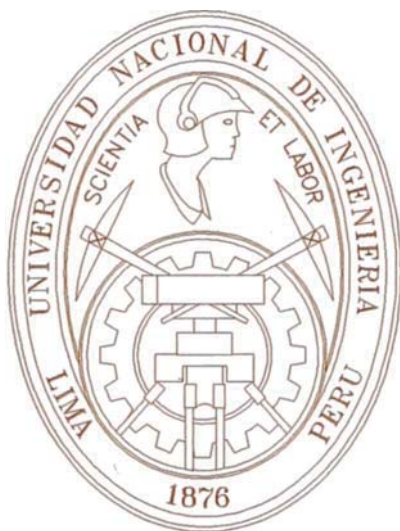


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



“ESTUDIO DE LA QUÍMICA DE LOS POLIURETANOS”

**INFORME DE SUFICIENCIA
PARA OPTAR EL TÍTULO DE PROFESIONAL DE**

LICENCIADO EN QUÍMICA

CARMEN LUISA PEREZ SAN MIGUEL

Asesor: OTILIA ACHA DE LA CRUZ

LIMA-PERU

2002

SUMMARY

The Formless present of Sufficiency constitutes the bibliographical study of the chemistry of the poliurethanes, it includes: the formulation and matters cousins employees in the poliurethanes production, reaction mechanisms among the main components (disocianate and poliol), obtaining roads, types of poliurethanes methods of production, technical of available characterization for the analysis of the diverse properties for the analysis of the diverse properties that exhibit the poliurethanes to establish a relationship with its structure. It is also presented the main technologies of having processed of the poliurethanes, as well as some fields of application of products poliurethanices. It is also given to know the position of the poliurethanes in the world market, to know the importance, of these materials in the man's life. Finally the application of the Infrared Espectroscopy is developed of having Transformed of Fourier for the identificati.on of lineal poliurethanes, concretely polyester and polieter segmented urethanes.

DEDICATORIA

A MIS SERES QUERIDOS: Mis padres quienes se sacrificaron por dejarme la mejor herencia, a mi esposo quien comparte conmigo las penurias y alegrías que se presentan en el transcurrir del tiempo, y a mis hijas que son lo mas maravilloso que la vida me ofrece.

CONTENIDO

TÍTULO	i
DEDICATORIA	ii
CONTENIDO	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE ABREVIATURAS	viii
RESUMEN	ix
INTRODUCCIÓN	1
I. LOS POLIURETANOS	4
1. FORMULACIÓN Y MATERIAS PRIMAS	4
1.1 ISOCIANATOS	5
1.2 POLIOLES	26
1.3 EXTENDEDORES/ENTRECRUZANTES	31
1.4 ADITIVOS	34
II. SISTEMAS Y MECANISMOS DE OBTENCIÓN DE POLIURETANOS	39
2.1 MECANISMOS DE OBTENCIÓN DE POLIURETANOS BÁSICOS	40
2.2 POLIURETANOS SEGMENTADOS	46
2.3 TIPOS DE POLIURETANOS	50
2.4 MÉTODOS DE FABRICACIÓN	53
2.5 RELACIÓN ENTRE ESTRUCTURA Y PROPIEDADES	56

2.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	59
III.	TECNOLOGÍAS DE PROCESADO DEL POLIURETANO	69
3.1	PROCESO DE MOLDEO POR INYECCIÓN REACTIVO (RIM)	71
3.1	PRODUCCIÓN DE ESPUMAS DE BLOQUE	76
3.3	APLICACIONES	84
IV.	POLIURETANOS Y MEDIO AMBIENTE	90
4.1	PRINCIPALES PROCESOS DE RECICLAJE	91
4.2	POSICIÓN DE LOS POLIURETANOS EN EL MERCADO MUNDIAL	95
V.	GENERALIDADES SOBRE EL COMERCIO EXTERIOR	99
5.1	COMUNIDAD ANDINA	99
5.2	SUPERINTENDENCIA NACIONAL DE ADUANAS DEL PERÚ	102
5.3	ACUERDOS NACIONALES E INTERNACIONALES	103
5.4	APLICACIÓN DEL VALOR EN ADUANAS SEGÚN EL ACUERDO OMC	104
5.5	ARANCEL DE ADUANAS	106
5.6	EVOLUCIÓN DE LAS IMPORTACIONES DEL 2001	117
5.7	DEFINICIONES	118
VI.	APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER PARA LA IDENTIFICACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE POLIURETANOS	119
6.1	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)	119
6.2	APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER A LOS POLIURETANOS	128
6.3	PARTE EXPERIMENTAL	129
6.4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	132
VI.	CONCLUSIONES	153

VII. BIBLIOGRAFÍA	155
VIII. ANEXOS	159
ANEXO 1	159
ANEXO 2	160
ANEXO 3	161
ANEXO 4	164
ANEXO 5	165
ANEXO 6	166
ANEXO 7	167
ANEXO 8	168
ANEXO 9	169
ANEXO 10	170
ANEXO 11	171
ANEXO 12	172
ANEXO 13	173
ANEXO 14	174

INDICE DE FIGURAS

FIGURA N° 1.

Estructura de los Principales Diisocianatos Comerciales 15

FIGURA N° 2

Proceso de Fabricación del TDI 17

FIGURA N° 3

Estructura de los Tipos de Polioles 27

FIGURA N° 4

Extendedores de Cadena 32

FIGURA N° 5

Estructura del Surfactante de Silicona 37

FIGURA N° 6

Estructura de un Poliuretano Segmentado 49

FIGURA N° 7

Tintas de Poliuretanos 52

FIGURA N° 8

Esquema de Relación de las Propiedades con la estructura de los Poliuretanos 58

Figura N° 9	
Curva Típica de propiedades Dinámicas de un Poliuretano Segmentado	63
Figura N° 10	
Espectro SAXD durante el calentamiento de un poliuretano segmentado y Espectro Dinámomecánico	65
FIGURA N° 11	
Curvas de Tracción de tres Poliuretanos Segmentados	67
FIGURA N° 12	
Proceso Prepolímero	70
FIGURA N° 13	
Diagrama de una Máquina de Espumación de Bloqueo Continuo	85
FIGURA N° 14	
Demanda Mundial de PU en el 2002	98
FIGURA N° 15	
Consumo Mundial de los PU por segmento en el 2002-09-19	98
FIGURA N° 16	
Ampliación de los Espectros infrarrojos en la zona de vibración de tensión del N-H para TT6.47 y HT6.46	144
FIGURA N° 17	
Espectros Infrarrojos (3100-2800 cm^{-1} para los poliuretanos TT6.47 y TC1.31)	145
FIGURA N° 18	
Espectro Infrarrojo (1800-1650 cm^{-1}) de TT2.22 y TDIBD	146

FIGURA N° 19

Espectro Infrarrojo ($1800-1650\text{ cm}^{-1}$) para el poliuretano
cristalino HT6.46 147

FIGURA N° 20

Espectro IR ($1650-1550\text{ cm}^{-1}$) para los Poliuretanos MDIBD y
TDIBD 148

FIGURA N° 21

Espectros IR para TDIBD, TT6.47 y TC1.31 149

FIGURA N° 22

Espectros Infrarrojos ($900-400\text{ cm}^{-1}$) para las poliuretanos
TC1.31, MC1.38 150

FIGURA N° 23

ESPECTRO FTIR DEL ELASTOMOL B 151

FIGURA N° 24

ESPECTRO FTIR DEL ELASTAMOL A 152

INDICE DE ABREVIATURAS

DABCO	: Diaminobiciclooctano
DEDTA	: Dietil toluendiamina
DNT	: Dinitrotolueno
HCFC's	: Compuestos organofluoroclorados
HDI	: Hexametileno Diisocianato
H ₁₂ MDI	: 4,4 Diisocianato de dicitclohexilmetano
IPDI	: Isoforona Diisocianato
MBOCA	: 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano
MDI	: Diisocianato del difenilmetano
NDI	: Naftaleno 1,5 Diisocianato
PE	: Polietileno
PP	: Polipropileno
PU	: Poliuretano
PUR	: Poliuretano Rígido
PU's	: Poliuretanos
TDI	: 2,4 Tolueno Diisocianato
RIM	: Reactive Injection Moulding

RESUMEN

El presente Informe de Suficiencia constituye el estudio bibliográfico de la química de los poliuretanos, incluye: la formulación y materias primas empleadas en la fabricación de poliuretanos, mecanismos de reacción entre los componentes principales (diisocianato y poliol), vías de obtención, tipos de poliuretanos, métodos de fabricación, técnicas de caracterización disponibles para el análisis de las diversas propiedades que exhiben los poliuretanos para establecer una relación con su estructura. También se presenta las principales tecnologías de procesado de los poliuretanos, así como algunos campos de aplicación de productos poliuretánicos. Además se da a conocer la posición de los poliuretanos en el mercado mundial, para conocer la importancia, de estos materiales en la vida del hombre. Finalmente se desarrolla la aplicación de la Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier para la identificación de poliuretanos lineales, concretamente poliéster y poliéter uretanos segmentados.

INTRODUCCIÓN

El poliuretano es un material plástico, resultante de la combinación de dos componentes llamados genéricamente poliálcool e isocianato; debido a las múltiples formas en que pueden sintetizarse y a la extensa gama de propiedades resultantes, se ha introducido en los campos más diversos obteniendo una gama de productos, los cuales forman parte imprescindible en la vida del hombre: en los automóviles (volantes, asientos, salpicaderos, etc.), suelas de calzado, muebles, en ingeniería médica y aeroespacial, en la construcción e industria del frío y en muchos otros sectores⁽¹⁻³⁾.

Los poliuretanos (PU) fueron sintetizados por primera vez por O. Bayer en I.G. Farben (Alemania, 1937). Su investigación y desarrollo, como muchos de los materiales poliméricos que hoy conocemos, tuvo un importante crecimiento a partir de la segunda guerra mundial ^(1,2)

Bayer presentó en 1947 dos formulaciones poliuretánicas: IGAMID para plásticos y PERLON para fibras sintéticas. En 1955 se desarrollaron recubrimientos elastoméricos (Bayer/Monsanto) y en la década de 1960 se difundieron espumas poliuretánicas flexibles. Los Poliuretanos rígidos para moldeo por inyección surgieron en 1980 y una variedad de formulaciones y aplicaciones han seguido apareciendo hasta hoy día ⁽¹⁻³⁾

Dependiendo de la funcionalidad, naturaleza química y peso molecular de los reactivos, es posible obtener poliuretanos lineales o ramificados, con un amplio intervalo de propiedades que van desde materiales blandos con características elastoméricas hasta materiales rígidos aptos para aplicaciones estructurales ⁽¹⁾

El presente Informe de Suficiencia tiene como objeto realizar el estudio bibliográfico de la química de los poliuretanos, para saber como se obtienen estos productos, que diferencias existe entre los diversos tipos de poliuretanos, que métodos son empleados en el ámbito industrial, que técnicas se utilizan para caracterizar y determinar las propiedades. Que tecnologías existen para el procesado de los poliuretanos,

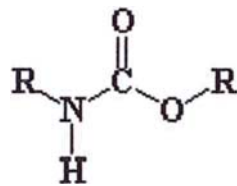
cuales son sus aplicaciones, como es el desarrollo de estos productos en el ámbito mundial.

Finalmente se desarrolla la aplicación de la Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier para la identificación espectroscópica de recubrimientos poliuretánicos, concretamente poliuretanos lineales (poliéster y poliéter uretanos segmentados) y de las materias primas poliol y prepolímero. Donde los espectros infrarrojos de los poliuretanos nos permitirán la asignación de las bandas infrarrojas características de los diferentes bloques constituyentes de los componentes de partida. Estas asignaciones serán de gran utilidad a la hora de dilucidar la compleja estructura de poliuretanos comerciales.

I. LOS POLIURETANOS

1. FORMULACIÓN Y MATERIAS PRIMAS

El nombre "poliuretano" se refiere a una extensa familia de polímeros que poseen como elemento estructural característico el grupo uretano⁽¹⁾.



Grupo uretano

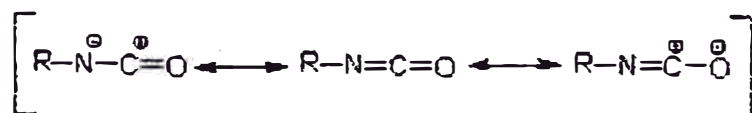
Químicamente los Poliuretanos se producen por la reacción de poliadición de un isocianato (di o polifuncional) con un compuesto polihidroxilado^(3,4). También presenta otros reactantes como: agentes de cura o extendedores de cadena, conteniendo dos o más grupos reactivos; catalizadores; agentes de expansión; surfactantes; cargas; etc.^(3,4). En el diagrama N°1 se muestra la síntesis detallada de los poliuretanos desde las materias primas(Anexo 1).

La naturaleza química así como la funcionalidad de los reactantes son elegidas de acuerdo con las propiedades deseadas del producto final. Esta flexibilidad hace posible la obtención de materiales con propiedades físicas y químicas diferentes, además permite que los PU's ocupen una posición importante en el mercado mundial de polímeros sintéticos de alta eficiencia⁽⁴⁾.

La reacción del poliol con el diisocianato forma el componente flexible (segmentos blandos); mientras que la reacción del diisocianato con dioles de cadenas cortas conduce al componente que tiende a cristalizar (segmentos duros)⁽³⁾.

1.1 ISOCIANATOS

La estructura electrónica del grupo isocianato indica que son posibles las siguientes estructuras de resonancia:



En la estructura del isocianato, la densidad electrónica es pequeña en el átomo de carbono, intermedia en el nitrógeno y mayor en el oxígeno; ésta variación se debe a la diferencia

de electronegatividades, permitiendo que la mayoría de las reacciones de los isocianatos ocurra a través del enlace $C=N^{(4)}$.

Las reacciones ocurren cuando un centro nucleofílico que contiene un átomo de hidrógeno activo ataca al carbono electrofílico del NCO y el átomo de hidrógeno activo se agrega al nitrógeno. Los grupos aceptores de electrones, ligados al grupo NCO, aumentan su reactividad y grupos donadores reducen su reactividad. Por consiguiente, los isocianatos aromáticos son más reactivos que los alifáticos. Los impedimentos estéricos tanto en el grupo isocianato, como en el compuesto con el hidrógeno activo disminuye la reactividad⁽³⁾.

1.1.1 Reacciones de los Isocianatos

En la tecnología de los PU's existen seis reacciones principales de los isocianatos^(3,4):

- Reacciones con los alcoholes
- Reacciones con las aminas
- Reacciones con el agua
- Reacciones con urea y uretano
- Reacciones con los Ácidos
- Reacciones de condensación

a) Reacciones con los Alcoholes

La reacción de polimerización, entre un alcohol y un isocianato es exotérmica y libera aproximadamente 24 kcal/mol por uretano formado^(3,4).



La reacción de los isocianatos con los alcoholes es una reacción de velocidad moderada (Anexo 2), siendo normalmente catalizada por las bases, principalmente por aminas terciarias y por organometales. La estructura de los compuestos influye en la reactividad; los hidroxilados primarios, secundarios y terciarios tiene la reactividad decreciente debido al efecto estérico de los grupos metílicos vecinos^(3,4).

La basicidad de las aminas ejerce un fuerte efecto catalítico en las reacciones de isocianatos. Por lo tanto, los compuesto hidroxilados usados como extendedores de cadena o entrecruzantes, que contienen grupos amina-terciario como el trietanol amina presenta efecto catalítico^(3,4).

b) Reacciones con las Aminas

Las reacciones de los isocianatos con las aminas, forman poliureas, y son muy rápidas (Anexo 2), no necesitan catalizadores⁽⁴⁾.



