de dietiltriamina, con la ventaja de tener mayor vida de envase.

Aminas modificadas.- Como se dijo anteriormente, para obtener mejores propiedades y más facilidad de manejo, las aminas se han modificado por medio de substituciones alifáticas con agentes químicos.

Los principales abastecedores de este tipo de aminas se encuentran en la tabla número 4.

Las modificaciones que se llevan a cabo son del tipo:

$$R-\overset{H}{N}-CH_2-CH_2-\overset{H}{N}-CH_2-CH_2-NH_2$$

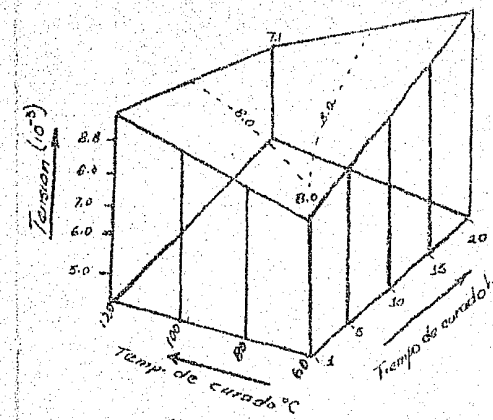
Donde R es el agente modificador.

Permiten estas modificaciones una cura en menor tiempo, mejores relaciones de mezcla y mayor resistencia química. Su aplicación en adhesivos, debido a ésto, es muy amplia.

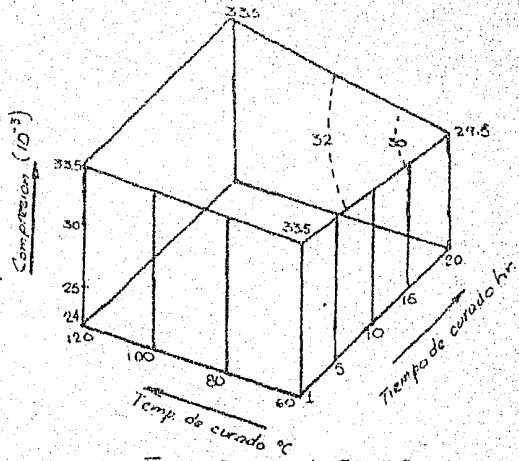
La piel es sensible a todas estas aminas debiendo trabajarse con precaución.

Modificaciones con oxido de etileno, son menos irritantes y se obtienen viscosidades bajas.

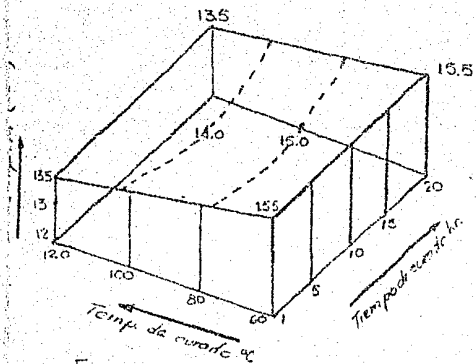
Modificaciones de cianoetilación ofrecen mayor vida de envase.



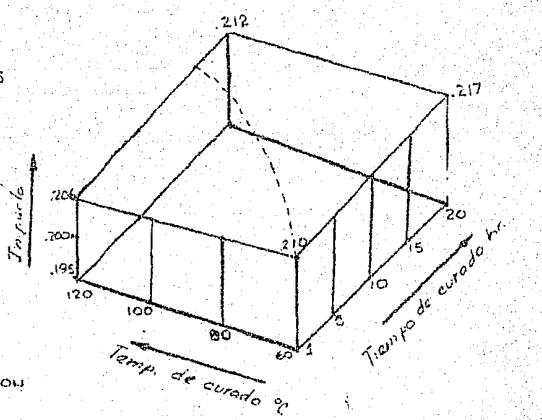
ESFUERZO A LA TENSION
Fig 1



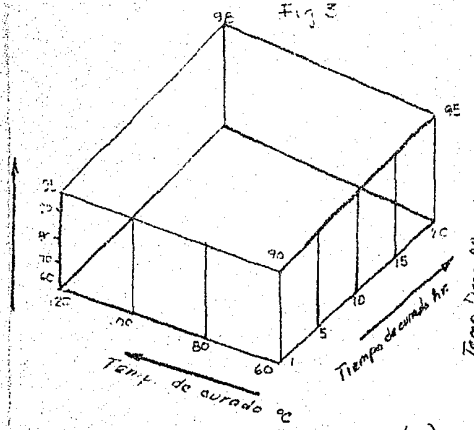
ESFUERZO A LA COMPRESION
Fig. 2



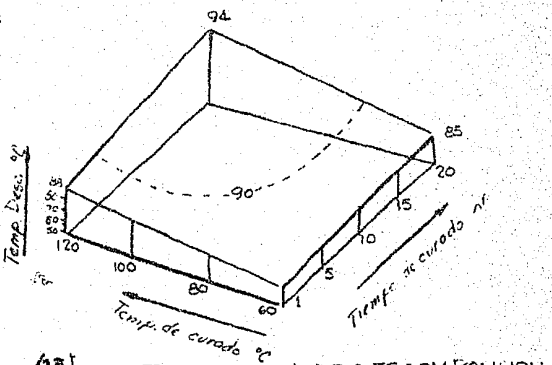
ESFUERZO A LA RUPTURA POR COMPRESION
Fig 3



ESFUERZO AL IMPACTO IZOD
Fig 4



DUREZA ROCKWELL (M)
Fig 5



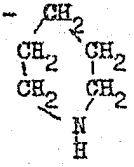
TEMPERATURA DE DESCOMPOSICION
Fig 6

TABLA No. 4 (25)

AGENTES DE CURADO AMIGENOS COMERCIALES.

PROVEEDOR	NOMBRE	DESCRIPCION QUIMICA
Applied Plastics Co.	180	Poliamina Alifática.
	320	Amina aromática modificada
Bakelita Co.	ERL-2793	Amina alifática con glicidil
	ZZL-0814	Amina alifática con oxido de etileno
	ZZL-0803	Amina alifática de ciano etilación
	ZZL-0812	Amina alifática de ciano etilación
	ZZL-0807	Amina alifática con glicidil
	ZZL-0800	Mezcla de amina arómática
	ZZL-0801	Mezcla de amina aromática
Ciba Co.	HN-951	Amina alifática
Epoxilite Coop.	1	Amina alifática
	1A	Amina alifática modificada
	M	Amina aromática
	7 y 7B	Mezcla de amina aromática
Shell Chemical Co.	Epon A	Dietil-Amino-propil-amina
	Epon D	TRI(2-etilhexoato) sal de tri (dimetil-amino-metil) fenol
	Epon CL	Metafenilen-diamina
	Epon U	Amina alifática modificada
	Epon T	Amina alifática modificada
	Epon Z	Mezcla de amina aromatica
	Epon BF_3-400	Amina compleja de trifluoruro de Boro

Piperidina.-



Es un líquido incoloro de peso-molecular 85 con un sólo hidrógeno activo. Se usan de 5 a 7 - pcr. Las viscosidades obtenidas con esta amina son del orden de 6000 centipoises y la vida de envase es bastante larga.

Se puede aumentar bastante la temperatura de curado, sin — riesgo de tener una exoterma bastante alta, si se empieza con — temperaturas moderadas hasta gelificar.

Las propiedades son similares a las anteriores.

Metil-fenil-diamina.- Es un líquido cristalino con peso molecular de 108 y 4 hidrógenos activos. Se usan de 14 a 15 pcr.

Diamina-difenil-sulfona.- Es un sólido aromático, se usan - 30 pcr por 1 g de acelerador.

Estas aminas aromáticas tienen la ventaja de ofrecer a las resinas epoxídicas una temperatura de descomposición mayor. Las principales propiedades de resinas curadas con estas aminas, se encuentran en la tabla número 5.

Amidas.- Las amidas no son propiamente agentes de curados y sólo actuan en presencia de radicales amígenos. Comunican a las resinas epoxídicas flexibilidad y gran resistencia al impacto — además de no ser irritantes

TABLA No. 5 (26)

PROPIEDADES DE RESINA CURADA CON META FENILEN-DIAMINA.	
PROPIEDADES FISICAS	
Esfuerzo a la tensión $lb/pulg^2$	8000
Esfuerzo a la compresión $lb/pulg^2$	37000
Esfuerzo a la ruptura $lb/pulg^2$	20000
Esfuerzo a la flexión $lb/pulg^2$	17000
Esfuerzo al impacto IZOD	0.207
Dureza Rockwell M	108
Temperatura de descomposición °C	150
RESISTENCIA QUIMICA.	
SOLUCION	Peso ganado en 7 días de inmersión %
Acido sulfúrico 70%	0.11
Acido acético 10%	0.15
Cloruro de sodio 20%	0.13
Hidroxido de sodio 50%	0.01
Acetona	0.29
Acetato de etilo	0.26
Gasolina	0.02
Agua oxigenada 30%	3.00
Agua destilada	0.17

La amida más usada es la diciandiamida (ciano-1-guanidina)- $H_2N-\overset{NH}{\overset{|}{C}}-NH-CN$, con la cual se efectúan curas en treinta minutos. -

Se usa principalmente en adhesivos disolviéndose primeramente en dimetil-foremida.

Para aumentar la vida de envase de las resinas curadas con amidas o aminas, deben bloquearse los grupos reactivos amígenos, ésto se hace principalmente con sales amígenas, complejos de trifluoruro de boro y con boratos.

Acidos orgánicos.- Después de las aminas, son los agentes de curado que más se usan en resinas epoxídicas. Tienen la ventaja de proporcionar mayor temperatura de descomposición que las aminas, además de no ser irritantes a la piel.

Actúan formando con la cadena epoxídica una ligadura esterea:

$$\text{Cadena epoxídica-O-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{- Cadena ácida.}$$

Acido oxálico.- Es un polvo cristalino blanco con peso molecular de 126. Normalmente se encuentra en forma orto con dos moléculas de agua de cristalización. Se usa en cantidades de 60% a 70% de la estequiométrica requerida, o sea de 5 a 8 pcr. Su principal uso se encuentra en laminados, pues no se decolora como las aminas.

Anhidridos.- Junto con los ácidos, forman después de las aminas los mejores agentes de curado de las resinas epoxídicas.

Se caracterizan por tener exotermas de valores bajos, necesitando en cambio, períodos largos de curado a elevada temperatura. Para obtener mejores resultados se agregan aceleradores del tipo amígeno en cantidades de 0.5% a 3%, como por ejemplo α-metil-bencil-dimetil-amina.

Anhidrido ftálico.- Es un polvo blanco de 148 de peso molecular y 128°C de punto de fusión. Se usan de 30 a 45 pcr. Para ser usados la resina debe prepararse calantándola a 120°-140°C, y mantenerse constante mientras se agrega el anhidrido.

Anhidrido maléico.- Es un sólido cristalino de 98.06 de peso molecular y 52.8°C, de punto de fusión. Este anhidrido hace quebradizas a las resinas y les comunica propiedades tóxicas, -

usándose por lo tanto como agente de curado secundario.

Las mejores aplicaciones de los anhidridos se encuentran en las piezas de recubrimiento.

Diluyentes.- Con el objeto de reducir la viscosidad para la mejor penetración de estas resinas, se usan líquidos, los cuales se conocen como diluyentes. Comercialmente se usan los siguientes productos: resina básica de glicerina, éter de diglicil-fenilo, éter de glicidil-butilo, óxido de octileno, óxido de estireno (tóxico), xileno, epiclorhidrina, óxido de propileno, etc.

Las cantidades que se usan son generalmente de 5 a 10 por.- Tienen la propiedad de aumentar la vida de envase de las resinas pero disminuyen la temperatura de descomposición y la dureza.

Al usarse estas resinas como adhesivos, el mejor diluyente que se ha encontrado es un producto derivado de un terpeno con dos grupos funcionales oxídicos; su nombre comercial es Terpox y tiene las propiedades físicas siguientes:

Densidad---------- 0.956
Indice de refracción- 1.478
Rango de destilación- 64-100°C a 5mm. de Hg.
Punto de congelación- fluído a -14°C.

Se probó este producto con diferentes sistemas de curado pudiéndose observas los resultados en la gráfica número 6 y en las tablas números 6, 7 y 8.

GRAFICA No. 6. (18)

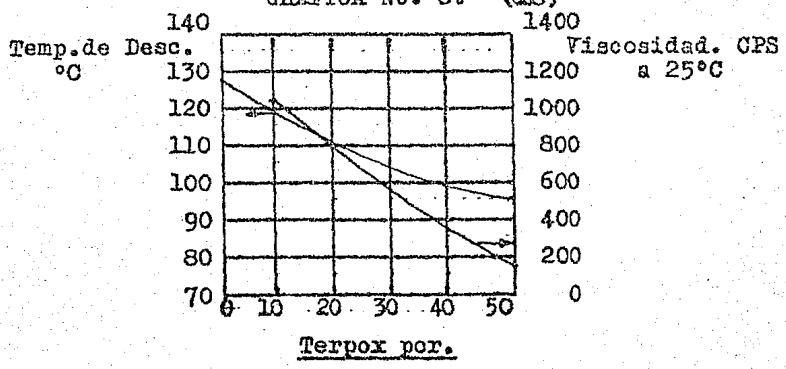


TABLA No. 6 (18)

TERPOX	RESINA EPOXIDICA	RETA-S	TEMP.DESC.	PERDIDA DE PESO.
Partes	Partes	Partes	°C.	%
0	100	119	127	Despreciable
10	100	133	116	0.81
20	100	147	109	0.85
50	100	189	94	1.15

TABLA No. 7 (18)

REDUCCION DE VISCOSIDAD EN UN SISTEMA CURADO CON AMINAS				
Resina Epoxídica con equivalente epoxídico de 200. Partes	100	100	100	100
Terpox-per	0	10	10	20
DETA-per	10	10	15	15
Viscosidad. cps a 25°C.	2000	760	500	435

TABLA No. 8 (18)

TEMPERATURA DE DESCOMPOSICION EN UN SISTEMA CURADO CON AMINAS				
Resina Epoxídica con equivalente epoxídico de 200. Partes	100	100	100	100
Terpox-per	0	10	20	50
DETA- per	15	15	15	15
Temperatura de descomposición °C.	120	90	61	aproximado a la flexibilidad

Cargas.- Las llamadas cargas son productos que se adicionan para reducir el costo de las resinas y bajar el coeficiente de expansión térmica. A su vez aumentan la conductividad térmica, reducen el encogimiento y aumentan las propiedades adhesivas.

Estas cargas pueden ser del tipo orgánico o inorgánico pero deben ser neutras o ligeramente básicas y generalmente no reactivas.

Cuando no se tienen estas características en las cargas se deben agregar estequiométricamente para evitar modificaciones en las propiedades de las resinas.

La tabla número 9 presenta las principales cargas y la variación de algunas propiedades.

Cantidades usadas.- Los volumenes de carga que se usan, dependen principalmente de tres factores:

1).- Características de manejo o se viscosidad.

2).- Límite del sistema o sea el tamaño de partícula.

3).- Propiedades finales deseadas o sea alguna propiedad específica que se quiera dar.

En general las cargas ligeras como asbesto o sílicas se usan hasta 25 por, las medias como talco o polvo de aluminio se usan de 200 a 300 por y las pesadas de 300 a 900 por.

Las cargas modifican principalmente las propiedades mecánicas de las resinas.

Así por ejemplo, las cargas metálicas imparten dureza y facilidad de manejo. Las cargas fibrosas aumentan la resistencia al impacto. Las cargas de materiales dieléctricos, imparten magníficas propiedades eléctricas. La mayoría de las cargas reducen la expansión térmica y el grado de encogimiento. En el campo de los adhesivos el óxido de aluminio ha dado magníficos resultados; la tabla 10 presenta la comparación en fuerza superficial de una resina sin carga y otra con 100 por de óxido de aluminio.

TABLA No. 9 (27)

EFECTO DE LA CARGA

CARGA	Viscosidad 25%	Viscosidad 50%	Módulo a la Ruptura 20%	Encogimiento 20%
Sin carga	1,100	1,100	18174	0.91
Asbesto	3,850	23,650	10920	0.48
Silice	2,750	6,800	16875	0.77
Mica	2,100	4,800	12358	0.66
Cuarzo	2,100	3,750	14100	0.67
Cemento	1,950	2,400	13483	0.69
Piedra Caliza	1,700	3,250	12433	0.47
Barita	1,700	2,450	17417	0.71

TABLA No. 10 (27)

EFECTO DE LA CARGA EN LA SUPERFICIE DE ADHESIVIDAD

CARGA	ESFUERZO EN LA SUPERFICIE			
	25°C	105°C	En 1 hr. en agua a 100°C	En 1 semana en agua a 25°C
Sin carga	2760	450	274	2840
100 por óxido de Aluminio	3750	1650	3920	2890

Las cargas también pueden ser usadas como pigmentos colorantes.

Para la mayor incorporación de las cargas a la resina, éstas deben secarse y adicionarse en caliente.

Las cargas orgánicas poliméricas se conocen mejor como modificadores resinosos del tipo fenólico, poliester, ureas, furanos, melaminas, vinilos, etc., que tienen gran afinidad con las resinas epoxídicas e imparten flexibilidad, resistencia al impacto y resistencia térmica.

Características de una resina curada.- Una resina curada debe tener propiedades químicas, físicas y eléctricas características. Debe tenerse en cuenta, la complejidad de las reacciones que pueden suceder, por lo que estas propiedades serán distintas en cada lote que se cure.

Propiedades físicas.-

a).- Esfuerzo a la tensión.- Es la resistencia a la ruptura por estiramiento, que presentan estos materiales, 8000 a 12000 lb/pulg^2. Método ASTM 638-52 TD.

b).- Esfuerzo a la flexión.- Es la resistencia que se debe vencer para doblar estos materiales. 18000 lb/pulg^2. Método ASTM-D790-49T.

c).- Esfuerzo a la compresión.- Es la resistencia a la ruptura por compresión. 15000 lb/pulg^2. Método ASTM-D695-54.

d).- Módulo de elasticidad.- Es la relación entre el esfuerzo aplicado y un estiramiento unitario. Se puede determinar por flexión, compresión o tensión. 400000 a 600000 lb/pulg^2. Método ASTM.

e).- Resistencia al impacto.- Resistencia a la ruptura por cargas violentas. Según el método Izod 0.2 pie-lb/pulg., de ancho. Método ASTM - 256-54T.

f).- Dureza.- Resistencia al corte. Se expresa en números de diferentes escalas. 100 Método Rockwell, 40 Método Barcol. - Método ASTM-D 785-51.

g).- Inflamabilidad.- Rapidez con que se quema el material. Se expresa en pulg/min. Método ASTM-D 757-49.

Propiedades químicas.

Las principales propiedades químicas de una resina curada se notan al tratar una muestra con agentes químicos y observar los efectos en las propiedades físicas. El Método ASTM-D 543-52T discute los cambios en dimensión, apariencia, etc., después de sumergir la muestra en varios reactivos químicos.

Propiedades eléctricas.

a).- Constante dieléctrica.- Es la relación de capacitancia entre el material dieléctrico y un patrón del mismo al vacío. - 3.8 Método ASTM-D-150-54T.

b).- Factor de potencia.- Es la pérdida de potencia eléctrica en un dieléctrico. 0.003 a 0.03. Método ASTM-D-150-54T.

c).- Factor de pérdida.- Es el producto del factor de potencia por la constante dieléctrica. 0.01 a 0.08. Método - - - - - ASTM-D150-54T.

d).- Resistividad.- Es la resistencia que se opone al paso de una corriente eléctrica. 10^{13} ohm-cm. Método ASTM-Ds57-54T.

e).- Fuerza dieléctrica.- Es la propiedad de resistir voltaje aislado. 0.425 volts por 0.125 pulgadas de espesor. Método - ASTM-D-149-55T.

f).- Arco de resistencia.- Es la propiedad de resistir un -

un arco voltaico. 60 seg. Método ASTM-D 495-48T.

Resinas epoxídicas en adhesivos.

Uno de los principales usos que se ha dado a esta clase de resinas es la fabricación de adhesivos. Para ésto es necesario comunicarles, por medio de agentes químicos, propiedades adhesivas.

Las principales ventajas de las resinas epoxídicas sobre otras resinas en este campo son: ((39))

1).- Adhesividad.- Los grupos altamente polares que contienen estas resinas aunadas a la facilidad de hacer mezclas de baja viscosidad, permiten a estas resinas una adhesividad a toda clase de superficies, poder mojar y penetrar mejor a lo largo de ellas.

2).- Cohesión.- Cuando una resina de este tipo se cura debidamente la fuerza de cohesión es sumamente grande, comunicándole a la soldadura resistencias mayores que las de material soldado.

3).- 100% de sólidos.- Pudiéndose hacer la cura de estas resinas sin agua u otros productos de condensación solo hacen falta presiones de contacto para poder efectuar la soldadura.

4).- Poco encogimiento.- Esta clase de resinas al curarse encongen muy poco y por lo tanto no estiran a los materiales que estan soldando.

5).- Poco deslizamiento.- Esta clase de resinas permanecen, una vez curadas, unidas a la superficie por su gran adhesividad.

6).- Resistencia a la humedad y a los solventes.- Las resinas epoxídicas son insensibles a la humedad y a casi toda clase de solventes.

Por estas características y la facilidad de modificarse por cualquier agente de curado y cargas, este tipo de resinas está llegando a ser insubstituible en toda clase de adhesivos.

Para darles a esta clase de resinas cualidades adhesivas deben tenerse en cuenta los siguientes factores:

a).- Agente de Curado.- Este debe seleccionarse según el tipo de materiales que se vayan a soldar.

b).- Grado de curado.- La mayoría de los agentes, de curado les dan a estas resinas la propiedad de endurecer a temperatura ambiente; cuando sea necesario aplicar temperatura se empieza con una temperatura baja que se vá subiendo paulatinamente. Sólo se necesitan presiones de 5 a 50 $lb/pulg^2$ como máximo para efectuar la soldadura.

c).- Espesor regular.- Se necesitan capas de muy poco espesor para efectuar una buena soldadura. Capas de 1 a 30 milésimas son suficientes.

d).- Preparación de la superficie.- Debe limpiarse la superficie que va a ser usada con solventes, cepillos, etc., para obtener soldaduras stisfactorias.

e).- Selección de la resina.- Cualquier resina epoxídica es capaz de efectuar una soldadura, para ello lo que más debe tenerse en cuenta es el agente de curado que se usará.

Existe un gran número de fórmulas de este tipo de resinas para usarlas como adhesivos, sin embargo en sistemas flexibles las resinas epoxídicas curadas con poliamidas son las mejores.- Las poliamidas son un excelente adhesivo por contener grupos sumamente polares como el amígeno, el carboxílo y el amídeno. Con ayuda de un diluyente se puede bajar la viscosidad de estas resinas y proporcionarles una mejor penetración. La relación óptima entre la poliamida y la resina dependerá de la aplicación que se le vá a dar y la resina que se esté usando; así por ejemplo para una soldadura de metal se puede usar lo siguiente:

Poliamida (valor amígeno 210-230..... 50 partes
Resina epoxídica (fluida)..... 50 partes
Alúmina..... 20 partes.

Esta fórmula dá valores de esfuerzos en la superficie a temperatura ambiente como: (28)

3200 lb/pulg^2 en aluminio.
2800 lb/pulg^2 en rollos de acero frio.
2100 lb/pulg^2 en latón.
1400 lb/pulg^2 en cobre.

Las fórmulas más flexibles contienen 250 partes por 100 de resina y para materiales rígidos se usan sólo 40 partes por 100 de resina.

En sistemas rígidos se usan dos tipos de resinas epoxídicas combinadas una de peso molecular alto y otra de peso molecular bajo. Los agentes de curado son generalmente aminas alifáticas.

Una fórmula típica de esta clase de adhesivos es la siguiente:

Mezcla de resina epoxídica.....	3 partes.
Éter glicidil alílico.....	10 Partes.
Carga.....	100 partes.
Trietilamina.....	12.5 partes.

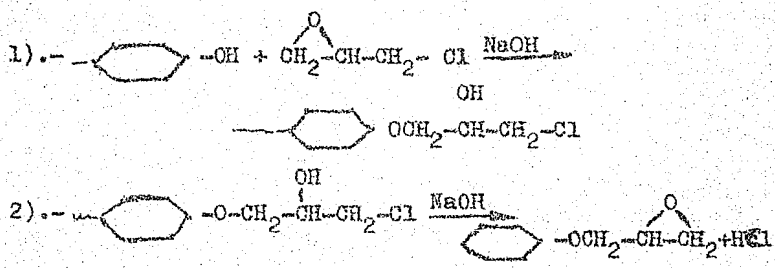
Esta fórmula, en 8 horas de curado a temperatura ambiente, dá esfuerzos de 2000 lb/pulg^2 en la superficie de una soldadura de aluminio con aluminio.

Para adhesivos de alta temperatura se usan generalmente aminas aromáticas en relación de 15 a 30 partes por 100 de resina.

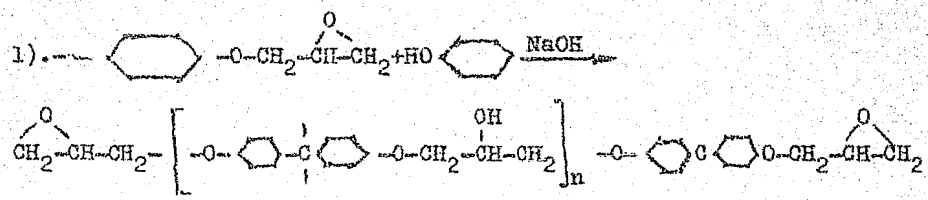
CAPITULO II.

PROCESO.- El proceso para sintetizar resinas epoxídicas se lleva a cabo en 2 pasos:

PRIMERA PARTE.- Primeramente se forma el eter diglicílico del polialcohol correspondiente: (4B)



SEGUNDA PARTE.- Después el eter se polimeriza para obtener el polímero de alto peso molecular.



En el proceso que nos ocupa se desean obtener resinas de alto peso molecular y alta temperatura de fusión en un solo paso y período relativamente corto. Para ello se hicieron reaccionar cantidades equivalentes de clorhidrinas y polialcoholes.

La figura número 7 muestra el diagrama de flujo para estas resinas desde las materias primas hasta el producto terminado.

MATERIAS PRIMAS.

Materias Primas.- La tabla número 11 presenta las materias primas más comunes para la síntesis de estas resinas.

En las resinas comerciales, debido a su eficacia los compuestos epoxídicos más usados son la epiclorhidrina y la diclorhidrina.

En cuanto a los alcoholes debe usarse el que dé mejores características para el uso que se vaya a destinar la resina; en nuestro caso de adhesivos los alcoholes aromáticos con grupos olefínicos dan las mejores características.

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO.

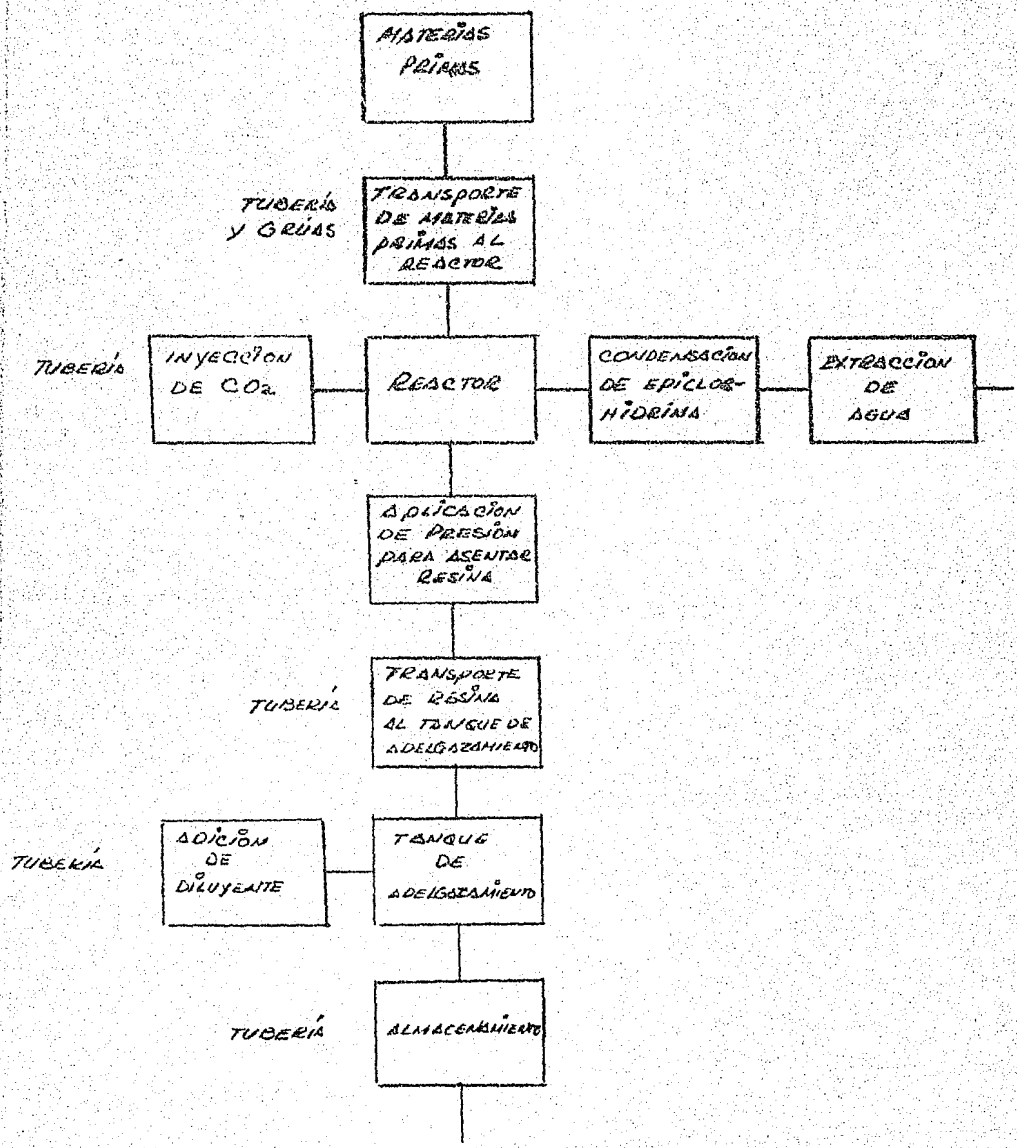
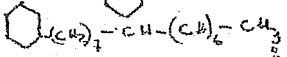