Las Aminas alifáticas reaccionan más rápidamente que las aminas aromáticas de menor basicidad, debido a que no hay impedimento estérico significativo. Las aminas aromáticas serán menos reactivas cuanto mayor es la electronegatividad de los sustituyentes del anillo aromático. Además de los efectos electrónicos que influyen en la basicidad del nitrógeno amínico, el efecto estérico es un factor importante. Los sustituyentes en la posición orto, retardan fuertemente la velocidad de la reacción^(3,4).

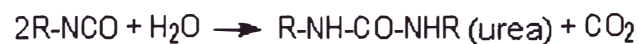
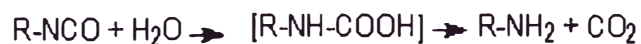
c) Reacciones con el Agua

También se le denomina reacción de expansión, de ésta reacción resulta la formación de la urea y gas carbónico⁽⁵⁾.



La reacción es exotérmica y desprende aproximadamente 47 kcal/mol. La velocidad de la reacción del isocianato con el agua (Anexo 2), es comparable a la velocidad de la reacción del isocianato con el alcohol primario, sin embargo es menor que la velocidad de la reacción del isocianato con la amina⁽⁵⁾.

La catálisis de la reacción del isocianatos con el agua es mediante el uso de aminas terciarias. Inicialmente se forma el ácido carbámico que se descompone en gas carbónico y en la amina correspondiente. Esto reacciona inmediatamente con el diisocianato, formando urea⁽⁵⁾:



La importancia de ésta reacción radica en la producción de las espumas de PU. La difusión del gas carbónico por las burbujas aéreas previamente nucleadas causa la expansión de la espuma⁽⁵⁾

d) Reacciones con Urea y Uretano

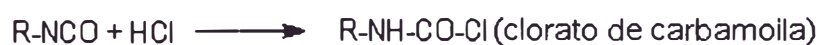
Los hidrógenos de los grupos uretano y urea pueden reaccionar con NCO formando enlaces cruzados alofanato y biureto.



Estas reacciones son reversibles y ocurren a temperaturas superiores a 110°C, pueden ser clasificadas como lentas y muy lentas, respectivamente (Anexo 2), cuando no son catalizadas. Ellas ocurren principalmente en las postcura de los PU donde éstos permanecen por largo tiempo a temperaturas elevadas, como por ejemplo: 22 horas a 70°C, o por varios días a temperatura ambiente, dependiendo del sistema empleado⁽⁴⁾.

e) Reacciones con los Ácidos

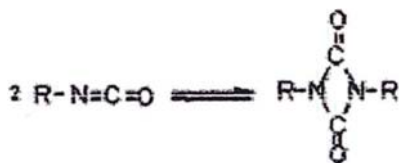
Las reacciones de los isocianatos con los ácidos carboxílicos genera liberación de gas carbónico⁽⁵⁾.



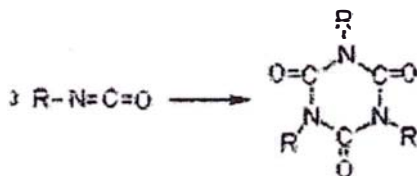
f) Reacciones de Condensación

Los isocianatos también pueden reaccionar entre ellos formando dímeros, trímeros, polímeros, carbodiimidas y uretanoiminas ⁽⁶⁾

La dimerización del isocianato para formar uretidinadionas deben ser conducidas a temperaturas bajas debido a su inestabilidad térmica, lo que explica porque la dimerización de los isocianatos se limita a los más reactivos, como los isocianatos aromáticos ⁽⁶⁾



La trimerización de los isocianatos son de gran importancia comercial, principalmente el 4,4`-difenilmetano diisocianato (MDI), para formar poliisocianuratos muy usados en las espumas rígidas ⁽⁶⁾

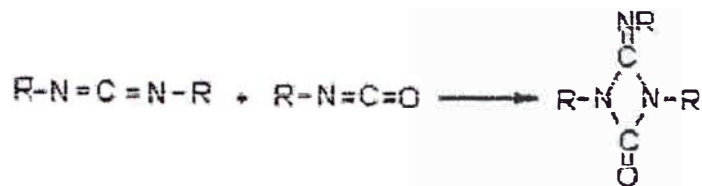


La formación de las carbodiimidas con el exceso de isocianato forman uretanoiminas, que son también de gran importancia técnica en la modificación del MDI puro ⁽⁶⁾.

Formación de Carboimida



Formación de Uretanoimida



1.1.2 Reactividad de los Isocianatos

Los grupos NCO tienen reactividades diferentes que dependen de la estructura del isocianato, y estos reaccionan con velocidades diferentes dependiendo de los compuestos que contienen los átomos de hidrógeno activo ⁽⁴⁾

a) Efecto de la Estructura en la Reactividad

La estructura del isocianato tiene importancia en la reactividad del grupo NCO ⁽⁴⁾

Aumentan la reactividad de los isocianatos, los sustituyentes que aumentan la carga positiva en el carbono del grupo NCO. Así, los isocianatos alifáticos son menos reactivos que los aromáticos, éstos serán más reactivos cuanto mayor es la electronegatividad de los sustituyentes del anillo aromático ⁽⁴⁾

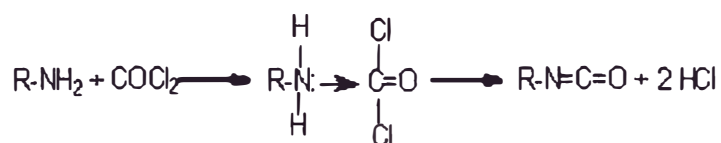
Los factores estéricos son también importantes, sustituyentes voluminosos próximos al sitio de reacción disminuyen la velocidad de la reacción; los factores estéricos también influyen en la especificidad de los catalizadores, porque ellos igualmente, necesitan aproximarse a los sitios de reacción para ejercer su efecto catalítico ^(4, 8)

Normalmente las reacciones de los diisocianatos son usualmente más complicadas cinéticamente que las de los monoisocianatos. La reactividad inicial de un diisocianato aromático es similar al de un monoisocianato sustituido por un grupo activador (ej. otro NCO). Así tan pronto reacciona el NCO, por ejemplo, con un alcohol, el grupo NCO remanente pasa a tener la reactividad de un monoisocianato con un sustituyente uretano. Como el grupo uretano tiene efecto activador más pequeño que el grupo NCO, la reactividad cae significativamente cuando la reacción alcanza el 50%. Esta disminución de la reactividad todavía es mayor si existe otro sustituyente, en la posición orto del anillo aromático, en relación al segundo NCO ^(4, 7, 8)

1.1.3 Diisocianatos Comerciales

En 1848, Wurtz fue el primero en sintetizar los isocianatos mediante la reacción del dietilsulfato y cianuro de potasio. La primera síntesis del isocianato se realizó a través de la

fosgenación de la amina(Hentschel en 1884). Aunque existía una variedad de métodos para la síntesis de los isocianatos, la fosgenación de las aminas era el único método de importancia industrial.(1)



La reacción normalmente se realiza en un solvente aromático clorado lo que facilita la remoción del exceso de fosgeno en las etapas de purificación⁽⁴⁾.

Todos los isocianatos usados comercialmente (Anexo 3) tienen dos grupos NCO por molécula que reaccionan con los polioles, agua, extensores de cadena y entrecruzantes, formando PU's⁽²⁾.

Como se mencionó anteriormente existen dos tipos de diisocianatos: alifáticos y aromáticos, entre los diisocianatos comerciales destacan el diisocianato de tolueno (TDI), el diisocianato de difenilmetano(MDI), el 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano(H12MDI), (Ver FIGURA N°1)

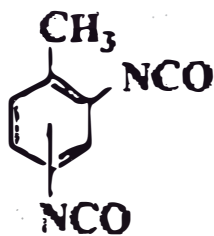
FIGURA N° 1

ESTRUCTURA DE LOS PRINCIPALES DIISOCIANATOS COMERCIALES

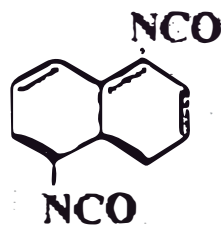
Aromáticos



MDI



TDI



NDI

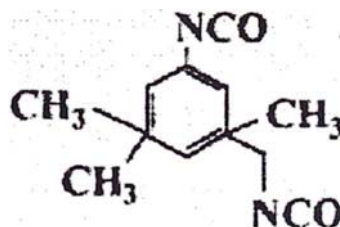
Alifáticos



H₁₂MDI



HDI



IPDI

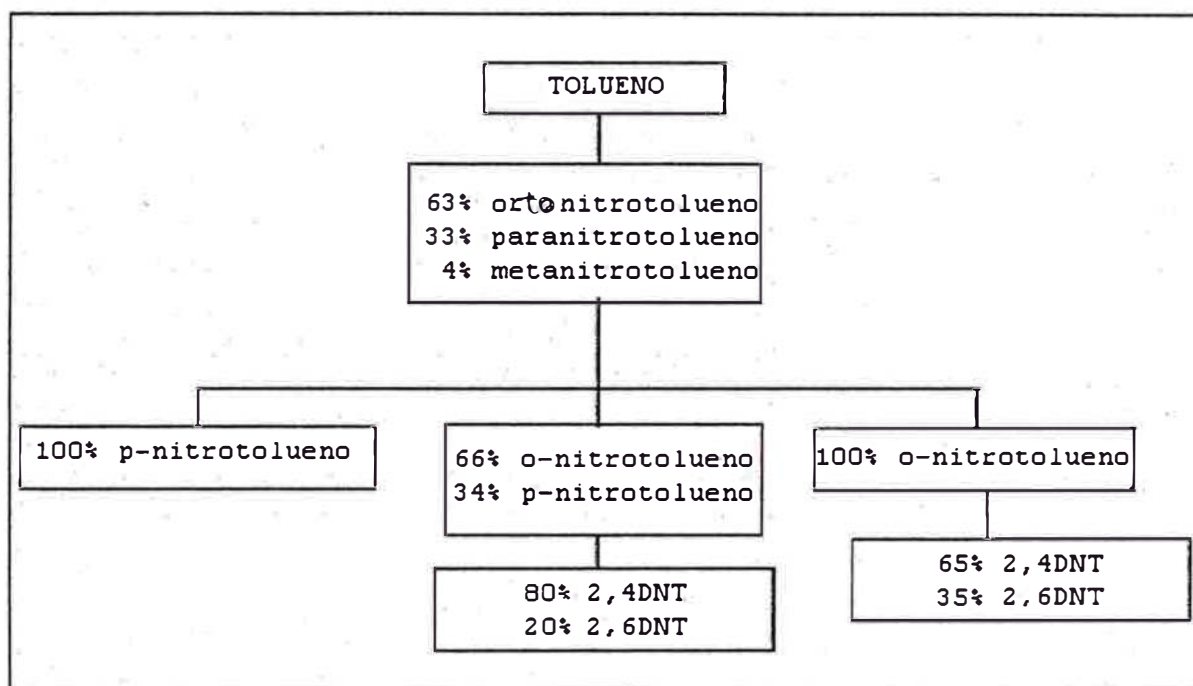
a) Diisocianato de Tolueno (TDI)

El diisocianato de tolueno normalmente se comercializa como una mezcla del isómero 2,4 y 2,6 en las proporciones 80/20 (TDI-80/20), 65/35 (TDI-65/35), o puro (TDI-100). El TDI es un isocianato con funcionalidad igual a dos ($f = 2,0$) y presenta mayor reactividad cuando el grupo NCO se encuentra en la posición cuatro del anillo aromático que en la posición seis⁽⁴⁾.

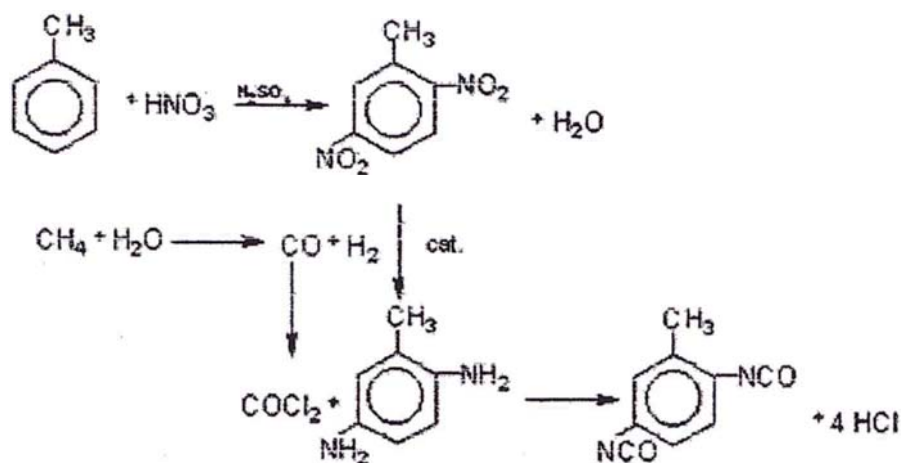
El proceso de producción de TDI (FIGURA N°2) consiste primero en la nitración del tolueno, con una mezcla sulfo-nítrica, obteniendo una mezcla de isómeros orto, meta y para nitrotoluenos.

FIGURA N° 2

PROCESO DE FABRICACIÓN DEL TDI



La separación de los isómeros, industrialmente se realiza por destilación fraccionaria⁽⁴⁾.



El para-nitrotolueno se usa en la segunda fase de nitración, obteniendo el 2,4 dinitrotolueno, siendo este la ruta por obtener el TDI-100⁽⁴⁾.

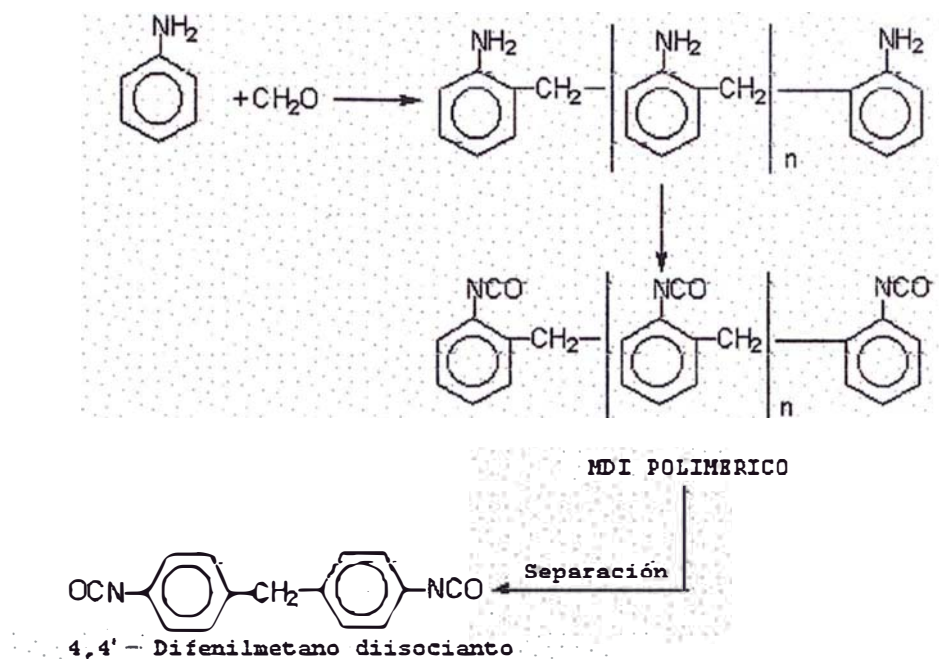
La nitración del orto-nitrotolueno, conduce a la obtención TDI-65/35, donde 65% es del 2,4 - y 35% del 2,6-dinitrotolueno⁽⁴⁾.

Si la mezcla original es directamente nitrada después de la remoción del meta-nitrotolueno, se obtiene el TDI-80/20, donde el 80% es el 2,4 y el 20% es de 2,6⁽⁴⁾.