FIG. 7

TABLA No. 11. (22)

MATERIAS PRIMAS

	Fórmula	Aspecto	P.M.	P.E. °C	P.F. °C	Dens.
Epiclorhidrina	$CH_2-CH(O)-CH_2-Cl$	Líquido	82.5	115	-	1.181
Diclorhidrina	$Cl-CH_2-CH(OH)-CH_2-Cl$	Líquido	129	175	-	1.350
1,2-Dicloro-3 hidroxi-propano	$CH_2(Cl)-CH(Cl)-CH_2OH$	Líquido	129	175	-	1.350
Dioxido de butadieno	$CH_2-CH(O)-CH(O)-CH_2$	Líquido	86	75	-	0.804
Eter de diglicilo	$CH_2-CH(O)-CH_2-O-CH_2-CH(O)-CH_2$	Líquido	130	-	-	-
Resorcinol		Sólido	110	276	110	-
Hidroquinona		Sólido	110	285	170	-
Pirocatecol		Sólido	110	240	105	-
Saligerina		Sólido	124	-	82	1.610
Floroglucinol		Sólido	127	-	200	-
Bisfenol-A		Sólido	230	-	-	-
Bisfenol-F		Sólido	213	-	-	-
Trihidroxi-difenil Dimetil-metano			247	-	-	-

	Fórmula	Aspecto	P.M.	P.E. °C	P.F. °C	Dens.
4,4' Dihidroxi-bifenil			188	-	-	-
Fenol de Cshw		Sólido	398	-	-	-
Dihidroxi-difenil-sulfona		Sólido	252	217	217	-
Etilén-glicol	$CH_2(OH)-CH_2(OH)$	Líquido	62	135	-	0.930
Glicerina	$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$	Líquido	91	290	-	1.260
Eritritol	$HO-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH_2-OH$	Líquido	122	-	-	-
Hidróxido de sodio	$NaOH$	Sólido	40	1388	318	1.780
Ortosilicato de sodio	Na_4SiO_4	Sólido	186	-	-	-

En el proceso que se está estudiando se usaron como materias primas epiclorhidrina y dihidroxi-difenil-sulfona, como catalizador hidroxido de sodio y como acelerador ortosilicato de sodio.

Epiclorhidrina.- Su apariencia es la de un líquido incoloro con olor irritante parecido al cloroformo. Su punto de ebullición es de 115° 117°C. Su peso específico C20/20 es de 1.179-1.184, el máximo contenido en agua es 0.2% y se vende con una pureza de 98% mínima.

Comunmente se obtiene por cloración del propileno. La reacción completa se puede expresar así: (19)

1).- $CH_2=CH-CH_3+Cl_2 \longrightarrow CH_2=CH-CH_2-Cl+H\ Cl$

2).- $CH_2=CH-CH-CH_2-Cl+H_2O/Cl_2 \longrightarrow Cl-CH_2-CH(OH)-CH_2-Cl$

3).- $Cl-CH_2-CH(OH)-CH_2-Cl+NaOH \longrightarrow CH_2-O-CH-CH_2-Cl$

Se encuentra en el mercado en tambores recubiertos de 200 l.

La epiclorhidrina es tóxica, debe evitarse el contacto con la piel y la inhalación de sus vapores.

Dihidroxi-difenil-sulfona.- Es un sólido cristalino, que existe en dos formas isómeras 4-4' y 2-4'. Su punto de fusión es 217 - 227°C. Se vende comercialmente como una mezcla de 69.79% de 4-4' y 31.25% de 2-4'. Es soluble a 25°C en acetona, etanol, acido acético, etc.

Comunmente se obtiene por sulfonación del fenol. Se encuentra en el mercado en cuñetes de 113 kg.

Hidróxido de sodio.- Es un sólido en forma de escamas. Su punto de fusión es 318°C y el de ebullición 1388. Su peso específico es 1.786.

Comercialmente se obtiene por electrolisis del cloruro de sodio.

Se vende en tambores de 200 kg. al 50%. Es un cáustico muy enérgico.

Ortosilicato de sodio.- Es un sólido cristalino que se conoce como "vidrio soluble". Es soluble en agua.

Se obtiene por fusión de carbonato de sodio con arena de cuarzo en hornos de reverbero.

Comercialmente se vende solubilizado en tambores de 200 l.

METODOS ANALITICOS.

Peso específico.- Se enfria el material a 20°C y se mete dentro de un picnómetro calibrado. Se deja que el picnómetro alcance la temperatura deseada en un baño maría, al alcanzar la temperatura deseada se seca el picnómetro y se coloca dentro de un frasco aproximadamente de 15°C, este paso elimina la capilaridad. Se pesa el picnómetro con aproximación de miligramos y se reporta.

$$\text{Peso específico} = \frac{\text{P. del Pic. con muestra} + \text{P. del Pic.}}{\text{P. del Pic. con agua a 20°C} + \text{P. del Pic.}}$$

Apariencia.- Opticamente debe ser como se especificó. Se debe poner una cantidad de material en un tubo y olerse. Si el material contiene olor no deben hacerse pruebas y debe esperarse de los proveedores las causas del olor.

Viscosidad.- Se usa un viscosímetro de torsión de tipo - -

Brookfield y se informa en centipoises.

Indice de refracción.- Se toma esta determinación de acuerdo con el método de la tabla tipo No. 5-MA 35-2

Acidez.- De acuerdo con la tabla tipo 2-MA 35-1.

Determinaciones que se realizan en las resinas obtenidas:

Viscosidad.- Es la medida técnica de la forma en que fluye un líquido; dato muy útil para el manejo. Para su medición se usan las series tipo de viscosidad de Gardner, que consisten en tubos sellados, llenos suficientemente de un líquido de viscosidad conocida. Al ser invertido, el bulbo de aire que tienen atraviesa el líquido a una velocidad que es proporcional a la viscosidad absoluta. La determinación de viscosidad es así sumamente fácil, basta llenar un tubo vacío con la muestra y compararlo con las series. La tabla número 13 muestra la relación para convertir el número de Gardner a viscosidad absoluta en poises a 25°.

TABLA No. 13 (6)

SERIES DE GARDNER.

Tipos para ligeros		Tipos para pesados			
A5	0.00505	U	6.27	Z1	27.00
A4	0.06240	V	8.84	Z2	36.20
A3	0.14400	W	10.70	Z3	46.30
A2	0.22000	X	12.90	Z4	63.40
A1	0.31200	Y	17.60	Z5	98.50
		Z	22.70	Z6	148.00

Equivalente Epoxídico.- Es el peso de resina en gramos que contiene un equivalente gramo químico epoxídico. El método para esta determinación está basado en la siguiente reacción química: (1)

(1)

Para ésto es necesario el siguiente equipo:

a).- Un molino vibratorio de bolas.- Consiste en un motor de 1800 rpm, 1/4 de HP. La flecha está unida al molino por medio de un cople flexible. El molino es un recipiente de acero cromado, lleno hasta las 3/4 partes con bolas de acero cromadas, de ½ de pulgada de diámetro. Fig. 9.

b).- Un potenciómetro Fisher.

c).- Un espectrofotómetro, modelo 21, de la Perkin-Elmer Corporation.

Las materias primas usadas son:

a).- Acido clorhídrico para reactivo.

b).- Dioxano de alto grado de pureza.

c).- Acetona para reactivo.

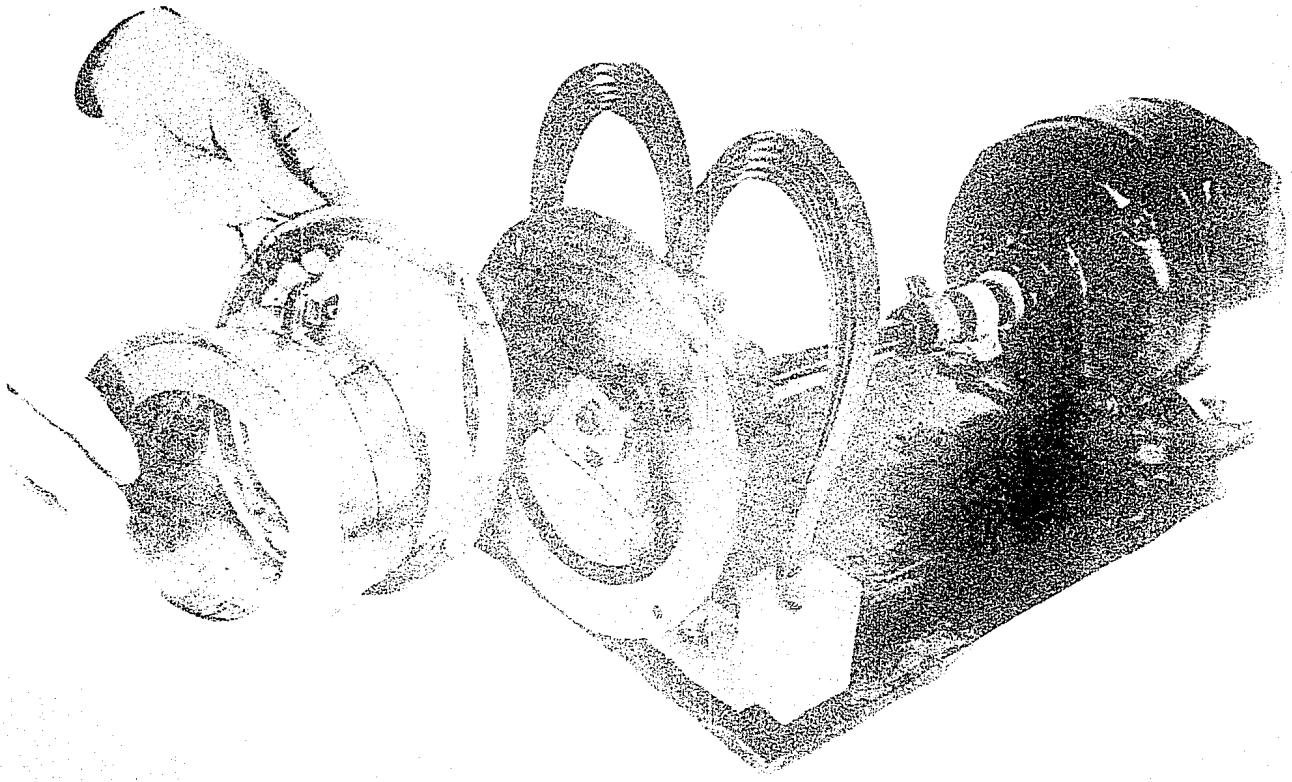
d).- Acido nítrico para reactivo.

e).- Gelatina granulada.

f).- Nitrato de plata para reactivo.

g).- Nitrato de amonio para reactivo.

METODO.- Las resinas sólidas se pulverizan hasta 20 mallas y después se introducen en el molino de bolas; el polvo se separa de las bolas con alcohol y se filtra, la pasta se seca, se muele en un mortero, pasándose a una criba de 130 mallas en donde se seca al vacio durante 24 horas a 65°C. Por otra parte se prepara la solución de ácido clorhídrico como sigue: En un frasco de 250 ml., se ponen 100 ml., de dioxano, se agrega 4.0 ml., de HCl concentrado y se llena el frasco con dioxano, se mantiene guardado. La solución de HCl debe usarse el mismo día. Después una muestra de la resina que no contenga más de 2.5 miliequivalentes de epoxi, se pesa en un erlenmeyer de 125 ml., se le agrega 25 ml, de solución de HCl y se deja reposar durante 30 minutos a temperatura ambiente, agitándolo un poco, después se lava con una mezcla de 50 ml, de agua destilada y 40 ml, de acetona, se añade a la mezcla 5 ml, de HNO_3 concentrado y 0.2 gr, de gelatina, agitando la mezcla continuamente se titula con una solución-



MOLINO DE BOLAS DESARMADO.

FIG. No. 9

0.1 normal de $AgNO_3$ en el potenciómetro con electrodos de calomel-plata en una solución 0.05 N de NH_4NO_3. El punto de equivalencia de esta titulación debe ser 0.220 volts.

Los resultados obtenidos, se pueden comprobar por medio del espectrofotómetro.

TABLA No. 14 (1)

DATOS COMPARATIVOS DE DETERMINACION DE EPOXI

Resina curada y partes de agente		% de Conversión Químico	Infrarrojo
Epon 828	7.1	52.2	53.0
Epon 828	14.2	90.7	89.2
Epon 828	10.6	92.9	90.0

En las tablas 15 y 16 se puede apreciar los efectos del molino de bolas en las determinaciones de equivalentes epoxídicos.

TABLA No. 15 (1)

EFECTO DEL MOLINO VIBRATORIO EN DETERMINACIONES EPOXIDICAS.

Resina	Partes de agente	Horas de Molienda	% de Conversión
Epon 828	14.2	2	90.7
Epon 828	14.2	8	92.0
Epon 828	5.3	2	79.8
Epon 828	5.3	8	80.5

TABLA No. 16 (1)

EFECTO DEL TIPO DE ALCOHOL USADO PARA SEPARAR EL POLVO DEL MOLINO.

Resina	Partes de agente	Tipo de alcohol	% de Conversión
Epon 828	14.2	Etanol comercial	90.7
Epon 828	14.2	Etanol absoluto	91.8
Epon 828	5.3	Alcohol comercial	79.8
Epon 828	5.3	Etanol absoluto	80.6

Equivalente hidroxílico.- Es el peso de resina que contiene un equivalente hidroxílico.

Existen varios métodos para determinarlo, entre los principales citaremos los siguientes:

1).- Técnica de rayos infrarrojos.

2).- Esterificación con ácidos.

3).- Reacciones con cloruro de acetilo.

4).- Reacción con hidruro de litio-aluminio.

El método más común, es el de reacción con cloruro de acetilo.

Uno o dos gramos de resina se disuelven en 10 ml, de dioxano puro, la mezcla se calienta a 60°C, hasta disolución completa.

Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se agrega una solución de 10 ml, de cloruro de acetilo 1.5 M, en tolueno, se calienta lentamente y luego se enfría a 0°C y se agregan 2 ml, de piridina quimicamente pura, se deja reposar y luego se agita vigorosamente y se pone en baño maría a 60°C. La mezcla se mantiene a esa temperatura una hora, agitándola cada 10 minutos, después de lo cual se enfria con hielo, agregándo 25 ml, de agua fria destilada; agitando bien. Se deja 30 minutos en el hielo agitándola una que otra vez para descomponer el exceso de reactivo, después se agregan 25 ml, de acetona para que no haya emulsificación, y un indicador de rojo de cresol en solución 0.1% en etanol de 50%, titulándose la mezcla con una solución 0.5 N de NaOH alcoholica hasta un color violeta, manteniéndo durante la titulación la mezcla en hielo. Se hace también una titulación en blanco, y la diferencia entre la titulación de la resina y la titulación en blanco dá el equivalente hidroxílico.

Peso molecular promedio.- La composición de una resina es variable, teniendo en su constitución monomeros en los cuales n=0, algunos polímeros de n=1 y n=2, un gran porcentaje de n=4 y un poco de n=5, 6 y 7. El peso molecular representativo de la resina se obtiene en término de n=4.

El mejor método para determinar el peso molecular promedio es el basado en ebulloscopía.

Punto blando.- Es la temperatura a la cual una resina alcanza un punto de blandura arbitrario. El método usado es el de Durran, en el cual un peso conocido de resina se funde en un tubo de ensayo, se enfría y se agrega una cantidad conocida de mercurio limpio;

Se vuelve a calentar después el tubo y a la temperatura en la cual se empieza a fundir la resina en contacto con el mercurio, se le llama punto blando.

Temperatura de descomposición.- Es el criterio que se sigue para determinar la mayoría de las propiedades de resinas nuevas. El método seguí ASTM D-648-56, consiste en suspender una barra de resina curada, a la cual en la parte media se le pone una carga para dar uniformidad en el esfuerzo a las fibras (264 lb/pulg^2) en estas condiciones se sumerge en un baño de acéite caliente, el cual tiene un control de temperatura y un medidor de flexión. El medidor se coloca en O y el baño se comienza a calentar a una velocidad de 2°C por minuto; al alcanzar la barra un flexión de 0.010 pulg, se tiene la temperatura de descomposición.

Los resultados obtenidos de las pruebas antes mencionadas para cada propiedad se observan en la tabla número 17.

La resina obtenida durante el proceso, se curó con "activador R" de la compañía de adhesivos Amstrong, que es una poliamina modificada, en razón de 15 pcr, en 15 minutos de cura a 100°C se tomaron muestras de láminas de 4 x 1/2 x 1/8 en pulgadas y se sumergiéron 15 días en diferentes reactivos. Los resultados de estas pruebas se encuentran en la tabla número 18.

TABLA No. 17 (2)

PROPIEDADES FISICAS DE RESINAS EPOXIDICAS	
Esfuerzo a la tensión ASTM D638-49T	8000 lb/pulg^2
Esfuerzo a la compresión ASTM D695-49T	18400 lb/pulg^2
Esfuerzo a la flexión ASTM D790-49T	21000 lb/pulg^2
Coeficiente de conductividad térmica	0.9 x 10^{-4} BTU/seg/pie^2°F/pulg
Esfuerzo al impacto Izod ASTM D256-47T	0.36 pie.lb/pulg de corte
Absorción de agua ASTM D570-42 en 24 hrs.	0.07%
Absorción de agua ASTM D570-42 en 1 semana	0.20%

TABLA No. 18 (3)

SOLUCION	AUMENTO DE PESO EN %	ESFUERZO A LA FLEXION
Acido sulfúrico 95%	Desintegrada	
Acido sulfúrico 70%	0.26	73150
Acido sulfúrico 3%	-0.45	63550
Acido clorhídrico 37%	-0.89	54700
Acido clorhídrico 10%	-0.09	65000
Acido nítrico 50%	Semidesintegrada.	
Acido nítrico 30%	-1.73	41950
Acido acético glacial	0.41	77000
Acido acético 10%	0.41	71000
Acido oxálico saturado	0.76	55440
Hidróxido de sodio 50%	-0.75	71900
Hidróxido de sodio 1%	0.24	67300
Cloruro de sodio 20%	0.38	67950
Acetona	0.52	70250
Etilén glicol	-0.03	77750
Gasolina	0.13	69900
Agua oxigenada 30%	Desintegrada	
Agua destilada	0.99	70450

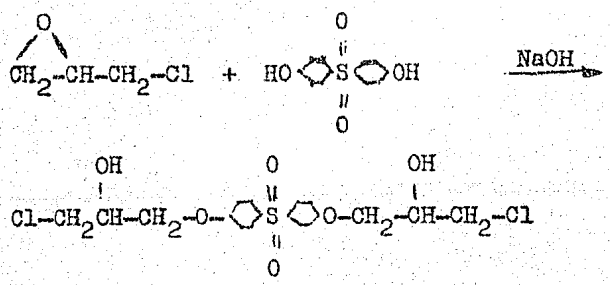
METODO SEGUIDO.

Síntesis.- Para sintetizar la resina, se introdujeron en un reactor la epiclorhidrina, la dihidroxi-difenil-sulfona, el ortosilicato de sodio y el agua, agregándose después poco a poco el hidróxido de sodio. La primera parte de la reacción fué endotérmica y la segunda exotérmica. Una vez terminada la reacción se eliminó el exceso de hidóxido de sodio y epiclorhidrina por lavados con agua caliente y evaporación.

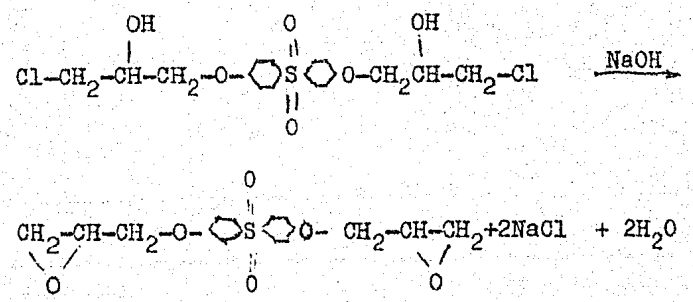
Para realizar las pruebas, se construyó un pequeño reactor con una capacidad de 5 l. (figura No. 8) de acero inoxidable, de 1/16 de pulgada de espesor para soportar presiones de 0 a 40 lb/pulg^2, provisto del siguiente equipo: un agitador de tipo ancla, una línea de agua caliente, una línea de nivel variable, una línea de presión con regulador de presión, una línea de salida de vapor y un agujero de mano.

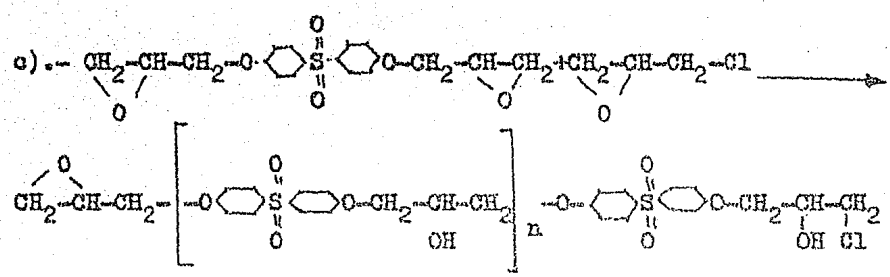
Reacciones.- Las reacciones que posiblemente se llevaron a cabo en este proceso, son las siguientes:

a).-



b).-





En donde "n" es el grado de polimerización y corresponde al número de grupos alcohólicos que hay en la molécula.

Para obtener una resina con mejores propiedades adhesivas, se hicieron varios tipos de pruebas, modificando las variables importantes del proceso, a saber: 1°) Relación epiclorhidrina, dihidroxi-difenil-sulfona y 2°) Relación hidroxido de sodio epiclorhidrina.

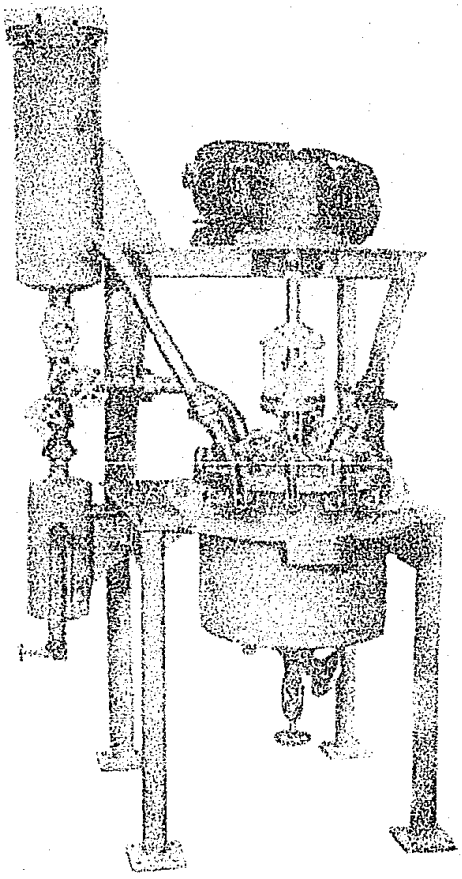
En este proceso la temperatura no es crítica por lo cual se mantuvo constante.

El método seguido en las pruebas se desarrolló como sigue:

Primeramente se introdujeron en el reactor la dihidroxi-difenil sulfona, el ortosilicato de sodio, hidroxido de sodio y el agua, se calentó esta mezcla a 50°C en 30 minutos, después se agregó la epiclorhidrina y se calentó la mezcla a 80°C en este punto la reacción se vuelve exotérmica y se eleva a 130°C manteniéndose una presión de 30 lb/pulg^2 por espacio de una hora, a continuación se aumentó la presión a 40 lb/pulg^2 para asentar la resina que se encuentra en forma viscosa en el fondo del reactor y se lavó por espacio de 1 3/4 hr. a 2 1/2 hr., con agua caliente hasta quéésta salió neutra, después se calentó el reactor para evaporar el exceso de epiclorhidrina y secar la resina a 145°C durante 30 minutos.

Durante todo el proceso la resina se agitó continuamente para evitar que se adheriese a las paredes del reactor.

La tabla número 12 muestra las pruebas realizadas.



REACTOR DE 5 l PARA
PRUEBAS DE LABORATORIO.

FIG. No. 8

RESULTADOS Y DISCUSION.

TABLA No. 12

PRUEBAS REALIZADAS.

No. de Prueba	Equivalente Epoxídico.	Relación Epiclorhidrina-dihidroxi-difenil-sulfona	Exceso de NaOH en%	Moles de dihidroxi difenil-sulfona.	Moles de epiclorhidrina.	Punto de fusión de Durran. °C
1	1759	3.50	30	2,75	8.25	Líquida
2	2104	3.00	30	2.48	8.65	Líquida
3	249	2.60	30	3.00	7.80	Líquida
4	314	2.00	30	3.50	7.00	43
5	516	1.57	30	3.90	6.10	77
6	592	1.40	30	4.40	5.78	84
7	730	1.33	30	4.20	5.55	90
8	862	1.25	30	4.55	5.10	100
9	1176	1.20	30	4.74	5.30	112
10	1863	1.12	30	4.55	5.10	129
11	2065	1.15	30	4.50	5.00	139
12	1630	1.15	25	4.50	5.00	124
13	1484	1.15	10	4.50	5.00	116

La discusión de estos resultados se encuentra en las gráficas números 5, 6, 7 y 8.

Las gráficas números 5 y 6 corresponden a variaciones en relación de epiclorhidrina y dihidroxi-difenil-sulfona; la número 7 corresponde a exceso de hidroxido de sodio y la número 8 corresponde a la relación entre punto de fusión de Durran y equivalente epoxídico.

La interpretación de estas gráficas es necesario tener claro el concepto del equivalente epoxídico, el cual es el peso de resina en gramos que contiene un equivalente gramo químico. El equivalente epoxídico es función directa de la polimerización; al ser mayor se encuentran menos radicales epoxídicos libres por lo cual la resina se encuentra más polimerizada.

Al estudiar las gráficas números 5 y 6 se observa que las resinas que se sintetizaron con una relación alta tienen un equivalente epoxídico bajo, notándose además en la tabla de pruebas que son líquidas o con un punto de fusión de Durran bajo. Para relaciones altas la variación de la relación presenta en el equivalente variaciones relativamente bajas, sin embargo

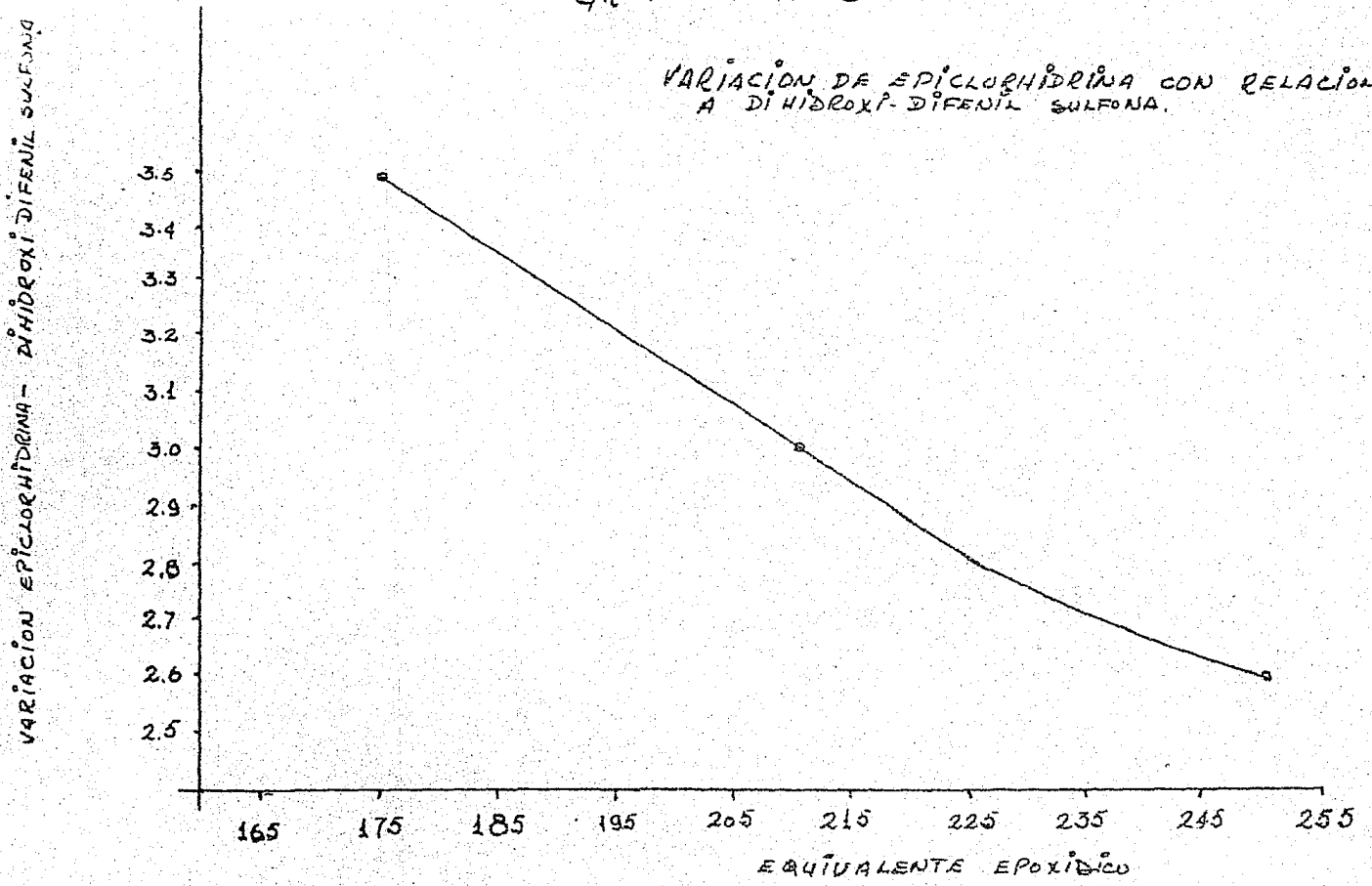
al acercarse a un punto la curva, varía bruscamente y se vuelve asintótica, ésto ha demostrado que en la obtención de resinas - sólidas de punto de fusión de Durran muy alto, la relación epiclorhidrina a dihidroxi-difenil-sulfona se debe encontrar entre 1.1 y 1.2.