Los dinitrotoluenos (DNT) son hidrogenados a toluenodiaminas (TDA) correspondientes. El hidrógeno se obtiene del gas de la síntesis formado por la reacción de hidrocarbonatos con el vapor de agua. El monóxido de carbono, también es obtenido del gas de la síntesis, éste reacciona con cloro y forma el fosgeno (COCl_2) que reacciona con las TDA originando el TDI⁽⁴⁾.

b) El Diisocianato de Difenilmetano (MDI)

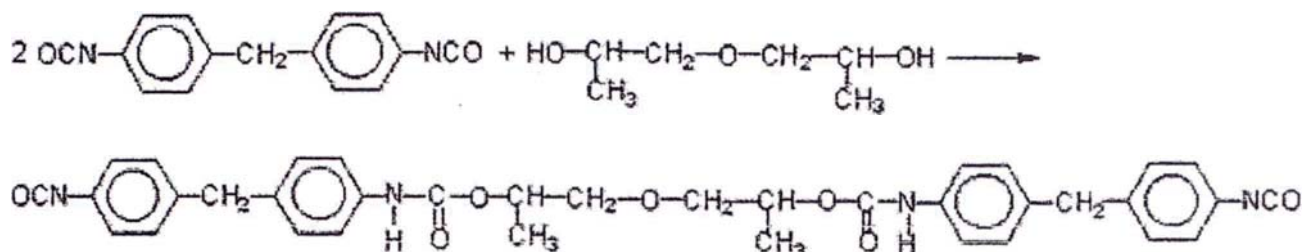
El diisocianato del difenilmetano, se desarrolló para aplicaciones donde la volatilidad de TDI causaba problemas de toxicidad y de higiene industrial. La química de MDI es considerablemente más compleja que del TDI. Esta complejidad da libertad a los químicos a modificar y optimizar los tipos diferentes de MDI, para adquirir las especificaciones deseadas para PU's. En la producción de MDI inicialmente, ocurre la condensación de la anilina con formaldehído, catalizado por ácido clorhídrico, forma una mezcla de dianilinas del difenilmetano (MDA) conteniendo diferentes isómeros con dos o mas anillos aromáticos. Seguidamente se da la fosgenación de las MDA's dando MDI crudo⁽⁵⁾.



La mezcla no destilada de MDI's, conocido como MDI polimérico, consiste de los isómeros 4,4'difenilmetano diisocianato, los 2,4' y 2,2', así como los productos de condensación con más de dos anillos aromáticos. Esta mezcla es usada principalmente en la producción de espumas rígidas dónde provee significativas ventajas en la procesabilidad y en las propiedades mecánicas, tales como la resistencia mecánica y la estabilidad dimensional de la espuma⁽⁵⁾.

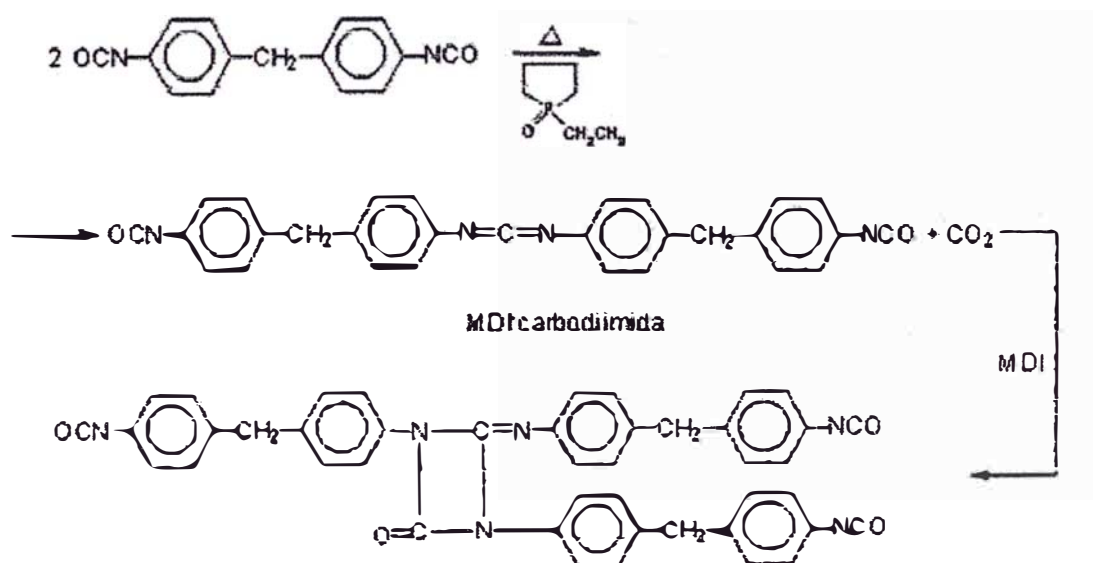
El MDI puro o monomérico (isómero 4,4') es un sólido blanco o amarillento, con punto de fusión cerca de 38°C , que presenta tendencia de formar el dímero insoluble cuando está por

encima de 40°C anteriormente. Este hecho, llevó al desarrollo de MDI's puro modificado que son líquidos a temperatura



ambiente y presentan poca tendencia a dimerizar⁽⁹⁾.

Lo que usualmente se emplea son los denominados MDI's poliméricos, en los que las moléculas de MDI se han condensado parcialmente formando grupos uretonimina, carbodiimida, etc.



➤ *Tipos de MDI*

El MDI puro se usa en la producción de fibras y elastómeros de alta eficiencia, mientras que los MDI's de mayor funcionalidad son usados para las espumas rígidas y como ligantes, los MDI's (Ver Anexo 4) tienen composiciones y propiedades diferentes como: la viscosidad, reactividad, estabilidad, procesabilidad, etc.⁽¹⁰⁾.

c) Isocianatos Alifáticos

Los isocianatos alifáticos son utilizados sobre todo en recubrimientos y otras aplicaciones en las que el polímero está expuesto a la luz, debido a su estabilidad en comparación con los aromáticos ⁽⁴⁾. Se obtienen a partir de la fosgenación de diaminas alifáticas.

Los más usuales son el Diisocianato del hexametileno (HDI) obtenido a partir de la diamina del hexametileno (HDA), y el IPDI (diisocianato de la isoforona), Como en el caso del TDI y el MDI, estos dos isocianatos alifáticos también se encuentran disponibles en forma "polimérica" . con funcionalidad superior a 2.

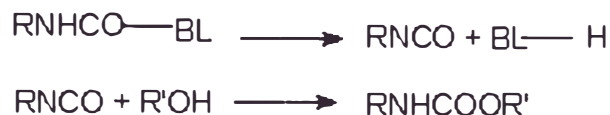
Los isocianatos alifáticos menos usuales son el H12MDI (4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano), el CHDI (4,4'-diisocianato-ciclohexano), el TMDI (trimetilhexametilen-diisocianato) y el NBDI (norborneno- diisocianato)⁽⁴⁾.

d) Isocianatos Bloqueados

Muchas de las reacciones de los isocianatos son reversibles. Este fenómeno permite obtener los isocianatos bloqueados, que regeneran la función isocianato por calentamiento (120 a 160°C) ⁽⁹⁾

Los isocianatos bloqueados, usados en recubrimientos poliuretánicos son fabricados a partir de compuestos que contienen hidrógenos ácidos como el fenol, acetoacetato del etilo, etc. La temperatura y tiempo, necesario para el desbloqueo esta entre 120°C a 250°C, durante 10 a 30 minutos respectivamente, y dependen de la estructura del isocianato y del agente bloqueador. Los isocianatos aromáticos desbloquean a temperaturas inferiores que los isocianatos alifáticos. La temperatura de disociación disminuye en el orden siguiente del agente bloqueador: Alcoholes> lactamas> cetoximas> compuesto conteniendo grupos metilo activos. Los productos como la metiletilcetoxima (MEKO), malonato de

dietil (DEM) y 3,5-dimetilpirazol (DMP) son muy utilizados como agentes bloqueadores⁽⁹⁾.



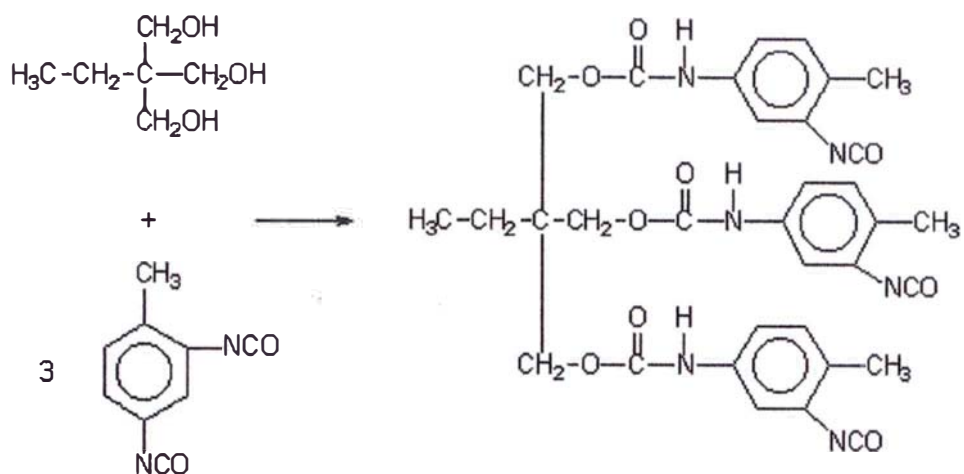
BL = compuesto bloqueador.

Tanto para los diisocianatos aromáticos como para los alifáticos, existe la posibilidad de bloquearlos, de tal modo que a una cierta temperatura se desbloquee el grupo isocianato y pueda reaccionar con los demás componentes de la formulación. Estos tipos especiales de isocianatos encuentran su aplicación sobre todo en recubrimientos y en los poliuretanos denominados masticables (millables) ^(9,2)

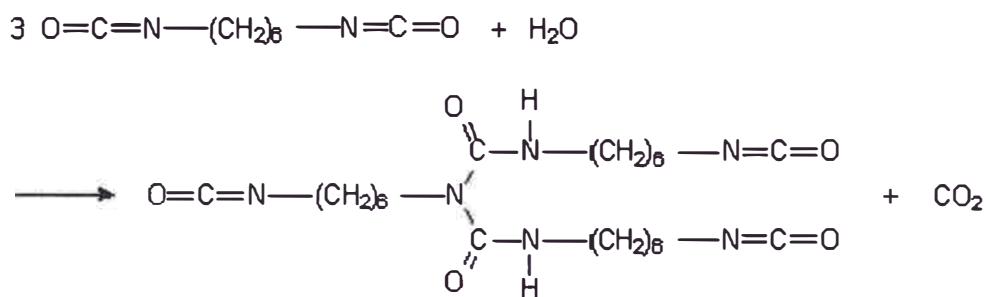
e) Isocianatos Modificados

En muchas aplicaciones, como en las formulaciones para las pinturas, adhesivos, etc., es recomendado el uso de poliisocianato con baja presión de vapor. Los Diisocianatos volátiles como el TDI, HDI e IPDI son muy utilizados combinados químicamente ^(4,10), a continuación se presenta tres ejemplos de isocianatos modificados^(4,10):

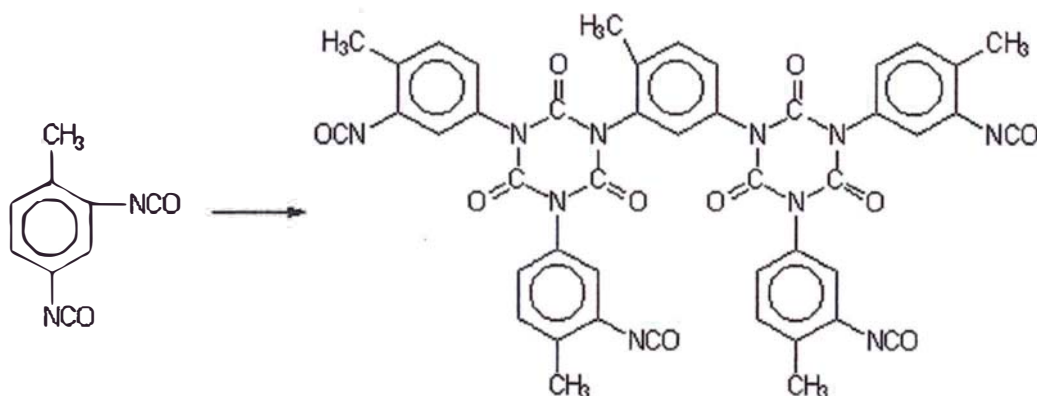
i) Aduto TDI/trimetilolpropano



ii) Biureto de HDI



iii) Poliisocianurato de TDI (mayor peso molecular)



1.2 POLIOLES

Los compuestos hidroxilados pueden ser poliéteres, poliésteres, o poseer estructura hidrocarbónica, pueden variar en cuanto al peso molecular, naturaleza química y funcionalidad⁽⁴⁾.

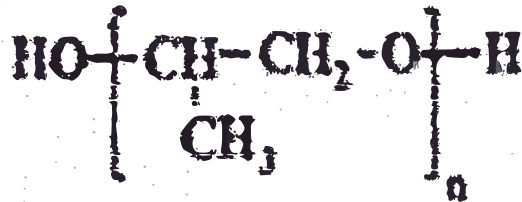
Se usa gran variedad de polioles (FIGURA N°3) en la producción de PU. En general pueden ser poliéteres o poliéster con peso molecular comprendido entre 400 y 5000 daltons y según su longitud de cadena se pueden obtener estructuras con diferente flexibilidad. Los principales tipos de polioles son⁽³⁾:

- Polioles de Poliéteres
- Polioles de Poliésteres

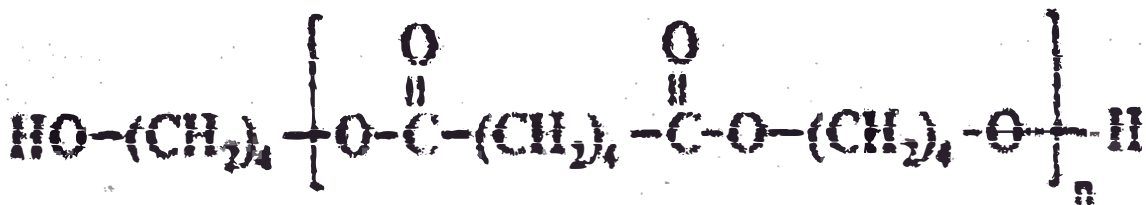
FIGURA N° 3

ESTRUCTURA DE LOS TIPOS DE POLIOLES

Poliéteres

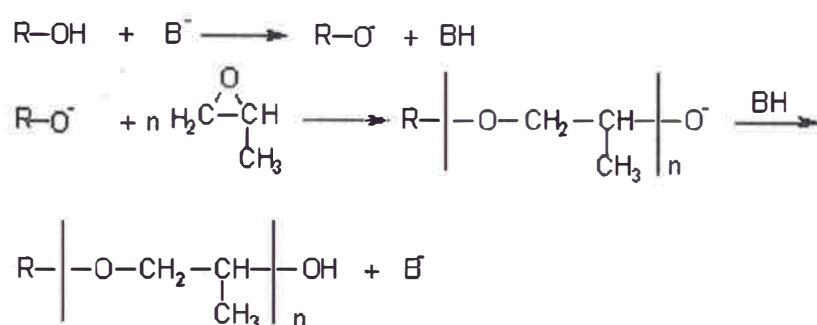


Poliésteres



1.2.1 Polioles de Poliéteres

Los polioles de poliéteres son los más usados y se obtienen por la polimerización de los óxidos de propileno, etileno y butileno (Ver Anexo 5). De éste tipo los más ampliamente utilizados son los de óxido de propileno (Polipropileno glicol (PPG's)) ⁽⁹⁾



Como los grupos hidroxilos obtenidos son secundarios, se suelen terminar con óxido de etileno para así conseguir grupos funcionales amina, y se les denomina poliéteraminas, usadas sobre todo para recubrimientos, espumados o no, aplicados con spray. ^(4,9)

También existe la posibilidad de acabarlos con otros grupos, como los carboxílicos, aunque estos tipos de glicoles ya no son relevantes para el campo de los poliuretanos ⁽⁴⁾

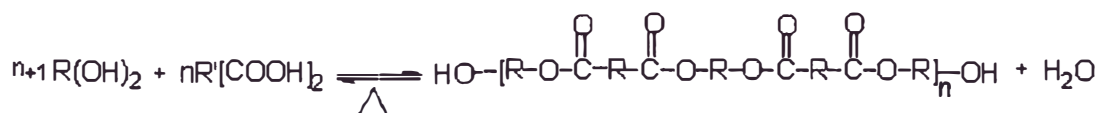
Los poliéteres de óxido de etileno, debido a su carácter hidrofílico, sólo se emplean en algunas aplicaciones médicas

muy especiales, aunque también se copolimerizan los óxidos de etileno y propileno para formar copoliésteres ⁽¹⁰⁾

En los últimos tiempos se está prestando mucha atención al proceso de fabricación de los polioles de poliéster, dirigidos a una distribución más estrecha de pesos moleculares y a conseguir un contenido ultra bajo de monoles, los cuales siempre se obtienen como producto secundario de la reacción⁽⁹⁾.