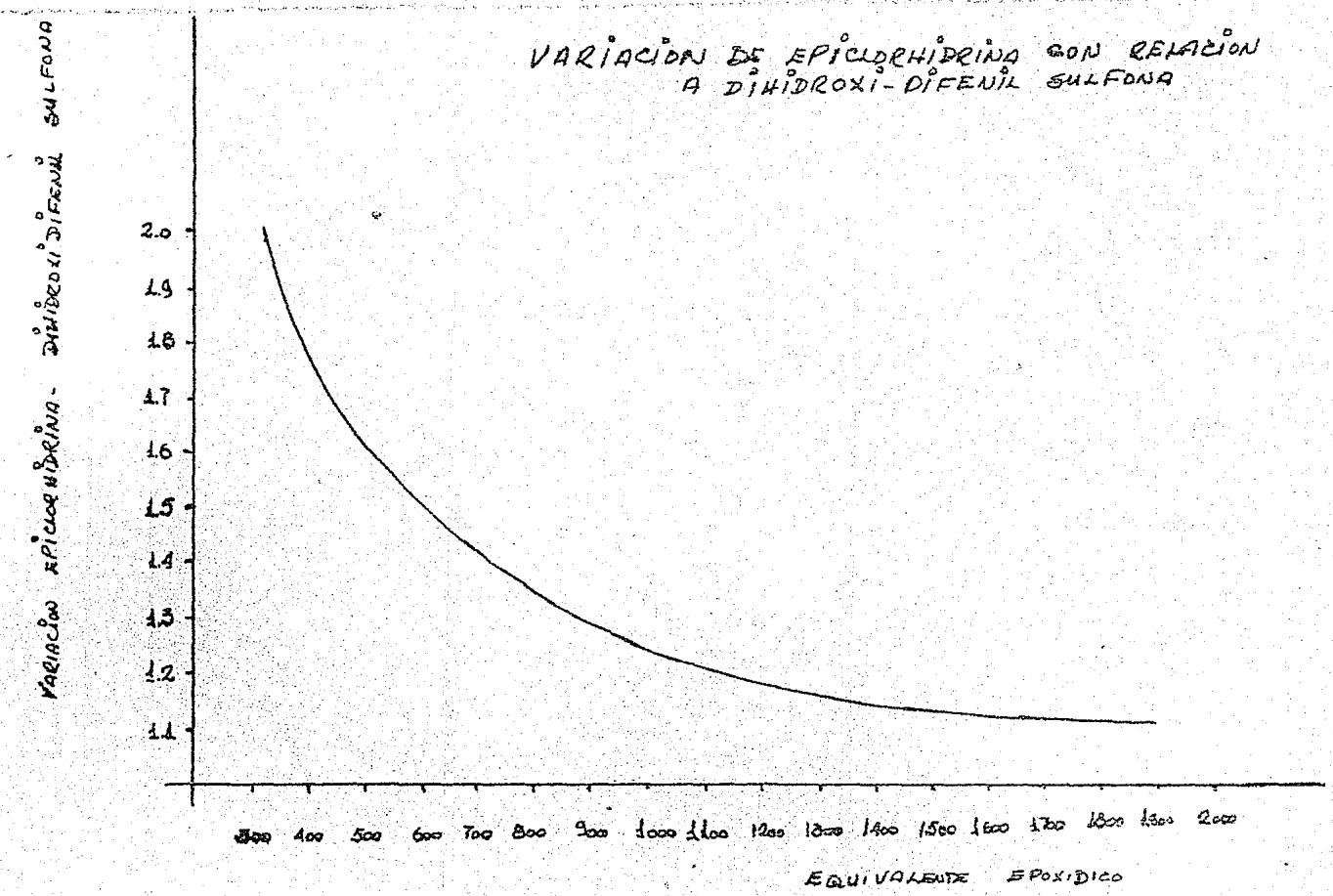
La gráfica número 7 presenta la influencia del hidróxido - de sodio en la obtención de esta clase de resinas. Se puede observar que a medida que el exceso de hidróxido de sodio es mayor, el equivalente epoxídico también lo es, o sea que al aumentar el exceso, la resina se polimeriza más. Por medio de la gráfica se puede notar que cuando la variación de exceso es baja, la viariación del equivalente epoxídico no es muy notable, sin embargo en un punto de la curva ésta se vuelve asintótica, y a variaciones pequeñas de exceso de hidróxido de sodio corresponden variaciones considerables de equivalente epoxídico. Esta experiencia ha demostrado que la mejor cantidad de exceso, se encuentra entre el 25% y 30%.

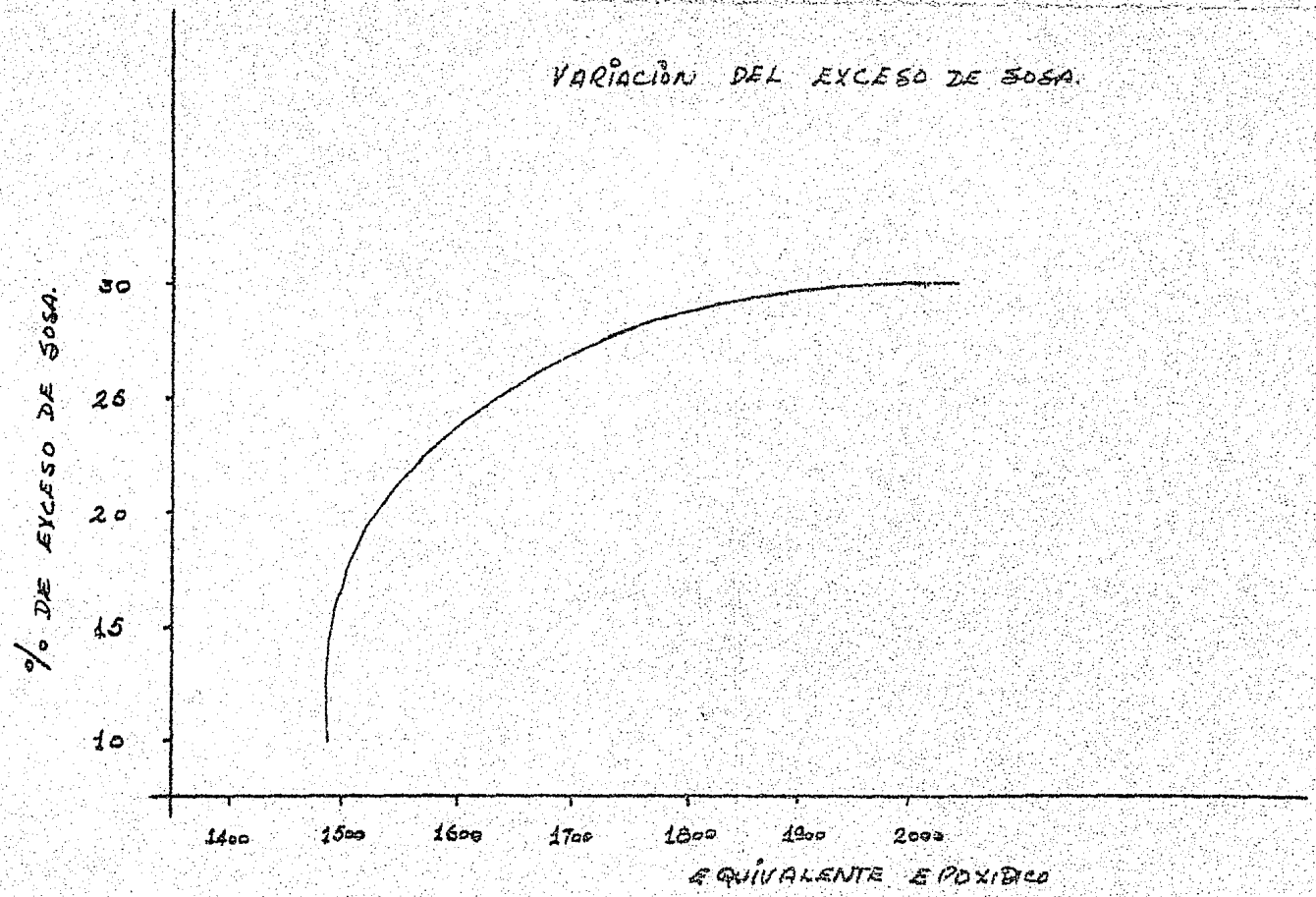
Con los datos anteriores, y teniendo en cuenta las necesidades del proceso, la resina obtenida experimentalmente que presenta mejores propiedades es la que corresponde a la prueba número 3. Para el proceso que se está estudiando es necesario obtener una resina líquida, con grado de polimerización bastante alto. Ahora bién, las resinas con grado de polimerización alto, presentan viscosidades altas; este problema se resolverá agregando a la resina un diluyente que no disminuya ninguna de las propiedades de la resina original. Según los estudios anteriores el mejor diluyente para estas resinas al utilizarse como adhesivos es el Terpox.

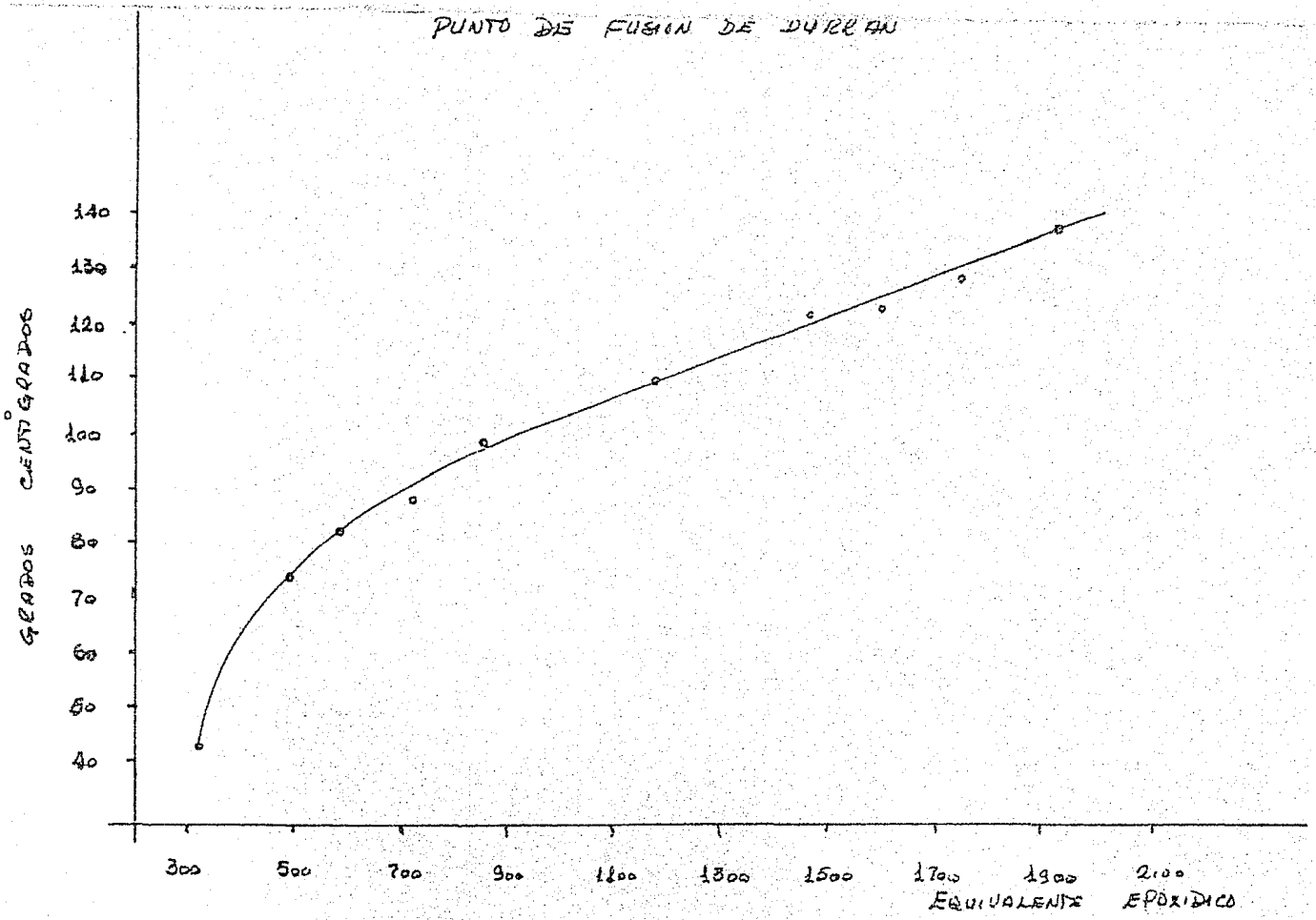
GRAFICA Nº 5

VARIACION DE EPICLORHIDRINA CON RELACION A DIHIDROXI-DIFENIL SULFONA.




VARIACIÓN DE EPICLORHIDRINA CON RELACIÓN A DIHIDROXI-DIFENIL SULFONA
VARIACIÓN EPICLORHIDRINA - DIHIDROXI DIFENIL SULFONA
2.0
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
1900
2000
EQUIVALENTE EPOXIDICO


VARIACIÓN DEL EXCESO DE SOSA.
% DE EXCESO DE SOSA.
30
25
20
15
10
1400
1500
1600
1700
1800
1900
2000
EQUIVALENTE EPOXIDICO


PUNTO DE FUSION DE DURRAN
GRADOS CENTIGRADOS
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
300
500
700
900
1100
1300
1500
1700
1900
2100
EQUIVALENTE EPOXIDICO

CAPITULO III.

EQUIPO.- Las plantas para la obtención de este tipo de resinas, se construyen teniendo como parte principal el reactor y colocando las demás partes, alrededor del mismo.

Reactor.- Debe construirse con sumo cuidado teniendo como principal factor la durabilidad. El mejor material es el acero inoxidable. El reactor debe tenerse siempre limpio, para lo cual las costras que se le forman se deben quitar por calentamiento con una solución de sosa caustica y limpieza mecánica.

El motor y la reductora de velocidad del agitador, deben encontrarse fuera y en la parte superior del reactor. La flecha del agitador debe llegar casi al fondo del reactor en cuyo extremo deberán colocarse las aspas con velocidad tangencial de aproximadamente 200 metros por minuto, para dar al material flujo constante y uniforme, capaz de poder pasar el material rápidamente por la superficie de calentamiento y evitar la sedimentación de materiales pesados. Para evitar dañar las aspas y la flecha del agitador los materiales sólidos deben agregarse a un tamaño aproximado de 3 pulgadas como máximo.

La figura número 10 muestra las principales partes del reactor. (6)

Planta para calentamiento.- Para las necesidades del proceso no es necesario calentar a muy altas temperaturas por lo cual el sistema de calentamiento será el siguiente:

a).- Caldera.- Como no se requieren altas presiones de vapor se usará una caldera de tubos de humo del tipo C-E Nuway que es una caldera de tubos de retorno horizontales de un diámetro aproximado de 3 pulgadas y colocados en mamparas; la cámara varía de 54 pulgadas de diámetro y 12 pies de largo a 108 pulgadas de diámetro y 20 pies de largo. La principal característica es la de permitir que el agua fluya hacia abajo por entre las separaciones de las mamparas. La velocidad máxima de evaporación en este tipo de calderas es de 9 lb/pie^2 horas y la máxima presión es de 250 $lb/pulg^2$. (29)

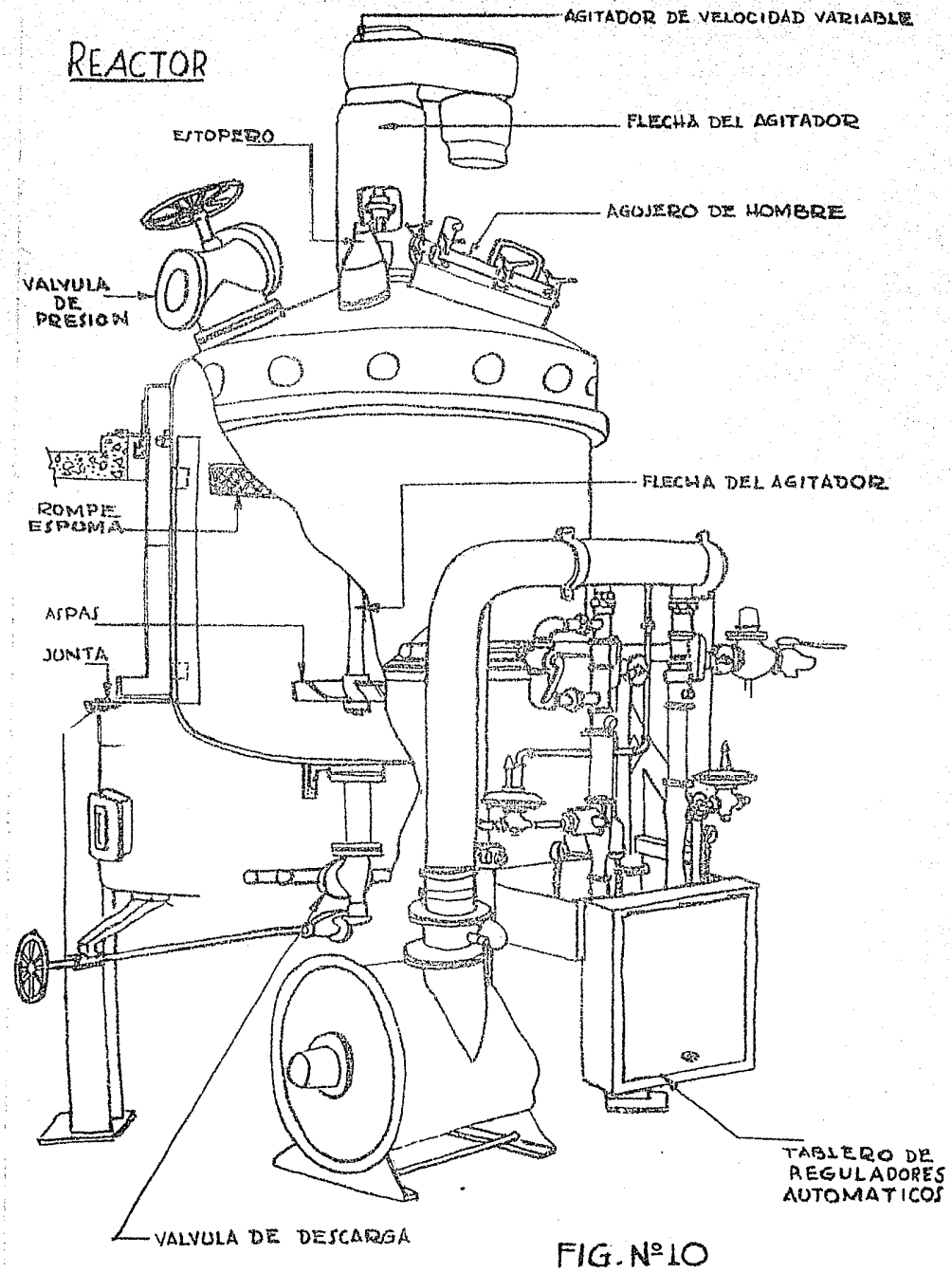

REACTOR
AGITADOR DE VELOCIDAD VARIABLE
FLECHA DEL AGITADOR
ESTOPERO
AGUJERO DE HOMBRE
VALVULA DE PRESION
FLECHA DEL AGITADOR
ROMPE ESPUMA
ASPAS
JUNTA
TABLERO DE REGULADORES AUTOMATICOS
VALVULA DE DESCARGA

FIG. Nº 10

b).- Cambiador de calor.- Para calentar el agua se usará un cambiador que en este proceso será simplemente un mezclador de vapor.

Se tendrá un sistema automático para calentar y enfriar el reactor. Además un sistema de enfriamiento manuel para poder variar las condiciones de operación.

Tanque adelgazador.- Para modificar la viscosidad de la resina se tendrá un tanque adelgazador. Se construirá de acero inoxidable, provisto de una salida en el fondo con una bomba para descargar en tambores y un agitador eficiente para una mezcla uniforme.

Condensador.- El condensador es necesario para recuperar la epiclorhidrina que se evapora en el reactor. Es un condensador sencillo de un paso y varios tubos. A groso modo se puede decir que es necesario 8 litros de agua por cada kilo de resina. (20)

La figura número 11 muestra un diagrama de flujo completo necesario para este proceso.

Cálculo de equipo.- Para hacer el cálculo del equipo se debe conocer el volumen de ventas de la resina. Este volumen actualmente es muy chico por ser un material relativamente nuevo; sin embargo se tienen datos del volumen de adhesivos adquiridos de importación de precio suficientemente alto que permitan la competencia de este material. La gráfica número 9 muestra la tendencia de uso de materiales adhesivos en el mercado nacional.

Como se puede observar el consumo estimado en 1960 fué de 3150 toneladas anuales. De esta cantidad 360 toneladas tienen un precio superior a $15.00 por kilo, que es el tipo de material con el que podrían competir las resinas epoxídicas.

La planta se calculará para una capacidad de 500 toneladas anuales con el objeto de poder suplir la demanda nacional en los siguientes 5 años.

DIAGRAMA DEL FLUJO DE PROCESO.

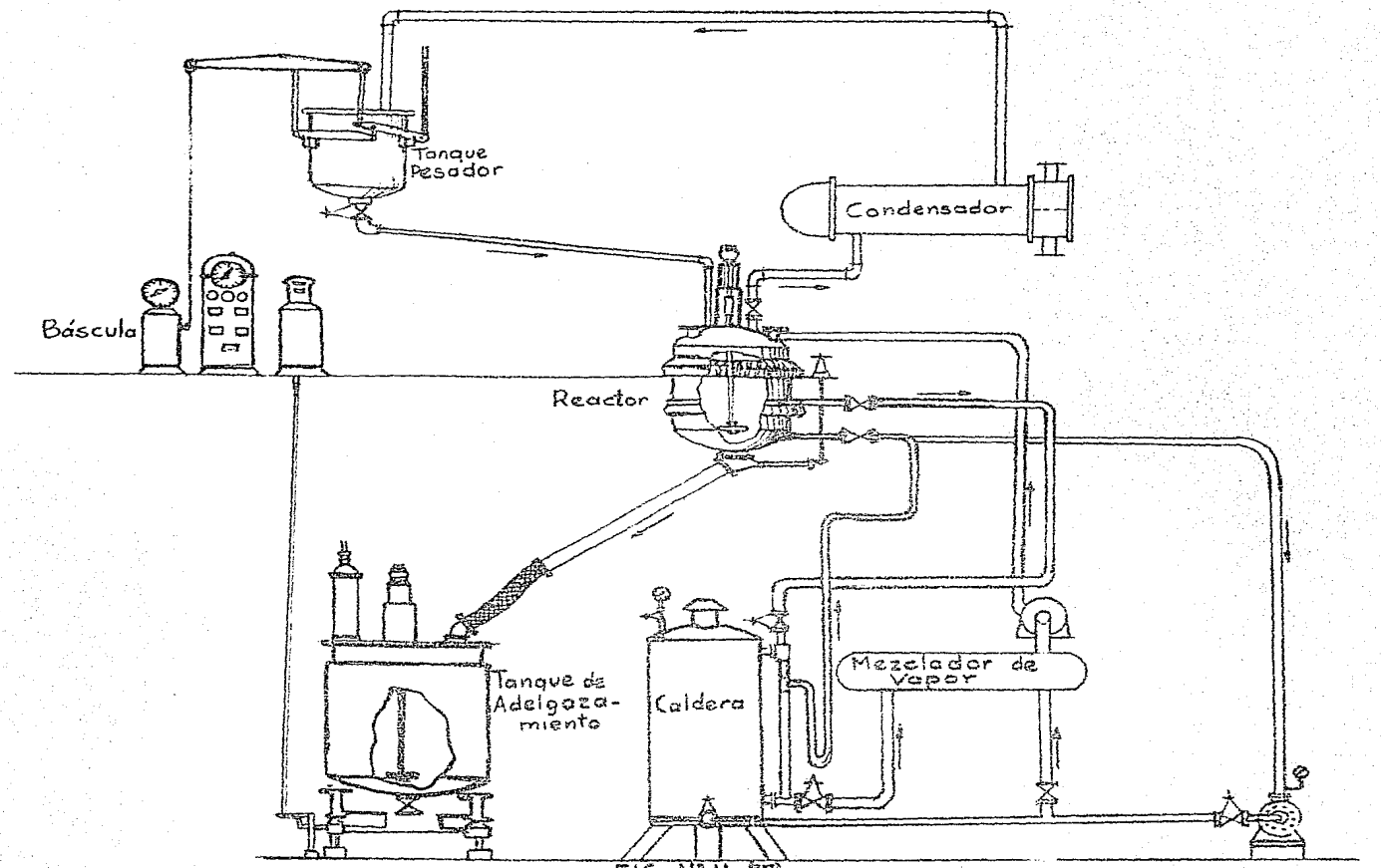
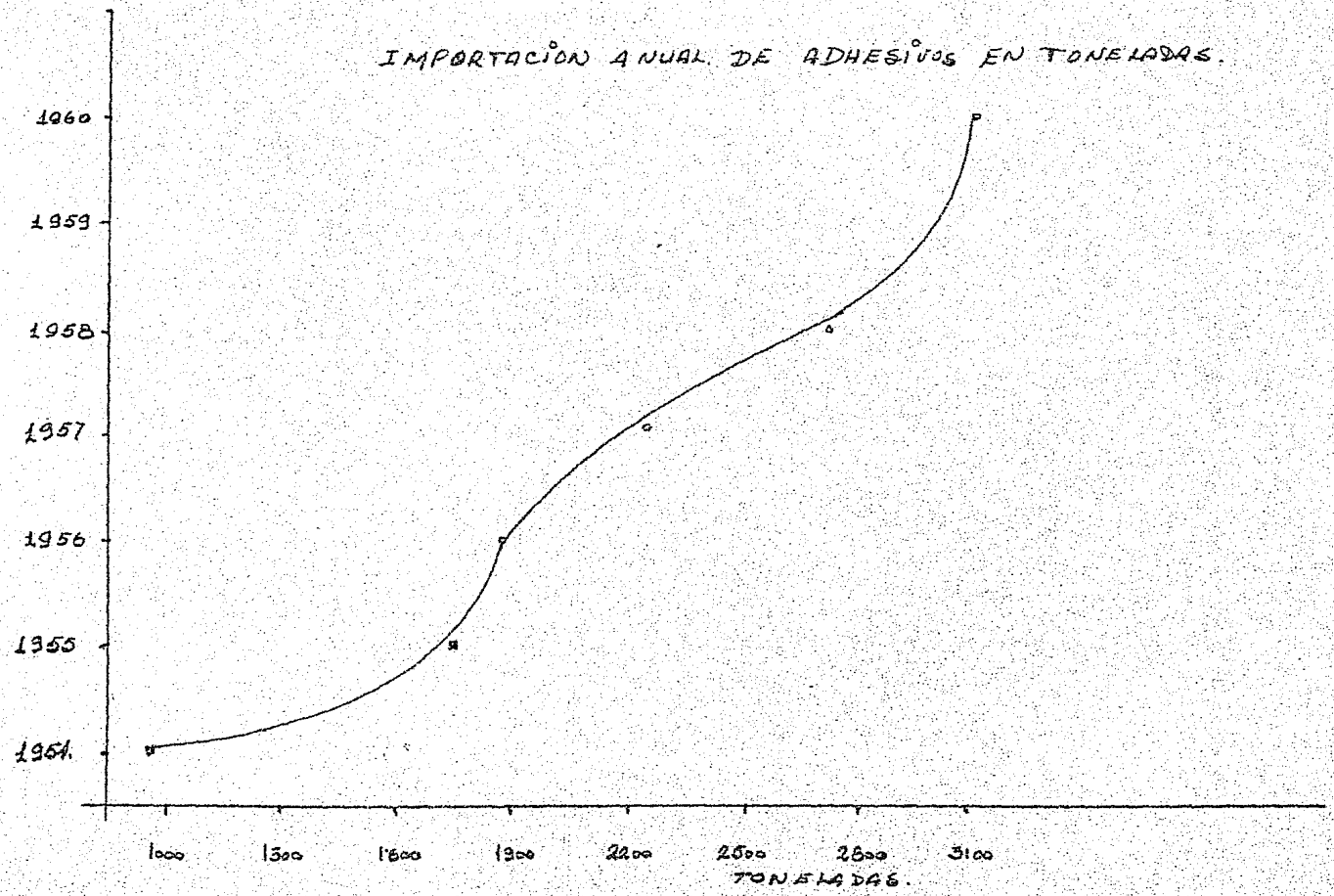


FIG. Nº 11 (39)

GRAFICA Nº 9.


IMPORTACION ANUAL DE ADHESIVOS EN TONELADAS.
1960
1959
1958
1957
1956
1955
1954
1000
1500
1800
1900
2200
2500
2800
3100
TONELADAS.

Balance de material.- Según se vió la planta se diseñará para un volumen de 500 toneladas de producto por año. De estas 500 toneladas un 20% será de copolímero y agente diluyente por lo que el volumen de resina debe ser de 400 toneladas por año.

El tiempo de proceso por lote de material es el siguiente:

Carga del reactor	30 minutos
Calentamiento a 50°C	30 minutos
Calentamiento a 130°C	30 minutos
Proceso a 130°C	60 minutos
Extracción de agua	30 minutos
Lavado	150 minutos
Calentamiento y secado	60 minutos
Descarga	30 minutos
Enfriamiento y limpieza	120 minutos
Tiempo total de Proceso	540 minutos

Se trabajará en un sistema de operación continua 3 turnos por 6 días de la semana.

Horas laborables por semana	144.
Horas laborables por año	7488.
Número de lotes por año a 100% de capacidad	832

Resina obtenida por lote 4000/832 = 480 kg.