1.2.2 Polioles de Poliéster

Los polioles de poliéster (Ver Anexo 6) son obtenidos a partir de la reacción de policondensación de un diácido con el exceso de un diol⁽⁴⁾:



Cuando se utilizan los monómeros bifuncionales se obtienen polímeros lineales, y cuando se utilizan monómeros con funcionalidad mayor que dos como el trimetilol, dan origen a cadenas ramificadas. Los diácidos más usados son el ácido adípico y los ftálicos⁽⁹⁾.

1.2.3 Polioles de Poliésteres alifáticos

Los polioles de poliéster son mayoritariamente alifáticos, están basados generalmente en ácido adípico, también se emplea, otros diácidos como el ácido dodecanodióico. Con los glicoles la elección es aún más amplia, aunque predomina el uso del etilenglicol, y de la glicerina. Si se requiere productos ramificados se pueden combinar varios ácidos y varios glicoles⁽⁹⁾.

El consumo de éste tipo de poliésteres es inferior al de los polioles de base éter (aprox. un 10% del consumo de los polioles), debido a su alto costo y difíciles de manipular por su alta viscosidad. Se emplean en productos de alto valor añadido como los recubrimientos, adhesivos, sellantes y elastómeros. Su principal desventaja frente a los polioles de éter es su inferior resistencia a la hidrólisis⁽¹⁰⁾.

1.2.4 Polioles de Poliésteres Aromáticos

Se usan principalmente en la fabricación de espumas rígidas, los polioles de poliéster aromático están tratando de ampliar su rango de aplicaciones. Hay derivados del ácido tereftálico, usualmente obtenidos a partir de material Polietilentereftalato (PET) reciclado y del ácido orto-ftálico⁽¹⁰⁾.

1.2.5 Otro tipo de Polioles

Menos habituales, pero disponibles comercialmente, son los polioles de butadieno y de carbonato alifático, y, al menos a nivel del laboratorio, se encuentran polioles de butanodieno hidrogenado, de poliamidas, de silicona, etc.⁽⁹⁾.

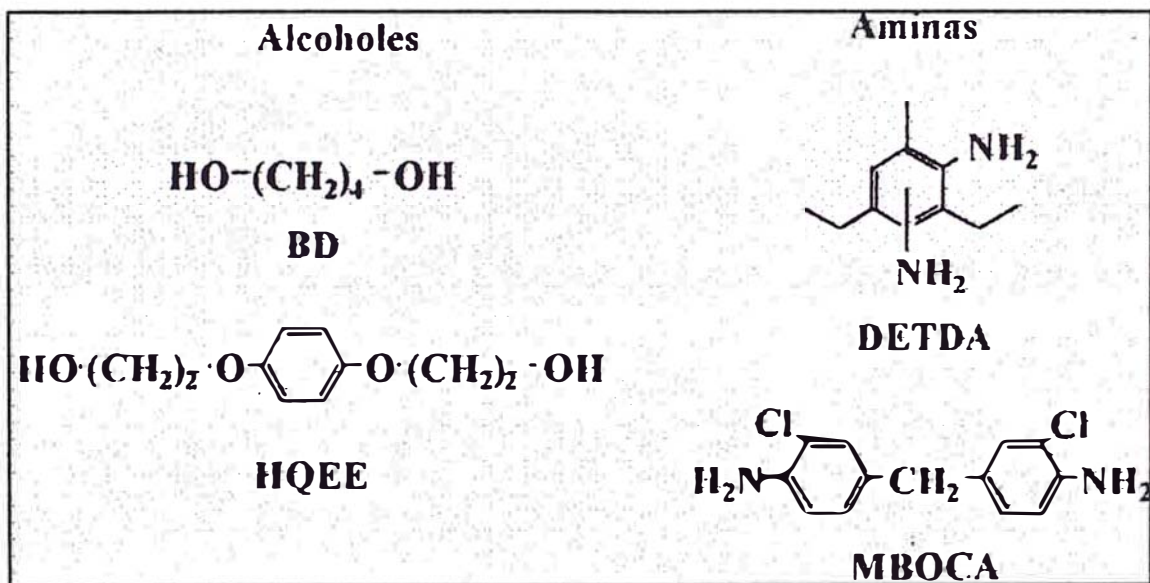
Por último, un tipo de macroglicoles que están ampliando su uso son los denominados *polioles poliméricos*. Estos polioles, que pueden ser de base éter o éster, se fabrican mediante la polimerización radicalaria de monómeros vinílicos en el seno del poliol, resultando una suspensión estable del polímero vinílico en el seno del poliol. Los monómeros vinílicos más empleados son estireno y acrilonitrilo, denominándose el contenido del monómero vinílico como contenido en sólidos del poliol polimérico ⁽⁹⁾

1.3 EXTENDEDORES/ENTRECRUZANTES

Los extendedores de cadena o agentes de cura (FIGURA N° 4), y los reticuladores o entrecruzantes, son polioles o poliaminas de bajo peso molecular que mejoran las propiedades de los PU's. Principalmente son utilizados en los PU's flexibles como las espumas flexibles, poliureas, adhesivos, y recubrimientos⁽¹⁰⁾.

FIGURA N° 4

EXTENDEDORES DE CADENA



Prácticamente cualquier di o poliglicol y di o poliamina puede utilizarse como extendedor/entrecruzante, estando limitado su uso sobre todo por el precio, la toxicidad y la facilidad de procesado (líquido de punto de ebullición y presión de vapor relativamente altos o sólido de bajo punto de fusión; solubilidad en los otros componentes de la formulación) ⁽¹⁰⁾

Los extendedores más empleados son: el 1,4 butanodiol, el propanodiol, el hexanodiol y el neopentiglicol, y como entrecruzantes la glicerina (Ver Anexo 7) ⁽¹⁰⁾

La diamina extendedora más importantes es la DETDA (dietiltoluendiamina), pero también está, por ejemplo, la MBOCA (3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano o metilen bes(orto-cloroanilina)). Aunque las aromáticas son más habituales y se emplean en aplicaciones RIM y para recubrimientos aplicados con spray, también se pueden utilizar alifáticas como la IPDA (diamina de la isoforona), para el caso particular de los poliuretanos termoplásticos (TPU's) ⁽¹⁰⁾

1.4 ADITIVOS

Son materiales que por sus características, mejoran determinadas propiedades físicas y mecánicas del poliuretano⁽⁹⁾. Pueden ser:

- Catalizadores
- Agentes Espumantes
- Surfactantes
- Plastificantes
- Cargas (pigmentos, retardantes de llama, etc.)

1.4.1 Catalizadores

Se utilizan para acelerar o retardar la reacción entre el polioliol y el isocianato, por tanto, controlan la formación del poliuretano⁽⁹⁾

La reacción entre un alcohol o amina y un isocianato puede catalizarse, usándose normalmente para esta función aminas terciarias y compuestos organometálicos. La amina terciaria más conocida es la DABCO (diaminobiciclooctano), aunque en principio podría usarse cualquiera. Su actividad catalítica depende de su basicidad y estructura⁽¹⁰⁾.



Diaminobiciclooctano

Con motivo de las nuevas regulaciones que limitan el contenido de materia orgánica volátil en los productos, la tendencia actual se dirige a emplear aminas terciarias como catalizadores (Ver Anexo 8), que sean reactivas, que se integren en la estructura polimérica, y que sean menos volátiles ⁽¹⁰⁾

También se emplea como catalizadores compuestos organometálicos (Anexo 9), basado en estaño, como el DBTL (dibutildilaurato de estaño) o el dioctato de estaño, pero también son efectivos catalizadores de zinc, bismuto, hierro y otros metales. Del mismo modo que estos catalizadores aceleran la reacción de formación del poliuretano, también aceleran su descomposición a altas temperaturas, por lo que se evita su uso en aplicaciones en las el producto se someta a temperaturas relativamente altas. También se limita su empleo por su toxicidad en aplicaciones que están en contacto con alimentos o productos para uso médico⁽¹¹⁾.

Es posible usar mezclas de catalizadores, para equilibrar las reacciones, sobre todo en la formación de espumas⁽¹¹⁾.

En el caso de formación de poliisocianuratos, se emplean como catalizadores, bases fuertes como las sales orgánicas de

bases alcalinas o alcalinotérreas (por ejemplo, el acetato potásico) ⁽⁹⁾

1.4.2 Agentes espumantes

Los agentes espumantes son encargados de dar volumen. Estos agentes de bajo punto de ebullición se evaporan con el calor que se desprende en la reacción de formación del polímero en forma de gas, originando la expansión de la espuma ⁽¹⁰⁾.

Como agente espumante se emplea el dióxido de carbono que se origina de la reacción del isocianato con agua, éste agente espumante tiene ventaja respecto a los compuestos organofluoroclorados HCFC's, porque no son inflamables, ni muy tóxicos ⁽¹⁰⁾

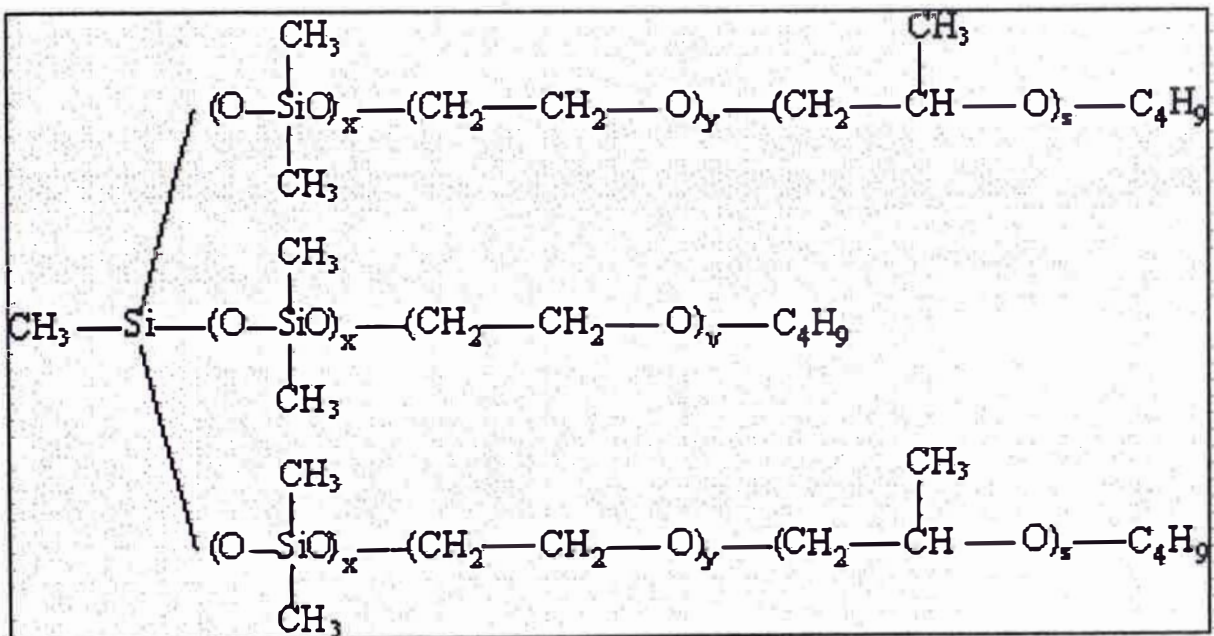
1.4.3 Surfactantes

Son esenciales para la fabricación de la mayoría de los productos poliuretánicos, porque ayudan en el control de tamaño de las celdillas estabilizando las burbujas de gas y reduciendo las concentraciones de tensión en las paredes de estas celdillas. También ayudan a controlar la abertura de las citadas celdillas en el caso de espumas flexibles.

Los más importantes son las siliconas líquidas (FIGURA N°5) y copolímeros de injerto de polisiloxano-poliéter.

FIGURA N° 5.

ESTRUCTURA DEL SURFACTANTE DE SILICONA



1.4.4 Plastificantes

Se emplean mucho en poliuretanos termoplásticos, tanto para ayudar al procesado como para controlar la dureza y el módulo del producto ^(II)

En sellantes, se emplea para dar buenos flujos y humectabilidad al sustrato durante la deposición, también da una buena flexibilidad a largo plazo tras el curado ^(II)

Como el poliuretano es relativamente polar, para evitar migraciones excesivas se suele recurrir a plastificantes de tipo éster (ftalatos y metilatos) ^(II)

1.4.5 Otros Aditivos

En común con otros sistemas poliméricos, en la formulación de poliuretanos también se da cabida a cargas (sobre todo inorgánicas), retardantes de llama (de uso obligado en las espumas usadas en asientos para transportes), antidegradantes, pigmentos, etc. ^(II)

II. SISTEMAS Y MECANISMOS DE OBTENCIÓN DE POLIURETANOS

Básicamente los principales sistemas de obtención son cuatro⁽¹²⁾:

➤ **El Sistema Bicomponente de Cura al Aire:**



➤ **Sistema Monocomponente de Cura con la Humedad del Aire:**



➤ **Sistema Monocomponente de Cura en Estufa:**



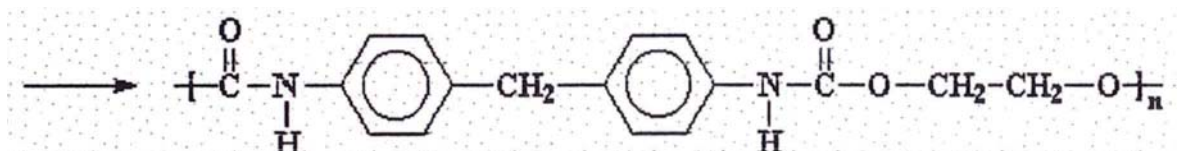
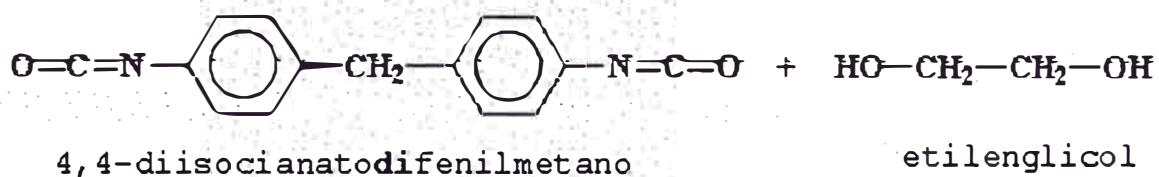
➤ **Sistema no Reactivo en Secado Físico:**



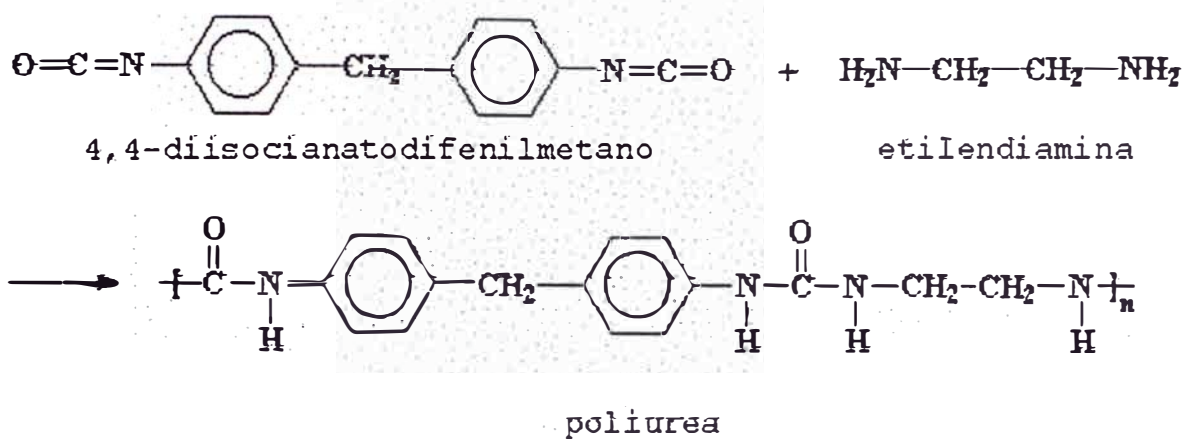
Como se mencionó anteriormente los sistemas de obtención básica de los poliuretanos son mediante la reacción de dioles o difenoles con diisocianatos y reacción de biscloroformatos (obtenidos por reacción de dioles con fosgeno en exceso) con diaminas (4).

2.1 MECANISMOS DE OBTENCIÓN DE POLIURETANOS BÁSICOS

Los poliuretanos se sintetizan haciendo reaccionar diisocianatos con dialcoholes (13):



A veces, el dialcohol se sustituye por una diamina y el polímero que obtenemos es una poliurea, porque contiene un enlace urea, en lugar de un enlace uretano (13)



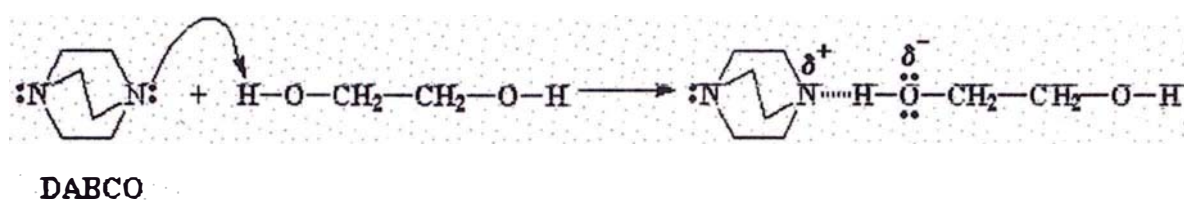
El mecanismo de obtención de un poliuretano a partir de dos monómeros: un diol y un diisocianato, principia mediante el uso de una pequeña molécula llamada diaminobiciclooctano DABCO, que permite que los componentes principales polimericen ⁽¹³⁾

El DABCO es un buen nucleófilo, porque tiene un par de electrones en cada nitrógeno de su estructura que pueden atacar algún núcleo vulnerable. Los electrones del DABCO atacan a los hidrógenos alcohólicos del diol ^(4, 12)

Los hidrógenos del diol son ácidos porque se encuentran unidos a átomos de oxígeno, debido a que el oxígeno es electronegativo, atrae hacia sí los electrones del enlace O-H. Esto deja desbalanceada la carga positiva de los núcleos,

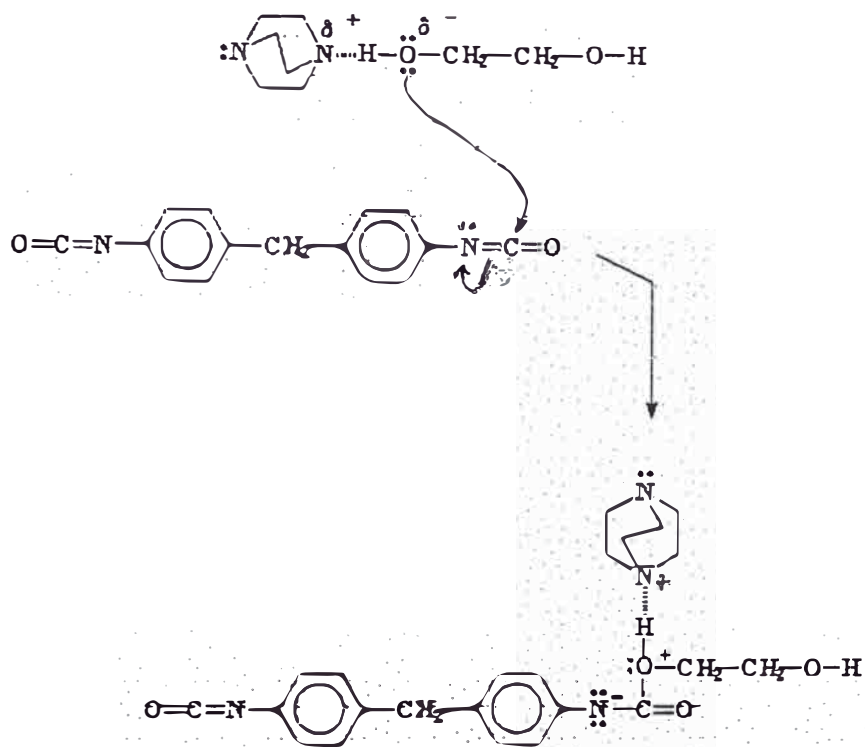
originando una ligera carga positiva sobre el hidrógeno, $\delta^{+(4,12)}$.

De modo que los electrones del DABCO forman un enlace de hidrógeno entre el hidrógeno del diol y el nitrógeno del DABCO ⁽¹²⁾



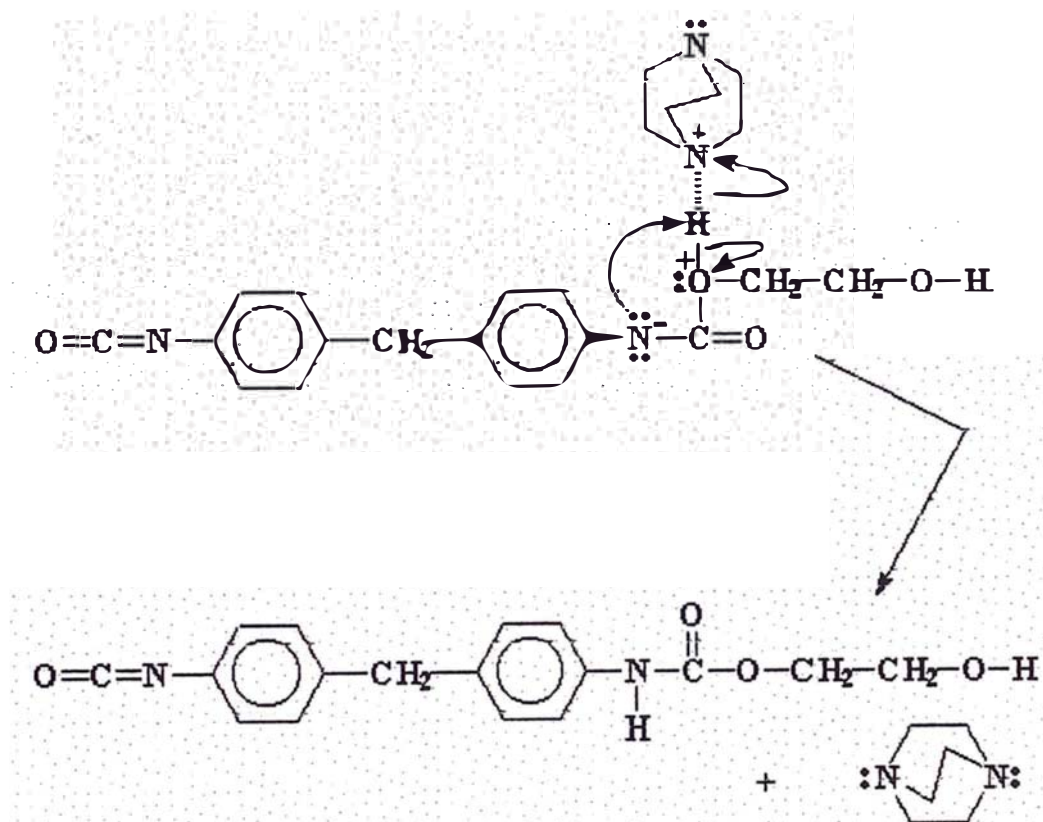
Este enlace de hidrógeno deja una carga positiva parcial sobre el nitrógeno, y más importante aún, una carga parcial negativa sobre el oxígeno. Esta carga parcial negativa activa mucho más al oxígeno. El oxígeno tiene un exceso de electrones, de modo que reaccionará con alguna especie que se encuentre deficiente de electrones ⁽⁴⁾

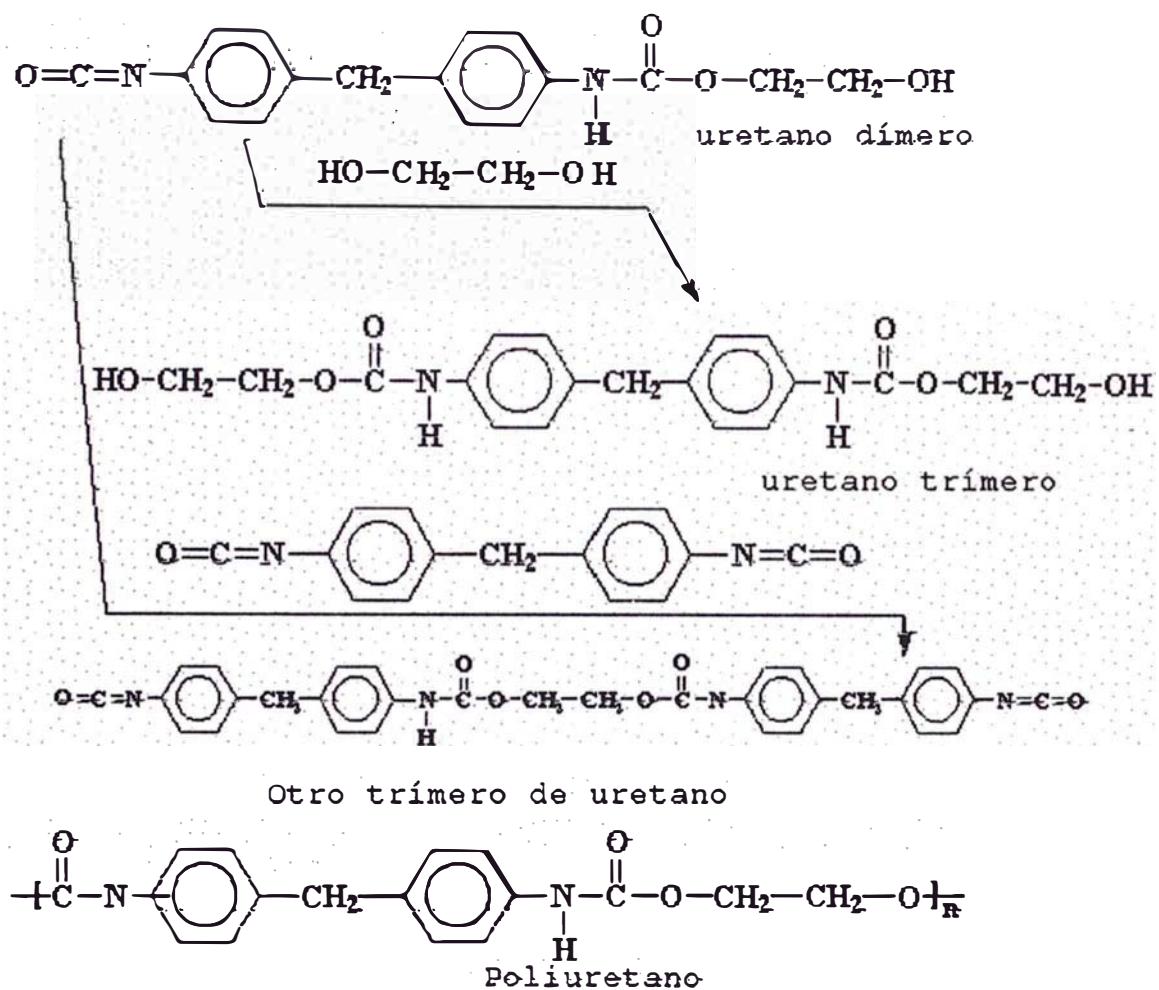
El carbono del grupo isocianato se sitúa justo en el medio de dos elementos electronegativos como el oxígeno y el nitrógeno. Esto origina que dicho carbono se verá muy pobre en electrones. Por eso, el oxígeno activo reacciona con él, y le proporciona un par de electrones al carbono estableciendo un enlace ⁽⁴⁾



De hecho, ésto desplaza un par electrónico del doble enlace carbono-nitrógeno. Este par se sitúa sobre el nitrógeno, confiriéndole una carga negativa. Mientras tanto el oxígeno, que donó un par electrónico, quedará con una carga positiva⁽⁴⁾.

El nitrógeno, que porta la carga negativa. Dona el par de electrones al átomo de hidrógeno del alcohol, esto forma un enlace entre ese hidrógeno y el nitrógeno ⁽⁴⁾





Los electrones que el hidrógeno compartía con el oxígeno ahora pertenecen sólo al oxígeno. Esto elimina la carga positiva que portaba el oxígeno. Cuando todo esto termina, se obtiene una nueva clase de dímero de uretano ⁽¹²⁾

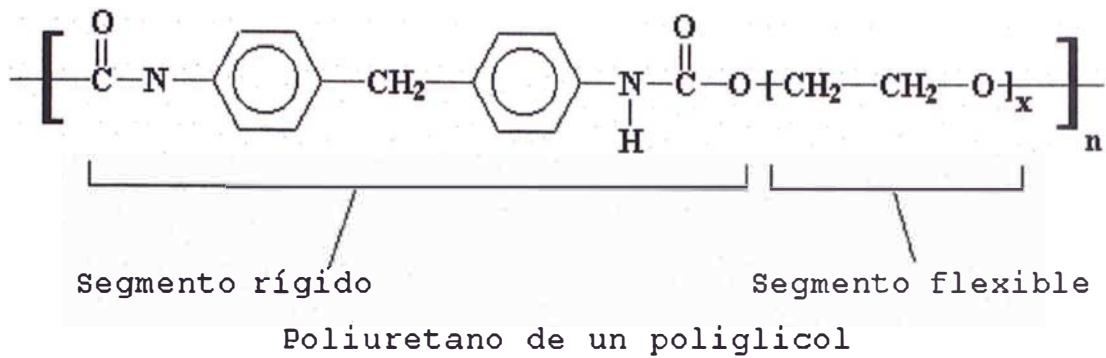
El dímero de uretano tiene un grupo alcohol en un extremo y un grupo isocianato en el otro, de modo que puede reaccionar ya sea con un diol o con un diisocianato para formar un

trímero. O puede reaccionar con otro dímero, o un trímero, o aún oligómeros más grandes. De esta forma, monómeros y oligómeros se combinan y combinan hasta que obtenemos un poliuretano de alto peso molecular ⁽⁴⁾

Se observa que no sólo reaccionan los monómeros, sino también los dímeros, trímeros y así sucesivamente. Esto nos indica que se trata de una polimerización por crecimiento en etapas. Además, como no se producen pequeñas moléculas como subproductos, decimos que se trata de una polimerización por adición ⁽⁴⁾

2.2 POLIURETANOS SEGMENTADOS

Los poliuretanos segmentados (FIGURA N°6), son copolímeros lineales en bloque compuestos por segmentos flexibles (blandos) (fase viscosa o gomosa), que poseen una temperatura de transición vítrea T_{g_s} , por debajo de la temperatura ambiente, y segmentos duros (fase vítrea o semicristalina) T_{g_h} por encima de la temperatura ambiente ⁽⁴⁾.