Con este dato se hará el balance.

De acuerdo con los datos obtenidos en el laboratorio, la resina con una relación epiclorhidrina-dihidroxi-difenil-sulfona de 2.6, se obtuvo de la siguiente manera:

	MOLES.	GRAMOS.
Dihidroxidifenil-sulfona	3.00	750
Epiclorhidrina	7.80	721
Hidroxido de sodio	10.13	405
Ortosilicato de sodio		80
Total de materias primas		1956

Subproductos obtenidos:

	MOLES.	GRAMOS.
Exceso de hidróxido de sodio = 10.13 - 7.8	2.33	93
Cloruro de sodio =	7.80	450
Agua	7.80	142
Total de subproductos		685

Resina obtenida = 1956 - 685 = 1271 g.

La eficiencia normal de un proceso intermitente de este tipo por lote es de 96%.

Resina real obtenida = 1271 x .96 = 1220 g.

El cálculo de reactivos es como sigue:

Dihidroxi-difenil-sulfona.- Para la obtención de 1220 g. de resina se hicieron reaccionar 750 g. de dihidroxi-difenil-sulfona.

Dihidroxi-difenil-sulfona = $\frac{750}{1220}$ x 480 = 295 kg.

En igual forma se obtienen:

Epiclorhidrina = $\frac{721}{1220}$ x 480 = 285 kg.

Hidróxido de sodio = $\frac{405}{1220}$ x 480 = 159 kg.

Ortosilicato de sodio = $\frac{80}{1220}$ x 480 = 31.5 kg.

Agua para solución de NaOH al 40% = 240 kg.

Cálculo mecánico:

a).- Reactor.- El volumen de los reactivos será el siguiente:

610 kg. de producto orgánico con densidad 1.18
400 kg. de solución de NaOH al 40% con densidad 1.40

Volumen de compuestos orgánicos = $\frac{610}{1.18}$ = 515 l.

Volumen de hidroxido de sodio = $\frac{440}{1.4}$ = 285 l.

Volumen total de reactivos = 800 l.

Suponiendo un 20% para el espacio muerto del reactor el volumen total del reactor será:

$$\frac{800}{1 - 0.2} = 1000 \text{ l.}$$

El reactor será cilíndrico con bases en forma de casquete-

esférico.

El cálculo de las dimensiones del reactor se hará de acuerdo con la fórmula del volumen: (38)

$$V = \frac{\pi}{4} d^2 h + \frac{2\pi}{3}\left[.375\, d^2 h_1 + \frac{h_1^3}{2}\right]$$

En donde:

V = Volumen del reactor
d = Diámetro del reactor
h = Altura lateral del reactor
h_1 = Altura del casquete esférico

Para este tipo de reactores se ha visto que las dimensiones más apropiadas son las que siguen la siguiente relación:

$$h = 1.2\ d$$
$$h_1 = 0.125\ d \qquad (5)$$

Aplicando estas relaciones se tiene

$$1000\ dm^3 = 4.942\ d^3 + 2.09\ (.0469\ d^3 + .00095\ d^3)$$

$$d^3 = 970$$
$$d = 9.9\ dm$$

De donde las dimensiones del reactor serán:

Diámetro del reactor	1.000 m
Altura del reactor	1.200 m
Altura del casquete	0.125 m.

ESPESOR DEL REACTOR.

El espesor de las paredes laterales del reactor se calcularán con la fórmula de Hesse aceptada por el Código API-ASME.

$$t = \frac{PD}{2Se - P} + C$$

En donde:

t = Espesor de Pared del tanque
D = Diámetro interior del reactor
P = Presión máxima en $lb/pulg^2$ manométricas.
S = Esfuerzo a la tensión
C = Eficiencia de Unión
c = Corrección para corrosión.

El reactor se vá a calentar a 293°F lo cual equivale a una

presión de 190 lb/pulg^2.

Espesor de pared:

$$t = \frac{40 \times 190}{2 \times 20000 \times .8 - .190} + .12$$

$$t = .360 \text{ pulg.}$$

Para calcular el espesor de pared del casquete se usa la fórmula:

$$t = \frac{PLW}{2Se} + C$$

En donde:

L = Radio de curvatura
W = Factor función de L

$$t = \frac{190 \times 42 \times 1.42}{2 \times 20000 \times .8} + .12$$

$$t = .475 \text{ pulg.}$$

Los esperores quedarán así:

Espesor de pared lateral 0.92 cm

Espesor de pared del casquete 1.27 cm.

b).- Tanque de adelgazamiento.- El volumen total que se introducirá en el tanque es:

480 kg. de resina con densidad de 1.2
48 kg. de Terpox con densidad de 0.956
Volumen total 451 l.

Suponiendo 30% para el espacio muerto de agitación el volumen total del tanque será:

$$\frac{451}{1 - 0.3} = 650 \text{ l.}$$

El tanque será cilíndrico y su cálculo será de acuerdo con la fórmula:

$$V = \frac{\pi}{4} d^2 h$$

En donde:

V = Volumen del tanque
d = Diámetro del tanque
h = Altura del tanque

Se aplicarán las mismas relaciones que al reactor:

$$V = .942 \, d^3$$

$$650 \text{ dm}^3 = .942 \, d^3$$

$$d = 0.82$$

Las dimensiones del tanque serán:

Diámetro del tanque 0.82 m.
Altura del tanque 1.00

Cálculo térmico.- El cálculo térmico del equipo, comprende la cantidad del calor que debe suministrarse al reactor para - calentar los reactivos, la cantidad de calor que debe suministrarse al cambiador de calor para calentar el agua, el tiempo- de calentamiento de los reactivos y el tiempo de enfriamiento- de la resina. Con estos datos se calcula el consumo de vapor - y agua fría que deberá usarse.

Para efectuar el cálculo térmico se emplea la fórmula de - Fourier: (54)

$$Q/\theta = AU\Delta t$$

Q = Cantidad de calor
θ = Tiempo
A = Area de transmisión
U = Coeficiente de transmisión de calor
Δt = Media logarítmica de temperaturas.

Area de transmisión:

a).- Reactor.- El area de transmisión en el reactor se calcula con la siguiente fórmula:

$$A = \pi\, h(d_2+d_1) + 2\,\pi\, R\left(R-\sqrt{R^2-\frac{d^2}{4}}\right)$$

En donde:

A = Area de transmisión
h = Altura del reactor
d_1 = Diámetro interior del reactor
d_2 = Diámetro exterior del reactor
R = Radio de curvatura de la esfera

$$A = 4.62\ m^2$$

b).- Tanque de adelgazamiento.- El area de la transmisión- del tanque de adelgazamiento se calcula como sigue:

$$A = \pi\, hd + \frac{\pi}{4}\, d^2$$

En donde:

A = Area de transmisión
h = Altura del tanque
d = Diámetro interior del tanque.

$$A = 3.109 \ m^2$$

CANTIDAD DE CALOR:

a).- Reactor.- La cantidad de calor en el reactor se calcula de acuerdo con la ecuación de balance de calor:

$$A = m \ C_p \ (t_2 - t_1)$$

En donde:

m = Masa total de reactivos
C_p = Calor específico de la mezcla
t_2 = Temperatura final de los reactivos.
t_1 = Temperatura inicial de los reactivos.

$$Q = 2230 \times .65 \times (293 - 77)$$

$$Q = 310000 \ BTU$$

b).- Tanque de adelgazamiento.- En igual forma se calcula.

$$Q = 1026 \times .8 \ (293 - 77)$$

$$Q = 182500 \ BTU$$

COEFICIENTE DE TRANSMISION.

a).- Reactor.- Se ha visto que para esta clase de transmisiones de calor U tiene un valor de 20 BTU/hora pie^2°F (37)

b).- Tanque de adelgazamiento.- Debido a la velocidad que hay en estos tanques se ha visto de U tiene un valor de 35 BTU/hora pie^2°F. (37)

Media logarítmica de temperaturas.

a).- Reactor.- En el reactor se van a calentar los reactivos de 77°F a 293°F con vapor que condensa a 377°F (190 lb/pulg^2)

$$\Delta t = \frac{(377-77) - (377-293)}{2.3 \ lg \ \frac{(377-77)}{(377-293)}}$$

$$\Delta t = 170°F.$$

b).- Tanque de adelgazamiento.- En el tanque se enfriará la resina de 284°F a 77°F, con agua a 68°F.

$$\Delta t = \frac{(284-68) - (77-68)}{2.3 \lg \frac{284-68}{77-68}}$$

$$\Delta t = 65°F$$

Tiempo de calentamiento.- Despejando el tiempo de la ecuación de transmisión de calor se conocerá este dato:

$$\theta = \frac{Q}{UA\Delta t}$$

a).- Reactor.- Aplicando la ecuación al reactor se tiene:

$$\theta = \frac{310000}{20 \times 50 \times 170} = 1.82 \text{ horas}$$

b).- Tanque de adelgazamiento.- Aplicando la ecuación al tanque:

$$\theta = \frac{182000}{35 \times 34 \times 65} = 2.35 \text{ hora.}$$

Cálculo del cambiador de calor.- Se necesita tener un flujo de 4000 kg por hora de agua caliente a 130°C para el lavado. Esto se obtuvo experimentalmente para la eliminación de sales inorgánicas en este tipo de resina. El método más eficiente para calentar agua de este tipo es por alimentación directa de vapor en el seno del agua. Industrialmente ésto se hace por medio de un mezclador agua vapor, el que por su diseño especial evita los golpes de ariete que se originan al burbujear directamente vapor en agua.

Agua y Vapor necesarios.- La cantidad de calor que se necesita suministrar al agua:

$$Q_1 = m_1 \times 1 \times 198$$

Cantidad de calor suministrado por el vapor

$$Q_2 = m_2\lambda + m_2 \times 1 \times 109$$

Estos dos calores son iguales de donde:

$$m_1 \times 1 \times 198 = m_2(846+109)$$

$$198m_1 = 955m_2$$

Ahora $m_1 + m_2 = 8800$ lb

$$m_1 = 8800 - m_2$$

$$\therefore \quad 198\,(8800 - m_2) = 955\, m_2$$

$$\therefore \quad m_1 = 6820 \text{ lb}$$

$$\therefore \quad m_2 = 1520 \text{ lb}$$

Masa de vapor = 1520 lb.

Masa de agua = 6820 lb.

Cálculo de la caldera.- Cantidad de calor total que suministrará la caldera:

$$Q = 1520 \times 846$$

$$Q = 1290000 \text{ BTU}$$

De donde los caballos caldera:

$$C.C. = \frac{1290000}{33472}$$

$$C.C. = 38.5$$

Dándole una eficiencia a la caldera de 75%

$$C.C. = 53$$

Cálculo del condensador.- En el condensador se vá a condensar el exceso de epiclorhidrina.

a).- Balance de material.

Exceso de epiclorhidrina.

$$7.8 - 6 = 1.8 \text{ moles.}$$

$$1.8 \times 92.5 = 166 \text{ g.}$$

Exceso por lote:

$$\frac{166}{1220} \times 480 = 65 \text{ kg.}$$

b).- Balance de calor:

Calor que cederá la epiclorhidrina al condensarse:

$$\frac{Q}{\theta} = m \times \lambda$$

$\frac{Q}{\theta}$ = Calor total/hora

m = Masa de epiclorhidrina

λ = Calor latente de la epiclorhidrina

Como el calor latente de la epiclorhidrina no se tiene, se aplicará la regla de Trouton: (8)

$$\text{Calor latente} = \frac{(16 \times P.E^{o}F) + 12000}{P.M.} = \text{BTU/hora}$$

$$\lambda = \frac{(16 \times 241) + 12000}{92.5}$$

$$\lambda = 172 \text{ BTU/hora}$$

Los vapores se desean condensar en 15 minutos

$$Q = 143 \times 172 \times 4$$

$$Q = 98000 \text{ BTU/hora}$$

Media logarítmica de temperaturas

$$LMTD = \frac{(241 - 77) - (241 - 120)}{2.3 \lg \frac{241 - 77}{241 - 120}}$$

$$LMTD = 143^{o}F$$

Suponiendo un coeficiente de transmisión de 100:

$$A = \frac{98000}{100 \times 43}$$

$$A = 23 \text{ pies}^2$$

Suponiendo un condensador de tubos de ½ pulg D.I. y 8 pies de largo de 0.035 pulg. de espesor, se calculará el número de tubos:

$$N_T = \frac{23}{8 \times .1309}$$

$$N_T = 22 \text{ tubos}$$

En la tabla de cambiadores de calor se encuentra como condensador uno cercano de 26 tubos y cámara de 8 pulg. de diámetro.

Con este dato se recalcula el área:

$$A = 26 \times 8 \times .1309$$

$$A = 27 \text{ pies}^2$$

y después el coeficiente correcto:

$$U = \frac{98000}{27 \times 143}$$

$$U = 84 \text{ BTU}$$

El condensador será un cambiador de 1 paso con 26 tubos de

½ pulg. DI., 8 pies de largo y una cámara con un diámetro interior de 8 pulgadas. (20)

CAPITULO IV.

CALCULO ECONOMICO.

Costo de la Planta.- Para efectuar el cálculo de la inversión requerida en el montaje de esta planta se dividirán los costos en dos tipos:

a).- Inversión total en la Planta.

b).- Capital necesario para operación.

Inversión total de la Planta.- La inversión total de la planta se hará sobre la base del costo del equipo. El costo total del equipo se calculará como equipo de manufactura nacional y está originado en la siguiente forma:

1).- Reactor con equipo de agitación y accesorios.....	$ 95,000.00
2).- Tanque de adelgazamiento con equipo de agitación y enfriamiento.....	65,000.00
3).- Mezclador de vapor con equipo para evitar golpes de ariete.....	12,000.00
4).- Equipo de CO_2 y presión.....	2,400.00
5).- Caldera de 55 C.C.....	150,000.00
6).- Condensador de 1 paso.....	12,000.00
7).- Tres equipos de bombas a pruebas de explosión.....	30,000.00
Costo Total del Equipo:.....	$ 366,400.00

Para calcular la inversión total de la planta se procederá de acuerdo con el método de Lang. Según este método la inversión total de la planta se puede estimar de la siguiente manera: (42)

1).- Equipo sin instalar	Pd.
2).- Equipo instalado	1.43Pd.
3).- Tubería de proceso	0.60Pd.
Total del equipo instalado	2.03Pd.

4).- Edificios de proceso, equipo para servicio de proceso e instrumentos de control.....	2.03Pd.
5).- Ingeniería.....	0.35Pd.
6).- Gastos antes de operar.....	0.25Pd.
7).- Contingencias	0.57Pd.
Inversión de la planta = (2.03+2.03+0.35+0.25+0.57)Pd.	5.23Pd.
8).- Costo del terreno.....	0.105 Pd.
Inversión total de la planta = (5.23+0.105)Pd.	5.335Pd.

Inversión total de la planta =
(5.335 x 336,400.00) = $ 1.954,000.00

b).- Capital necesario para operación.- El capital necesario para empezar a trabajar, se estima en valor para 3 meses de producción para lo cual se calculará el costo de materia prima como sigue:

	Kg. por Lote	Precio por Kg.	Costo Total
Dihidroxi-difenil-sulfona	295.0	$ 6.83	$ 2,020.85
Epiclorhidrina	285.0	11.88	3,385.80
Hidróxido de sodio	159.0	1.50	239.00
Ortosilicato de sodio	31.5	1.71	53.87
Terpox	60.0	16.00	960.00
Activador "R" (amstrong Co.)	60.0	104.00	6,240.00
Costo total de materia prima:			$ 14.899.52

Número de lotes en meses = $\frac{832}{4}$ = 208.

Costo de materia prima para 3 meses (14,899.52 x 208) =
$3.100,000.00

Inversión total de la planta:

Inversión total en la planta	$ 1.954,000.00
Costo de materia prima para 3 meses	3.100,000.00
Inversión total:	$ 5.054,000.00

Los costos de operación de la planta se pueden dividir en dos clases:

a).- Costo variables.

b).- Costo Fijos.

a).- Costos variables por año:

Materia prima	$ 12.400,000.00
Labor directa de operación	86,870.00
Mantenimiento (4% de 5.23 Pd.)	68,650.00
Servicio de proceso	25,000.00
Laboratorio	30,000.00
Envase y almacenaje	65,000.00
T O T A L :	$ 12.675,520.00

b).- Costo fijos por año:

Depreciación (10 años)	$ 195,400.00
Dirección de planta	276,000.00
Gastos generales	380,000.00
Gastps de Venta	380,000.00
T O T A L :	$ 1.231,400.00

GASTOS ANUALES:

Costos variables	$ 12.675,520.00
Costo fijos	1.231,400.00
T O T A L :	$ 13.906,920.00

CONCLUSIONES.

En México un negocio productivo es aquel que produce de 15% a 20% de utilidades netas sobre la inversión total de la planta. Esta utilidad neta representa en condiciones desfavorables el 60% de la utilidad bruta. Como gasto adicional no calculado se tiene el pago de impuesto que es el de 3 al millar sobre precio de venta.

De acuerdo con estos datos, para una producción del 100% el precio total de venta de la producción anual se calculará como sigue:

GASTOS ANUALES	$ 13.906,920.00
UTILIDAD BRUTA $\frac{5.054,000.00 \times .2 \times 100}{60}$ =	1.609,000.00
Precio de venta sin impuesto	$ 15.515,920.00
Precio de venta $\frac{15.515,920.00 \times 1000}{997}$	$ 15.562,920.00
Precio de venta por Kg $\frac{15,562,920.00}{500,000}$	$ 31.00
UTILIDAD ANUAL:	$ 1.656,000.00

Se había visto que el volumen adquisitivo del posible mercado de este tipo de material era de 360 toneladas anuales. Como en un principio no se alcanzará este volumen, se hará un cálculo suponiendo un volumen de ventas anuales de 120 toneladas:

Costos variables $\frac{12.675,520.00 \times 120}{500}$	$ 3.050,000.00
Gastos fijos	1.231,000.00
GASTOS ANUALES	$ 4.281,000.00
Utilidad bruta	$ 1.609,000.00
Gastos Anuales	4.281,000.00
Precio de venta sin impuesto	$ 5.890,000.00
Precio de venta $\frac{5.890,000.00 \times 1000}{997}$	$ 5.907,000.00
Precio de venta por Kg. $\frac{5.907,000.00}{120,000}$	$ 49.00

RESUMEN.

Una vez efectuados los cálculos anteriores puede verse que con una inversión inicial de $5.054,000.00 puede instalarse una planta para la elaboración de adhesivos de alta calidad. Esta inversión se amortizará en un lapso de 10 años, durante los cuales arrojará utilidades brutas de $1.609,000.00 anuales.

El precio del producto terminado resulta de $ 31.00 por Kg. a partir del momento en que la planta trabaje a plena capacidad (puede muy bien suponerse que en un principio el coeficiente de utilización de la planta no será 100% sino un 30%; en estas condiciones el precio de venta del producto oscilaría por $49.00.- Resulta lógico esperar que la planta funcione a su máxima capacidad en un lapso de 5 años).

El precio de venta promedio de los adhesivos similares existentes actualmente en el mercado nacional es aproximadamente $23.00.

A simple vista no aparece la idea como muy costeable teniendo en cuenta la diferencia en el precio. Sin embargo es necesario considerar que el producto que se desea elaborar en esta planta, ofrece una serie de ventajas que llevan su calidad netamente por encima de los productos del consumo común en México.- Prueba de ello la tenemos en el consumo de este tipo de productos importados son como promedio $100.00 por Kg. Aparece por lo tanto una diferencia muy notable esta vez en favor de la instalación de la planta en la república Mexicana.

A través de los estudios efectuados en esta tesis, resalta la superioridad del nuevo producto con respecto a los utilizados comunmente en México.

Sin intentar hacer una lista de ellos puede decirse en pocas palabras que las resinas obtenidas en esta planta ofrecen un campo mucho más universal por lo que respecta a su empleo, ya que mientras los adhesivos corrientes deben elegirse de acuerdo con la naturaleza de los materiales utilizados, la nueva resina podrá aplicarse prácticamente sobre cualquier material,

siendo además, susceptible de soldarlos.

Por otra parte el proceso de elaboración, es decir la necesidad del equipo y condiciones adecuadas, no entraña ningún problema, puesto que tanto la maquinaria propiamente dicha como las técnicas especiales del nuevo producto existen ya en México, aunque quizá utilizadas en diferentes procesos.

Además en cuanto a la aplicación del nuevo adhesivo, puede considerarse que no existe ninguna diferencia con las aplicaciones ampliamente empleadas hasta la fecha.

Estas son algunas de las principales razones que justifican la instalación de una planta en México para la elaboración de adhesivos de alta calidad.

El aspecto financiero muestra que el valor de la inversión se recuperará en 10 años, y ofrece a la vez la posibilidad de obtener utilidades anuales del orden de 15% ó 20% que garantiza una buena oportunidad de inversión.

El aspecto técnico ofrece quizá, aún más perspectivas, dada la necesidad cada vez mayor en México de productos de mayor calidad, para poder llegar en un momento dado a la supresión de importaciones caras de tipo técnico.

BIBLIOGRAFIA.

(1) ANDERSEN H.C. — A METHOD FOR DETERMINING THE EPOXY CONTENT OF CURED AND UN CURED RESINS. O.T.S. U.S.A. COMMERCE. DEPARTAMENT.-- MARYLAND. PB 151128. (1958)

(2) ANDERSEN H.C. — EFFECT OF AMINE CURED EPOXY RESINS ON STABILITY OF TRINITROTULUENE.SPE. JOURNAL. STAMFORD CONN. 16,1241.(1960)

(3) ARMSTRONG PRODUCTS CO. — EPOXY RESINS ADHESIVE. TECHNICAL BULLETIN WARSAW IND. FEBRERO (1960).

(4) BELANGUER W. J. — CLORINE CONTENT OF EPOXY RESINS. MODERN PLASTIC EXECUTIVE. NEW YORK. 37, 154. NOVIEMBRE (1960).

(5) BIXLER CE. — INTEGRAL BRUSH ASSEMBLY. U.S.A. PATENT No. 2,512.997 JUNIO (1950).

(6) BRIGTHON PROCCESING AND EQUIPMENT CORP. — ALKYD RESINS STORY. PROCESING AND EQUIPMENT BRIGTHON CO. CINCINNATI OHIO. (1959).

(7) BORDEN COMPANY. — EPIHEN ER-823. BORDEN COMPANY. CHEMICAL DIVISION. NEW YORK. TECHNICAL BULLETIN ER-1. ENERO (1954).

(8) BENN J. L. — ROOM TEMPERATURE BONDING. RUBBER AND ASBESTOS CORP. BLOOMFIELD N.J. TECHNICAL BULLETIN. (1957)

(9) CIBA SOCIETE ANONYME — ARALDIT PARA LAMINADOS. CIBA SOCIETE ANONYME BASILEA SUIZA. (1955).

(10) D'ALELIO G.I. — FUNDAMENTAL PRINCIPLES OF POLYMERIZATION. JOHN WILEY SONS. NEW YORK 15-25 (1952).

(11) DICKERSON J.G. — MODERN PLASTICS ENCYCLOPEDIA. MODERN PLASTICS EXECUTIVE. NEW YORK. 220-227 (1961)

(12) FINA P.E. — NEW EPOXY COMPOUNDS. SPE. JOURNAL STAMFORD CONN. 16, 722. (1960).

(13) FURANE PLASTICS INC. — CONTROLLED ELECTRICAL INSULATION.FURANE PLASTICS. LOS ANGELES CAL. EP-56-48. MOD. 1 (1960).

(14) GOULD B. — TOPS IN INDUSTRIAL ADHESIVES. MODERN PLASTICS EXECUTIVE. NEW YORK. 36, 110 NOVIEMBRE (1960).

(15) GREENLEE S.O. — POLYEPOXIDE COMPOSITIONS. U.S.A. PATENT No. 2,592,560. ABRIL (1952).

(16) GREENLEE S.O. — MANUFACTURE OF EPOXIDE RESINS. U.S.A. PATENT No.2,694,694. NOVIEMBRE (1954)

(17) GREENLEE S.O. — AMINE EPOXIDE COMPOSITIONS. U.S.A. PATENT No. 2,589,245. MARZO (1952).

(18) HEYDEN NEWPORT CHEMICAL CORP. — NEW PRODUCT BULLETIN. (TERPOX) HEYDEN - NEWPORT CO. NEW YORK. NOVIEMBRE (1960)

(19) KARRER P. — TRATADO DE QUIMICA ORGANICA. MANUEL MARIN. BARCELONA ((7) 354), 136-38. (1943)

(20) KERN D.Q. — PROCESS HEAT TRANSFER. McGRAW HILL BOOK CO. NEW YORK. ((8) 149-52), 267 - 70. (1950).

(21) LEE H. — INFRARED ANALYSIS AND EPOXY FORMULATION. PLASTICS TECHNOLOGY. NEW YORK. 7, 50 FEBRERO (1961).

(22-28) LEE H. AND NEVILLE K. — EPOXY RESINS AND APLICATIONS AND TECHNOLOGY. McGRAW HILL BOOK CO.. NEW YORK ((22.) 8-17) ((23) 36-39)- ((24) 41-44) ((25) 65-70) ((26)102) ((27) 150-52) ((28) 224). (1957).

(29) LORENZI O. — COMBUSTION ENGINEERING. COMBUSTION ENGINEERING INC. NEW YORK. 1, 15, 13 (1955).

(30) LEE M. AND HODGES R.D. — HEAT RESISTANT EN-CAPSULATION RESIN. PLASTIC TECHNOLOGY. NEW YORK. 6, 43. ABRIL (1960).

(31) MATHESON COLEMAN BELL. — RE-Q-51-JAR. MATHESON CO. INC. CINCINNATI. FEBRERO (1961).

(32) MIALL S. — DICCIONARIO DE QUIMICA. EDITORIAL -- ATLANTE. MEXICO D.F. (1953).

(33) MENARD R.O. — EPOXY RESINS LAMINATED WITH HIGH THERMAL RESISTENCE SPE. JOURNAL. STAMFORD CONN. 16, 277 (1960)

(34) MIDDLENTON K. — ADHESIVES AND SEALERS. SPE. JOURNAL - STAMFORD CONN.- 16, 644. (1960).

(35) NARMCO MATERIALS DIVISION. — ADHESIVES PLUS. NARMCO INDUSTRIES INC. COSTA MESA CALIF. 3 No.3 (1960)

(36) PARTINGTON J.R. — GENERAL AND INORGANIC CHEMESTRY. McMILLAN Co. LONDRES 301-303. 502- 505. (1961)

(37-38) PERRY J.H. — CHEMICAL ENGINEERS HANDBOOK. McGRAW HILL BOOK. NEW YORK. ((37) 58) ((38) 1221-22), 1254-61. (1950).

(39) PSCHORR F.E. MODERN PLASTIC ENCYCLOPEDIA.MODERN PLASTICS EXECUTIVE. NEW YORK. 88 (1960).

(40) RINGWOOD A.F. EPOXY RESINS FOR EN-CAPSULATION OF ELECTRONIC COMPONENTS. SPE. JOURNAL. STAMFORD CONN. 16, 94 (1960).

(41) RIZZO J.J. OLEFIN AND TERPENE EPOXIES. MODERN PLASTICS EXECUTIVE. NEW YORK. 37, 137. MARZO (1960).

(42) SCHWEYWER H.E. PROCESS ENGINEERING ECONOMICS. McGRAW - HILL BOOK Co. NEW YORK. 64 (1955).

(43) SKEIST I. EPOXY RESINS. REINHOLD PUBLISHING CO. - NEW YORK. ((23) 3) , 1-76, 180-195. (1959).

(44) SIMONDS H. R. SOURCE BOOK OF NEW PLASTICS. REINHOLD - PUBLISHING Co. NEW YORK. 275-300. (1959)

(45) SCHAC W. A MANUAL OF PLASTICS AND RESINS CHEMICAL PUBLISHING Co. NEW YORK. 13,14,169. (1950).

(46) SHELL CHEMICAL CORP. EPON 815.LOW VISCOSITY RESINS. SHELL CHEMICAL Co. NEW YORK. TECHNICAL BULLETIN SC-55-73 (1955).

(47) SHELL CHEMICAL CORP. EPON RESINS FOR LAMINATING. SHELL CHEMICAL Co. NEW YORK. TECHNICAL BULLETIN SC- 55-73 (1956).

(48) STIAVALA S. HIGH POLYMER SERIES. REINHOLD PUBLISHING Co. NEW YORK 9, CAP. IX. (1957)

(49) STIAVALA S. AND RESNICK A. SYNTHESIS OF HIGH IMPACT STRENGTH ADHESIVES FROM EPOXY RESINS. O.T.S. U.S.A. COMMERCE DEPARTAMENT PB 151128.(1958)

(50) SIMONS J. K. EPICLORHYDRIN SULFONAMIDE RESISNS. U.S.A. PATENT No. 2.643.244. Junio (1953)

(51) SHOKAL E.C. NITROGEN CONTAINING POLYETHERS AND PROCESS FOR CURING GLYCYDYL POLYETHERS TO RESINUOS PRODUCTS. U.S.A. PATENT No. 2.643,239. ABRIL (1960).

(52) SHOKAL E.C. FLUID COMPOSITIONS CONTAINING GLYCYDYL POLYETHERS U.S.A. PATENT No. 2.548.447. ABRIL (1951).

(53) TRIAGAUX G.A. NEW EPOXIES FOR PLASTICS AND COATINGS. MODERN PLASTIC EXECUTIVE. NEW YORK. 37, 147. SEPTIEMBRE (1960) .

WALKER W. PRINCIPLES OF CHEMICAL ENGINEERING. McGRAW HILL BOOK Co. NEW YORK. ((28) 100), 8-11, 100-137. (1937).

WASSERMAN D. GLICYDYL ETHERS OF CONDENSATION PRODUCTS OF CERTAIN AROMATIC HIDROXYL - COMPOUNDS. U.S.A. PATENT No. 2,665.266. ENERO (1952).

YOST W.T. EPOXY MOLDING COMPOUNDS. SPE. JOURNAL STAMFORD CONN. 16, 94 (1960).