Los segmentos flexibles están constituidos por un diol de cadena larga, mientras que los segmentos duros están formados por la reacción entre un diisocianato y un extendedor de cadena ⁽⁴⁾

Tanto la base flexible como la dura pueden tener estructura amorfa o semicristalina, dependiendo de la longitud de la cadena de los componentes y de su estructura química ⁽¹²⁾

Los segmentos blandos proveen flexibilidad y son generalmente la fase continua. Los segmentos duros actúan como puntos de entrecruzamiento ⁽¹²⁾

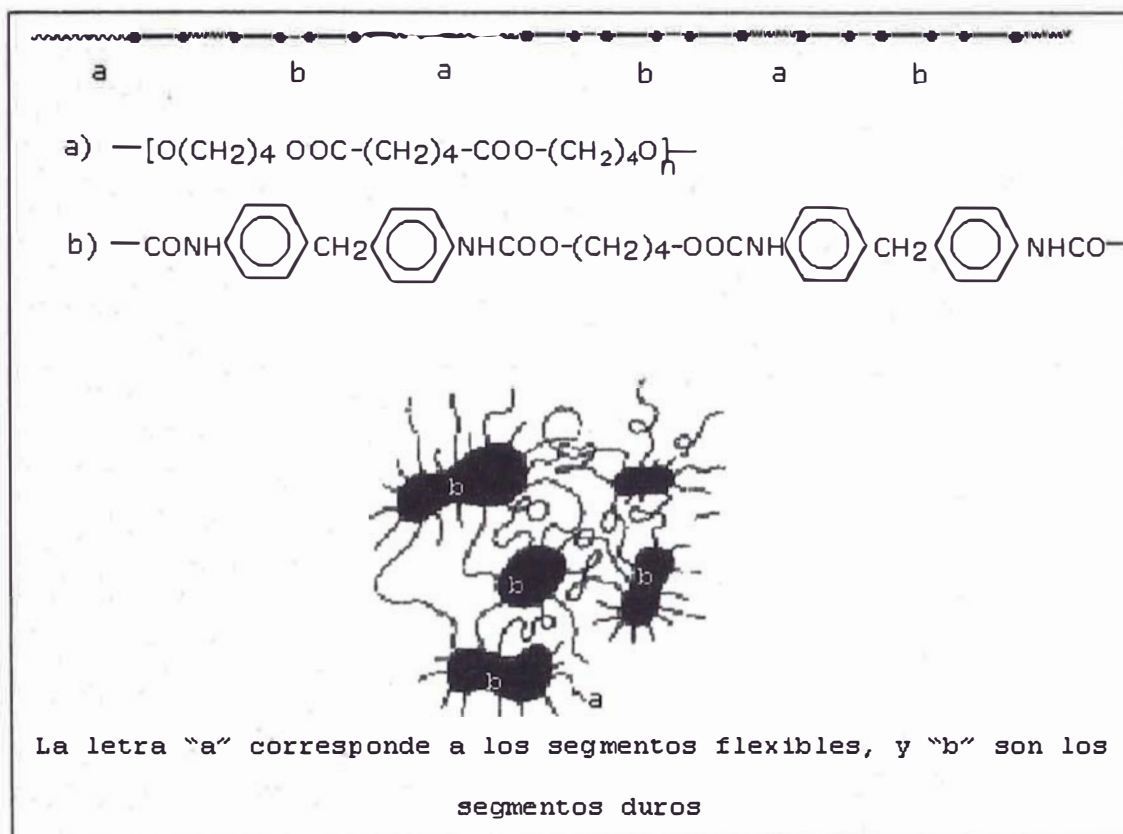
La estructura de los poliuretanos segmentados lineales es lo que compone los llamados poliuretanos termoplásticos (TPU's). La ventaja frente a los elastómeros, es su reprocesabilidad, lo que evita el desperdicio.

A una temperatura suficientemente alta los segmentos duros superan su T_g , o su punto de fusión, transformándose de cristalinos a plásticos, mezclándose con los segmentos blandos para formar una mezcla homogénea. Al bajar la temperatura, la incompatibilidad vuelve a originar una estructura de fases separadas, los segmentos duros hacen el papel de entrecruzamientos ⁽¹²⁾

No todos los poliuretanos segmentados lineales son auténticamente termoplásticos. Cuando los extensores de cadena son diaminas puede ocurrir que la temperatura de transición de los segmentos duros sea tan alta que simultáneamente se produzca degradación y, por consiguiente, pérdida de propiedades ⁽¹²⁾

FIGURA N° 6

ESTRUCTURA DE UN POLIURETANO SEGMENTADO



2.3 TIPOS DE POLIURETANOS

Los poliuretanos pueden ser de dos tipos: flexibles y rígidos, dependiendo del número de grupos "-OH" que contengan en su estructura^(12,13).

2.3.1 Poliuretanos Rígidos

Los poliuretanos rígidos se obtienen cuando el diisocianato se hace reaccionar con poliglicoles⁽¹⁴⁾.

Las espumas rígidas: son sistemas bicomponentes normalmente usados en los sistemas de aislamiento térmico y acústico, para moldeo o para protección de piezas y equipos de transporte⁽¹⁴⁾.

2.3.2 Poliuretanos Flexibles

Los poliuretanos flexibles se consiguen utilizando trioles obtenidos a partir del glicerol y del óxido de propileno. También se puede usar el óxido de etileno, aunque se prefiere el propileno porque le da mayor resistencia a la humedad⁽¹³⁾.

a) Las espumas flexibles

Se usan en los colchones, piezas de automóviles (FIGURA N°7), aislamientos acústicos, protección de materiales para transportes, cojines, los juguetes, etc. ⁽¹³⁾

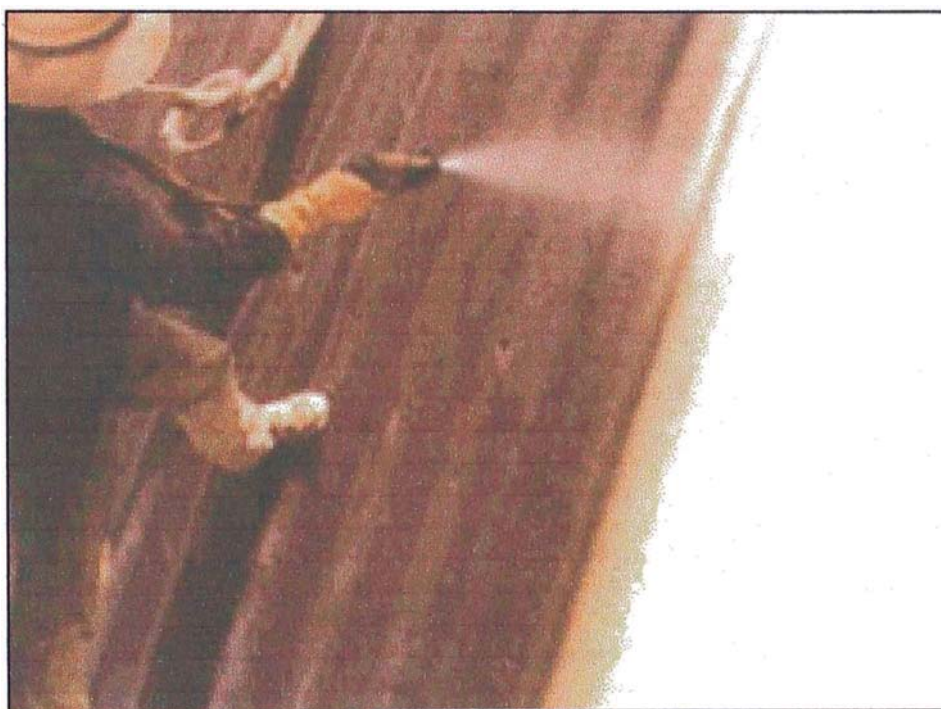
b) Elastómeros

Usado en varias aplicaciones, como el encapsulamiento electrónico, amortiguadores, tubos y ductos, bloques de moldeo, etc. ⁽¹³⁾

c) Tintas: normalmente son utilizados en aplicaciones donde existe la necesidad de buen acabado, excelente brillo, resistencia química buena adherencia y resistencia a los rayos UV. Ellos pueden ser bicomponentes o monocomponentes, normalmente los bicomponentes son de mejor resistencia y buena en todos los sentidos. ⁽¹³⁾

FIGURA N° 7

TINTAS DE POLIURETANOS



2.4 MÉTODOS DE FABRICACIÓN

De acuerdo a la secuencia de adición de reactivos, los poliuretanos pueden prepararse mediante dos procesos básicos⁽¹²⁾:

- Método One Shot
- Método del prepolímero

2.4.1 Método One Shot

Es el método más simple y económico, consiste en mezclar todos los reactivos y verter la mezcla en un molde, o en el caso de la espuma de bloque continuo en una banda transportadora donde tiene lugar el curado final. Este método es a menudo el elegido en la confección de espumas flexibles, campo altamente competitivo⁽¹⁴⁾.

2.4.2 Método Prepolímero

Este segundo método involucra la reacción del *poliol* con un exceso de *isocianato* para formar un polímero con grupos finales isocianato, denominado prepolímero, que es un líquido viscoso o un sólido con bajo punto de fusión⁽¹¹⁾.

El paso siguiente consiste en el agregado del extendedor de cadena para incrementar el peso molecular y/o formar entrecruzamientos, dependiendo de la funcionalidad del prepolímero y de la estequiometría de la reacción. En este

ultimo paso, lo mismo que en el método anterior, se pueden producir reacciones secundarias tales como la formación de alofanatos (reacción entre isocianato y uretano) o biuret (reacción entre isocianato y úrea) ^(11, 13, 14)

El método del prepolímero es el más usado; primero porque permite un mejor control de la reacción y del polímero final; al separar de la reacción el extendedor de cadena, y segundo, por razones de seguridad porque no quedan monómeros de isocianato libres sin reaccionar como en el método "one-shot" ^(13, 14)

Con la puesta en práctica de la nueva reglamentación europea y americana sobre etiquetado de sustancias peligrosas, aquellas con un cierto contenido en isocianato libre (muy bajo), las compañías que fabrican y comercializan prepolímeros están dirigiendo sus esfuerzos a la eliminación prácticamente completa del isocianato libre en sus productos y así evitar su etiquetado como sustancias peligrosas ⁽¹¹⁾

Para conseguir que el polímero en formación consiga un alto peso molecular y, por lo tanto, las mejores propiedades posibles, la estequiometría entre los grupos isocianato y los grupos alcohol (o amina) debe estar en relación 1:1, habitualmente se recurre en la industria a un pequeño

índice de 1.05:1, lo que dejaría un ligerísimo exceso de isocianato que puede reaccionar con los grupos uretano y úrea ya formados para dar entrecruzamientos de alofanato y biuret, mejorando así aún más las propiedades mecánicas⁽¹⁴⁾.

En el caso que se requiera polímeros de isocianurato, en los que los grupos isocianato reaccionan entre sí para formar trímeros, hay que emplear un exceso de isocianato en la formulación^(13,14)

Corrientemente se llega a índices de 2.00-2.50:1, aunque pueden ser mayores. Esto implica un aumento de la proporción de grupos de isocianurato frente a grupos uretano y úrea en el polímero final y, de hecho, según la definición ISO, una verdadera espuma de isocianurato debería tener un índice superior a 4:1⁽¹⁴⁾.

2.5 RELACIÓN ENTRE ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

Existen numerosos factores, entre los que se incluyen la naturaleza y funcionalidad de los reactivos de partida, estructura química, estequiometría, métodos de procesado, etc., con los que se puede variar obteniendo una vasta gama de materiales con diversas propiedades, hecho que pone de manifiesto el carácter versátil y aplicabilidad ⁽¹⁵⁾

La relación entre las propiedades de estos materiales y su estructura química (FIGURA N°8), puede resumirse en las siguientes propiedades ^(15,16).

2.5.1 Peso molecular

Cuando se incrementa el peso molecular, algunas propiedades, tales como resistencia a tracción, punto de fusión, elongación, elasticidad, temperatura de transición vítrea, etc., se incrementan hasta un valor límite y luego permanecen constantes ⁽¹⁵⁾

2.5.2 Rigidez de cadenas

La presencia de anillos aromáticos hace rígida la cadena polimérica y produce un punto de fusión más elevado, dureza y disminución de la elasticidad. Por otro lado, la presencia de enlaces flexibles, como por ejemplo enlaces éter, favorece la

elasticidad y menores punto de fusión y temperatura de transición vítrea ^(15,16)

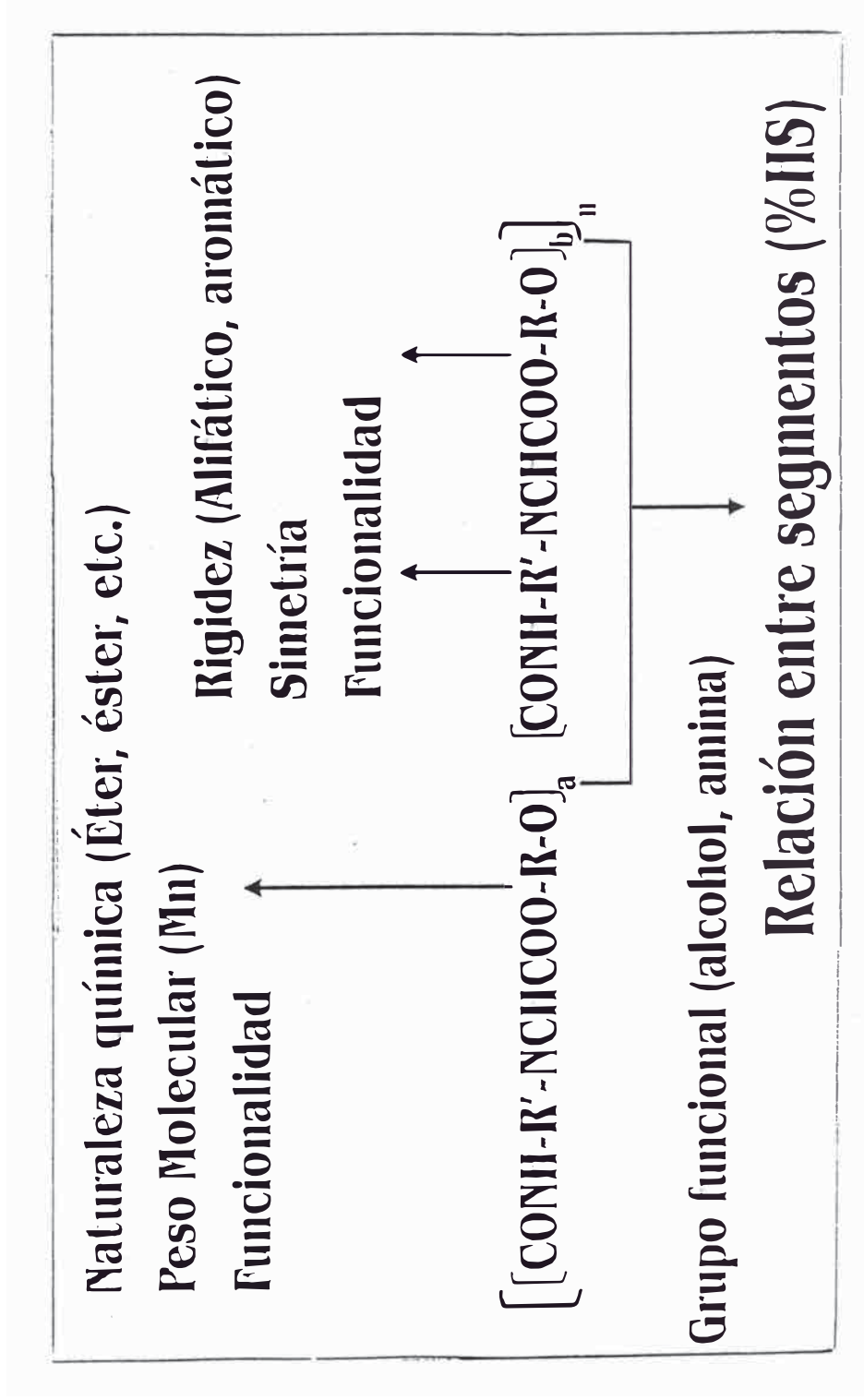
2.5.3 Cristalización

La linealidad y acercamiento de las cadenas poliméricas favorece la cristalinidad, lo cual conduce a una disminución en la solubilidad, elasticidad, elongación y flexibilidad, incrementando la resistencia la tensión, dureza y punto de fusión. Asimismo, la simetría de los reactivos influye en la capacidad de cristalización del producto formado ^(15,16)

2.5.4 Entrecruzamiento

Un incremento en el grado de entrecruzamiento produce un incremento en la rigidez, punto de ablandamiento y módulo de elasticidad para polímeros amorfos y reduce la elongación e hinchamiento por disolventes ^(15,16)

FIGURA Nº 8
ESQUEMA DE RELACION DE LAS PROPIEDADES CON LA ESTRUCTURA DE
LOS POLIURETANOS



2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En los poliuretanos, en general la caracterización no está dirigida a la identificación estructural de la cadena primaria, que ya queda establecida con los monómeros seleccionados, sino que está dirigida a evaluar la segregación de fases presente en el sistema y su ordenamiento. A su vez, la segregación de fases depende de la estructura química de las cadenas poliméricas y en menor medida de las condiciones de procesamiento, por lo que se trata de establecer las relaciones que existen entre la estructura y las propiedades resultantes ^(17,18)

Por otro lado, también puede desearse obtener información acerca de la composición química del sistema, para lo cual las técnicas de caracterización resultan de suma utilidad, entre ellas destacan ^(17,18).

- Termogravimetría (TGA)
- Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)
- Medidas Mecánicodinámicas (DMTA)
- Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)
- Difracción de Rayos X de Bajos ángulos (SAXD)
- Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

2.6.1 Termogravimetría (TGA)

Permite tener información acerca de la estabilidad térmica del polímero y sobre la estabilidad diferencial de los dos tipos de segmentos (flexible y duro) ⁽¹⁷⁾

En ocasiones también se puede usar en la cuantificación de aditivos como los plastificantes. El termograma obtenido representa la pérdida porcentual de peso en función de la temperatura. Las curvas miden la pérdida, pero antes de que ésta se produzca pueden estar actuando otros mecanismos de degradación que no impliquen una variación en el peso del sistema, pero si dan lugar a un deterioro irreversible de las propiedades mecánicas del material; por ese motivo, el inicio de pérdida de peso en polímeros en general no debe tomarse como un umbral de temperatura de procesado ⁽¹⁷⁾

2.6.2 Calorimetría Diferencial De Barrido

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) resulta de suma utilidad en la determinación del grado de mezclado de segmentos, y de la proporción de ambos, mediante el estudio de las transiciones térmicas que tienen lugar en el material. Estos eventos térmicos pueden ser, en orden creciente de temperatura: transición vítrea de los segmentos blandos, su posible cristalización, fusión de segmentos blandos, transición vítrea de los segmentos duros, fusión de

segmentos duros y degradación. A partir del termograma obtenido por esta técnica se pueden determinar en forma directa entalpías o calores de fusión, lo cual indica la presencia de fases puras y, en consecuencia, se puede cuantificar la proporción de fases presentes en el sistema. El valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) depende de la estructura química de la cadena primaria, pero la segregación de fases, o proporción de cada una puede hacer que varíe significativamente. El tratamiento térmico también puede afectar el valor de T_g y llevar a la formación de fases más puras aumentando el grado de segregación ⁽¹⁷⁾

2.6.3 Medidas Mecánico-Dinámicas (DMTA)

Se realizan como complemento de las medidas calorimétricas, dado que también detectan transiciones térmicas, pero a partir de la variación del módulo del material con la temperatura ⁽¹⁷⁾

Los copolímeros en bloque, presentan una curva tal como se muestra en la FIGURA N°9, donde se observa una caída del Módulo de Almacenamiento (E') debido a la T_g de los segmentos blandos, luego un tramo en el que el módulo permanece casi constante con la temperatura (zona denominada plateau), y finalmente una caída del módulo a altas temperaturas cuando se alcanza la T_g de los segmentos duros ⁽¹⁷⁾

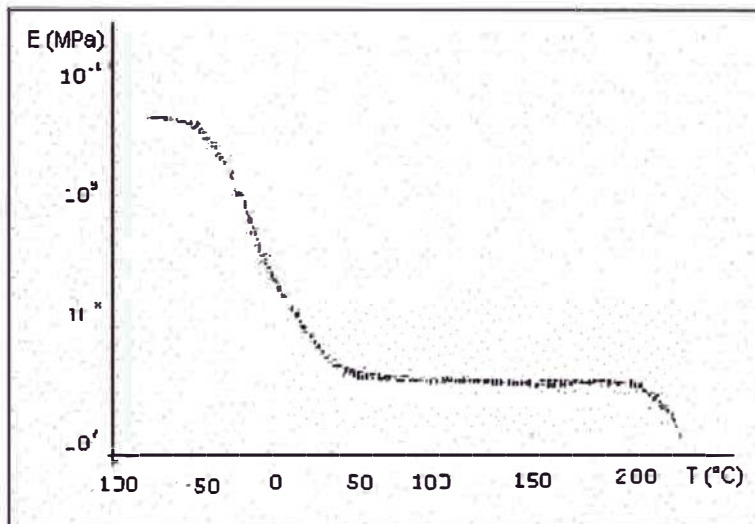
Desde el punto de vista práctico, esta técnica permite determinar el rango de temperatura de uso del material, que en este caso particular es el tramo donde el módulo permanece casi constante, intervalo en el cual el polímero posee características elastoméricas. Por último, esta técnica indica el umbral de máxima temperatura de uso del material, determinado por la Tg de segmentos duros ⁽¹⁷⁾

2.6.4 Microscopía Electrónica De Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM), permite la visualización directa de las fases, siempre y cuando haya suficiente contraste entre ellas en forma. De esta manera se pueden medir el tamaño medio de los segmentos y observar el tipo de ordenamiento, si es que existe alguno, como por ejemplo ordenamiento laminar, empaquetamiento hexagonal u otros reportados en la bibliografía ⁽¹⁸⁾

FIGURA N° 9

CURVA TÍPICA DE PROPIEDADES DINÁMICA DE UN POLIURETANO
SEGMENTADO



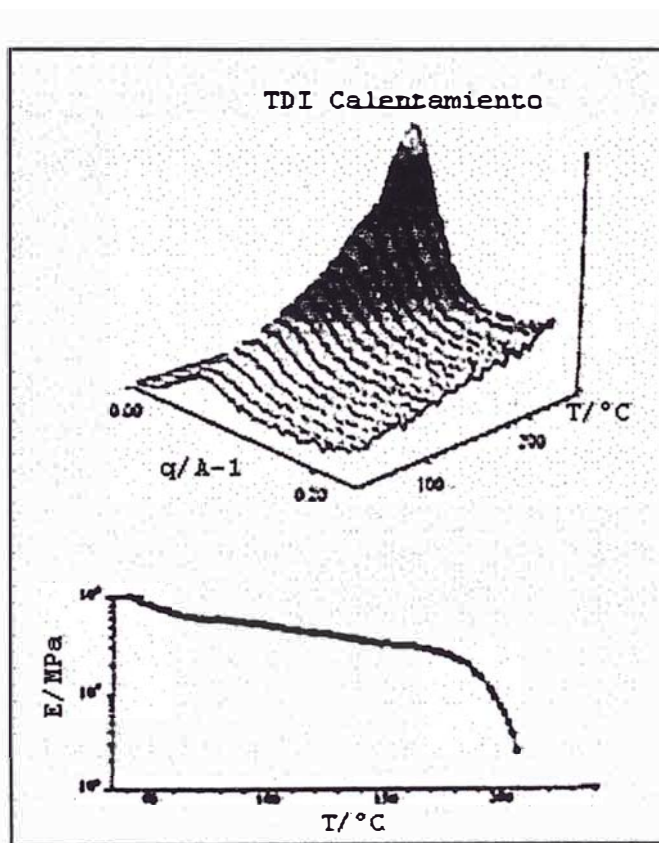
2.6.5 Difracción de los Rayos X de Bajos Ángulos (SAXD)

La técnica de difracción de los rayos X de bajos ángulos brinda información sobre la separación de fases. Así, la aparición de un pico máximo está asociada a la existencia de fases separadas y la posición de los picos informa la distancia media entre los centros de los distintos segmentos (18)

En los últimos años se ha podido avanzar mucho en el estudio de sistemas separados en fases debido al desarrollo de fuentes de radiación sincrotrón, las cuales posibilitan la obtención de espectros en segundos en lugar de las decenas de minutos que emplea un equipo convencional. Esta rapidez de adquisición hace posible el seguimiento en tiempo real de la evolución del sistema multifásico con la temperatura, como se observa en la FIGURA N°10. La difracción de rayos X de ángulo ancho (WAXD) se usa para estudiar la cristalinidad (18)

FIGURA N° 10

ESPECTRO SAXD DURANTE EL CALENTAMIENTO DE UN POLIURETANO
SEGMENTADO (ARRIBA) Y ESPECTRO DINAMOMECÁNICO (ABAJO)



2.6.6 Medición de las Propiedades Mecánicas

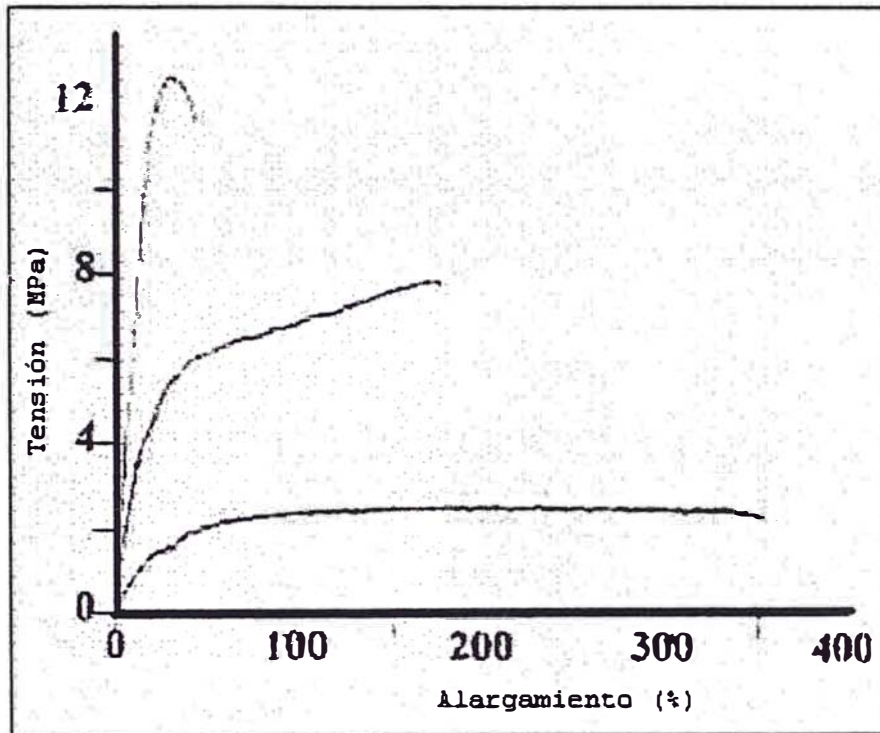
La medición de las propiedades mecánicas (Figura N°11), es fundamental en muchas aplicaciones y que dependen de los componentes, de la síntesis y del efecto que puede producir el procesado ⁽¹⁸⁾

Variando la estructura química y proporción de los reactivos puede controlarse la flexibilidad de segmentos, entrecruzamiento, orientación de segmentos, rigidez de unidades aromáticas, interacciones vía enlace de hidrógeno, etc. ⁽¹⁸⁾

La temperatura afecta también las propiedades mecánicas disminuyendo la tensión para una misma deformación aplicada con el aumento de la temperatura, lo cual puede explicarse por el ablandamiento viscoelástico de dominios de segmentos duros, que lleva a una disminución del entrecruzamiento físico efectivo de los mismos ⁽¹⁸⁾.

FIGURA N° 11

CURVAS DE TRACCIÓN DE TRES POLIURETANOS SEGMENTADOS



2.6.7 Otras Técnicas

En algunos casos se requiere determinar la composición de un polímero desconocido y llevar a cabo un trabajo de retroanálisis. Para esto se pueden emplear numerosas técnicas fisicoquímicas como son: espectroscopia ultravioleta(UV), resonancia magnética nuclear(RMN), espectroscopia de absorción atómica(AAS), cromatografía de gases acoplado a masas(GC-MS), cromatografía de alta resolución(HPLC), etc.⁽¹⁸⁾.

III. TECNOLOGÍAS DE PROCESADO DEL POLIURETANO

A diferencia de las técnicas de transformación de plásticos (extrusión inyección, etc.), la fabricación de espuma de poliuretano asume la importante función de llevar a cabo la etapa de reacción química. El fabricante de espumas habitualmente recibe productos líquidos del suministrador de materias primas y los mezcla para iniciar la reacción química del poliuretano ^(14,16)

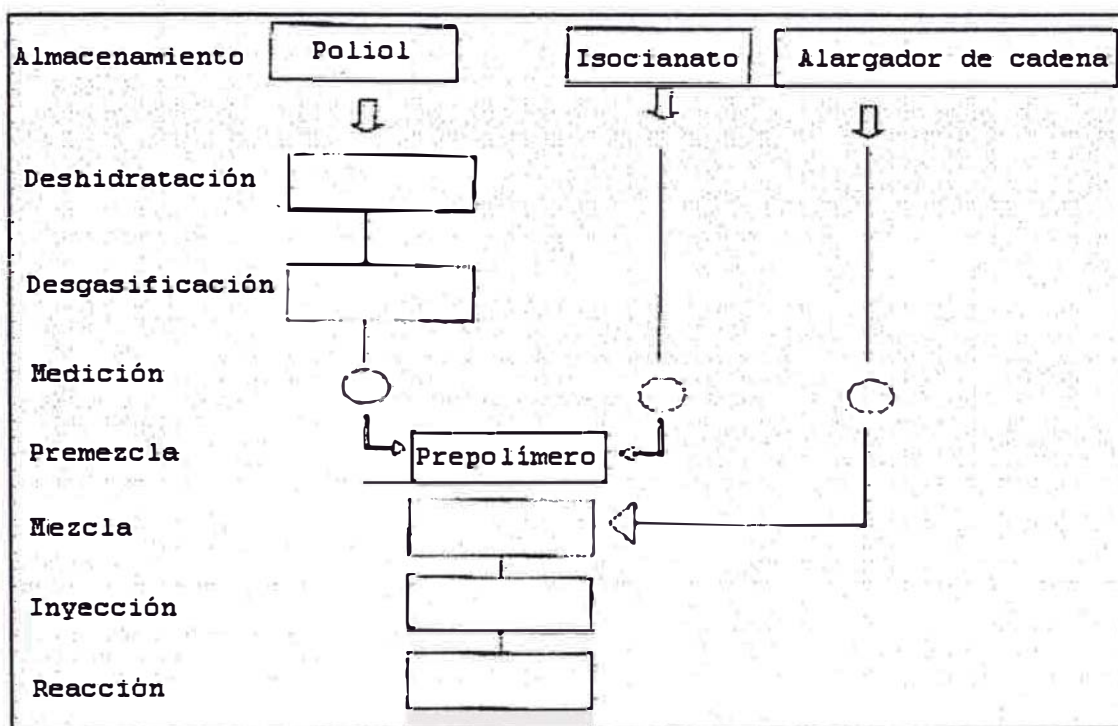
En sus primeros años, la industria del poliuretano utilizaba el proceso de prepolímero (FIGURA N°12). Aunque este tipo de proceso sigue vigente en la producción de elastómeros, la mayor parte del poliuretano se fabrica hoy en día mediante el proceso "one-shot" ^(14,16).

Entre los procesos de producción de poliuretanos destacan:

- Proceso de Moldeo por Inyección Reactivo(RIM)
- Proceso de Producción de Espumas en Bloques

FIGURA N°12

PROCESO PREPOLÍMERO



3.1 Proceso de Moldeo por Inyección Reactivo (RIM)

El RIM (Reactive Injection Moulding) es un proceso de alto rendimiento presenta las siguientes características ⁽¹⁹⁾:

- Las reacciones son muy rápidas y una mezcla mecánica no es viable.
- Al ser las reacciones tan rápidas se necesita una mezcla del polioliol y del isocianato en alta presión.

El RIM (Anexo 10 y Anexo 11), es el principal proceso de fabricación de los poliuretanos consta de las siguientes etapas ⁽¹⁹⁾.

3.1.1 Etapa 1: Entrega y almacenamiento de las materias primas

Polioliol e isocianatos son habitualmente transportados en cisternas. Para descargar el material se utiliza generalmente un compresor de aire seco. El manipulador debe asegurar que el material se mantenga siempre entre los límites de temperatura aconsejados para evitar cualquier incidencia, por ejemplo, cristalización del TDI ⁽¹⁹⁾

3.1.2 Etapa 2: Mezcla Intermediaria: Preparación de la formulación

El término formulación significa la mezcla de todos los (polioliol, agua, catalizadores, siliconas) que intervienen en

la reacción del poliuretano. El fabricante de espumas tendrá una formulación propia que se adapte al tipo de producto que fabrique y a su proceso de fabricación ⁽¹⁹⁾

Para controlar la densidad, viscosidad y asegurar la dosificación y mezcla exacta, el polioliol y el isocianato se deben mantener a una temperatura constante durante todo el proceso de inyección.

Durante la recirculación, la formulación de polioliol, a menudo de alta viscosidad, tiende a calentarse por fricción al pasar por las bombas y los inyectores. El control de la temperatura se puede conseguir con una camisa de refrigeración o, más eficazmente, por intercambiadores de calor ⁽¹⁹⁾

El material temperado y acondicionado se alimenta desde el depósito a las bombas de dosificación. Para asegurar que la bomba no cavite, es necesario mantener el depósito en nitrógeno o aire seco entre 2 y 3 bares. En el caso en que se añaden agentes de expansión en el tanque (dióxido de carbono) es necesario mantener el tanque a 10 bares ⁽¹⁹⁾

3.1.3 Etapa 3: Dosificación

La unidad de dosificación de alta presión ha sido descrita como uno de los elementos importantes del proceso del RIM,

deberá mezclar, en unos segundos, los componentes de alta reactividad e inyectar la mezcla en el molde antes del comienzo de la reacción. Este proceso debe realizarse con una sincronización precisa de los dos líquidos. Finalmente, el estrangulamiento que ofrecen los inyectores provocará una alta velocidad y una turbulencia que permitirá la mezcla adecuada de los componentes ⁽¹⁹⁾

La unidad de dosificación debe tomar los componentes de los depósitos y enviarlos al cabezal de mezcla, para realizar éste proceso, la unidad tiene dos modos de trabajo: el modo recirculación y el modo colada. El modo de recirculación permite llevar el producto aun modo estacionario. Una vez alcanzado al estado estacionario la unidad debe tener la posibilidad de pasar al modo colada instantáneamente ⁽¹⁹⁾

3.1.4 Etapa 4: Cabezal de mezcla

La otra etapa crítica del proceso RIM es la mezcla de los componentes. El cabezal es frecuentemente considerado como el corazón del proceso. Tiene las siguientes funciones:

- Desarrollar altas velocidades de los componentes para la colada en la cámara de mezcla.

Efectuar la colada en condiciones exactamente sincronizadas.

- Desarrollar turbulencia en la cámara de mezcla para mezclar íntimamente los dos líquidos.
- Limpiar la cámara de mezcla para cortar la reacción de poliuretano iniciada en la cámara.

La velocidad de los componentes determinará la calidad de la mezcla. A igual velocidad del poliol e isocianato, se obtiene mejor mezcla. Los fluidos deben llegar en régimen turbulento para obtener una mezcla íntima de los dos componentes ⁽¹⁹⁾

Los líquidos de viscosidad diferentes, como pueden ser el TDI (5cps) y un Poliol polimérico de alto contenido en sólidos (3600cps), son difíciles de mezclar, el de menor viscosidad fluye en torno al más viscoso. ⁽¹⁹⁾.

La mezcla, que se va a inyectar en un molde a menudo abierto, sale de la cámara en régimen turbulento y deberá alcanzar el modo laminar para evitar bolsas de aire que se puedan formar en la espuma. En efecto el polímero reacciona en el molde a alta velocidad y debe desplazar el aire presente en la cavidad en un tiempo muy corto. Si el fluido mantiene su régimen turbulento inicial, el polímero en formación atrapará las bolsas de aire que se hayan formado ⁽¹⁹⁾

3.1.5 Etapa 5: Moldeo

En esta etapa, la mezcla reaccionante fluye en el molde y toma su forma, melifica entre 5 y 10 segundos, y polimeriza in-situ hasta alcanzar las propiedades finales. Si la relación entre el poliol y el isocianato no ha sido correctamente mantenida durante la colada, o si el flujo laminar no ha sido alcanzado, nada se puede hacer en esta etapa para corregirlo ⁽¹⁹⁾

La reactividad alta de las formulaciones produce una reacción exotérmica que, con el carácter aislante del poliuretano, permitirá mantener el calor en el interior del polímero y así curar la espuma. En la superficie del molde se producirán intercambios de calor entre el polímero y el molde formándose así una piel. Para tener un curado uniforme de la piel se calientan los moldes ⁽¹⁹⁾

El molde es el reactor se realiza la polimerización. La máquina acondiciona, dosifica y mezcla los reactivos; el molde forma la pieza y controla la post-reacción ⁽¹⁹⁾

Al entrar los reactivos en el molde de forma líquida y a muy baja viscosidad, hay que prestar particular atención al acabado del molde y a su cierre. De no hacerlo, podría encontrarse defectos en la pieza acabada y por tanto pérdida

del material. Las operaciones y secuencias en el proceso de RIM son similares a las de inyección de plástico salvo en la aplicación del desmoldeante y en la limpieza regular del molde⁽¹⁹⁾.

3.1.6 Etapa 6: Desmoldeo

En el lapso de 2 a 3 minutos (en algunas aplicaciones menos) el polímero alcanza la suficiente reticulación para poder ser manipulado, pero sigue reaccionando con la humedad del aire⁽¹⁹⁾.

3.1.7 Etapa 7: Puesta a Punto del Molde

Una vez retirada la parte moldeada se prepara el molde para un nuevo ciclo. Esta etapa suele consistir en la aplicación de un desmoldeante⁽¹⁹⁾

3.1.8 Etapa 8: Pieza terminada

Una vez sacada la pieza moldeada se recorta las rebabas que se formaron entre la parte superior e inferior del molde⁽¹⁹⁾.

3.2 PRODUCCIÓN DE ESPUMAS EN BLOQUE

Las instalaciones empleadas para la producción de espumas en bloque constan de las siguientes partes⁽¹⁹⁾:

- Zona de almacenamiento y acondicionamiento de materias primas.

- Zona de dosificación.
- Zona de espumación.
- Zona de curado.
- Zona de almacenamiento y conformado.

3.2.1 Almacenamiento y acondicionamiento de materias primas

En esta zona, se almacenan y acondicionan las materias primas que van a formar parte de la mezcla reaccionante ⁽¹⁹⁾

Es muy importante controlar la temperatura de las materias primas, en especial de polioles e isocianatos, en todo momento, dentro del intervalo \pm de la temperatura estándar del proceso (normalmente torno a los 20°C) ⁽¹⁹⁾

Se sabe que la temperatura varía con la viscosidad, densidad y reactividad de los polioles e isocianatos. Además las máquinas dosificadoras, en su mayoría, dosifican los reactivos en volumen, por lo que cualquier cambio de temperatura varía la relación entre ellos. Por añadidura, las reacciones paralelas también se ven afectadas por dicho parámetro ⁽¹⁹⁾

En consecuencia los cambios de temperatura no sólo afectan a la reacción estequiométrica entre el polioliol y el isocianato, sino también a la calidad final del producto y a la facilidad para reproducir el proceso ⁽¹⁹⁾

Para mantener la temperatura dentro del anterior intervalo se emplean diversos métodos ⁽¹⁹⁾:

- Depósitos con camisa por la que circula un fluido termostático: Para obtener una temperatura uniforme se necesitan depósitos con agitador, o bien la recirculación del producto.
- Resistencia eléctrica: Tienen un bajo costo, pero se necesitan altas recirculaciones, así como un buen diseño que evite recalentamientos locales de los reactivos.
- Cambiadores de calor externos: Se emplean para productos de baja viscosidad en sustitución de la camisa.

En el acondicionamiento también se ha de eliminar el exceso de burbujas de aire o nitrógeno retenidas en el seno de los reactivos, ya que de ello depende la exactitud de la medida volumétrica de los dosificadores ⁽¹⁹⁾

3.2.2 Dosificación ⁽¹⁹⁾.

La dosificación más exacta se realiza mediante pesado de los reactantes, pero esta operación sólo se realiza a escala

laboratorio. En producción, el método más usual son las bombas volumétricas, cuyo tipo depende del número de componentes, sus propiedades, la precisión requerida y las presiones de trabajo.

Las bombas de dosificación de isocianato requieren un buen sellado para evitar la entrada de aire, ya que la humedad de éste reaccionaría con el isocianato formando cristales de urea.

Dependiendo de la presión de trabajo las bombas empleadas pueden ser:

- Bombas de engranaje: para maquinaria de baja presión (3.5-14 Kg/cm²)
- Bombas de Pistón: para maquinaria de alta presión (100-200 Kg/cm²)

También se emplea rotómetros o cualquier otro medidor de flujo, para controlar el caudal de las materias primas.

3.2.3 Espumación ⁽¹⁹⁾.

El Proceso de espumación comienza con la mezcla de las distintas materias primas en el cabezal de mezcla, conocido normalmente como el corazón de la máquina de espumación, debido a la gran importancia que tiene el mezclado en este proceso.

Los cabezales de mezcla empleados en la producción de espumas de bloque son mezcladores de baja o alta presión. Consisten en un cilindro en cuyo interior se aloja un agitador que, al girar, realiza la mezcla de los distintos componentes. El empleo de agitadores permite el procesado de materiales altamente viscosos.

Este tipo de mezclador no suele permitir la recirculación de las materias primas, pero ello se puede lograr con la implantación de válvulas de tres vías en las líneas de los productos que lo requieran. La limpieza del mezclador se ha de realizar con un disolvente.

Una vez realizado el acondicionamiento, la dosificación y el mezclado de las materias primas, se llevan a cabo las siguientes operaciones:

- Vertido continuo de la mezcla en la cinta transportadora protegida por un papel o plástico.
- Transporte de la espuma durante su reacción y eliminación de los papeles o plásticos protectores.
- Evacuación de los productos volátiles formados durante la reacción.

Las máquinas empleadas (FIGURA N°13) tienen los siguientes dispositivos:

- Alimentador de papel o plástico
- Panel de control
- Cinta transportadora y túnel de evacuación de volátiles.
- Sistema de eliminación de papel o plástico.
- Dispositivo de corte.
- Cinta transportadora de la espuma hasta la zona de curado.

El papel en forma de U, es necesario para proteger, la cinta transportadora y las paredes de la máquina del extraordinario poder adhesivo del poliuretano(en ocasiones también la parte superior), se forma normalmente mediante tres papeles(dos laterales y uno de fondo.

Para facilitar el desprendimiento posterior del papel se suele recubrir éste con film de PE(polietileno) o PP(polipropileno).

El panel de control monitoriza todas las variables del proceso y consta de alarmas sonoras y visuales que avisan de posibles fallos en el sistema. En caso de una caída de

presión en las líneas de alimentación, el sistema de alarma además de avisar, detiene automáticamente la máquina.

El cabezal de mezcla se distribuye lo más homogéneamente posible la mezcla en todo el ancho del papel. Para ello, se emplean cabezales de mezcla que se mueven transversalmente al papel o bien cabezales con dos salidas que dividen la mezcla en dos corrientes. Sin embargo el vertido mas uniforme se obtiene mediante un cilindro distribuidor que ocupa todo el ancho del papel. La cinta transportadora tiene una superficie plana para prevenir defectos en el fondo del bloque.

Asimismo, es necesario que mantenga un cierto ángulo con el plano horizontal para permitir que la mezcla reaccionante fluya y evitar de este modo, defectos en los bloques. Dicho ángulo suele estar comprendido entre 1 y 10 grados, ya que un ángulo mayor podría provocar que la mezcla reaccionante pasará por debajo de la espuma ya formada dando lugar a la formación de grietas. La longitud de la cinta transportadora varía entre 12 y 40 m, dependiendo del caudal de la máquina.

En la parte inferior de la cinta transportadora inclinada, se emplea otra cinta transportadora horizontal para llevar el bloque de espuma hacia la zona de corte. Para evitar una brusca transición desde la cinta inclinada a la horizontal, que podría producir compresiones (parte superior) y

tracciones (parte inferior) en la espuma (especialmente los bloques muy altos), se suele colocar entre ambas otra cinta ligeramente inclinada. El movimiento de todas las cintas transportadoras debe estar sincronizado para evitar que se produzcan esfuerzos de tracción o compresión en la espuma.

Al final del crecimiento de la espuma se produce la liberación de los gases que generan la estructura celular de la espuma (dióxido de carbono, cloruro de metileno) y de pequeñas cantidades de isocianato y amina. Por ello, la sección de reacción debe enclaustrarse en el interior del túnel de ventilación, que evite la entrada de estos productos en la zona de trabajo y los traslade a un sistema de purificación de gases, donde son tratados antes de evacuarlos a la atmósfera.

Los papeles laterales son eliminados y recogidos en un cilindro sincronizado con la velocidad de la cinta transportadora, normalmente al final del túnel, antes de que el bloque de espuma alcance su consistencia final.

Por su parte, el papel de fondo (y el superior si lo hubiera) se elimina en la zona de transición entre la cinta transportadora inclinada y la horizontal.

Una vez separado el papel, el bloque es trasladado a la zona de corte, donde se obtienen bloques más pequeños para poder almacenarlos en la zona de curado. En esta zona alcanza las propiedades finales transcurridas 12 o 24 horas, una vez agotado los grupos NCO residuales.

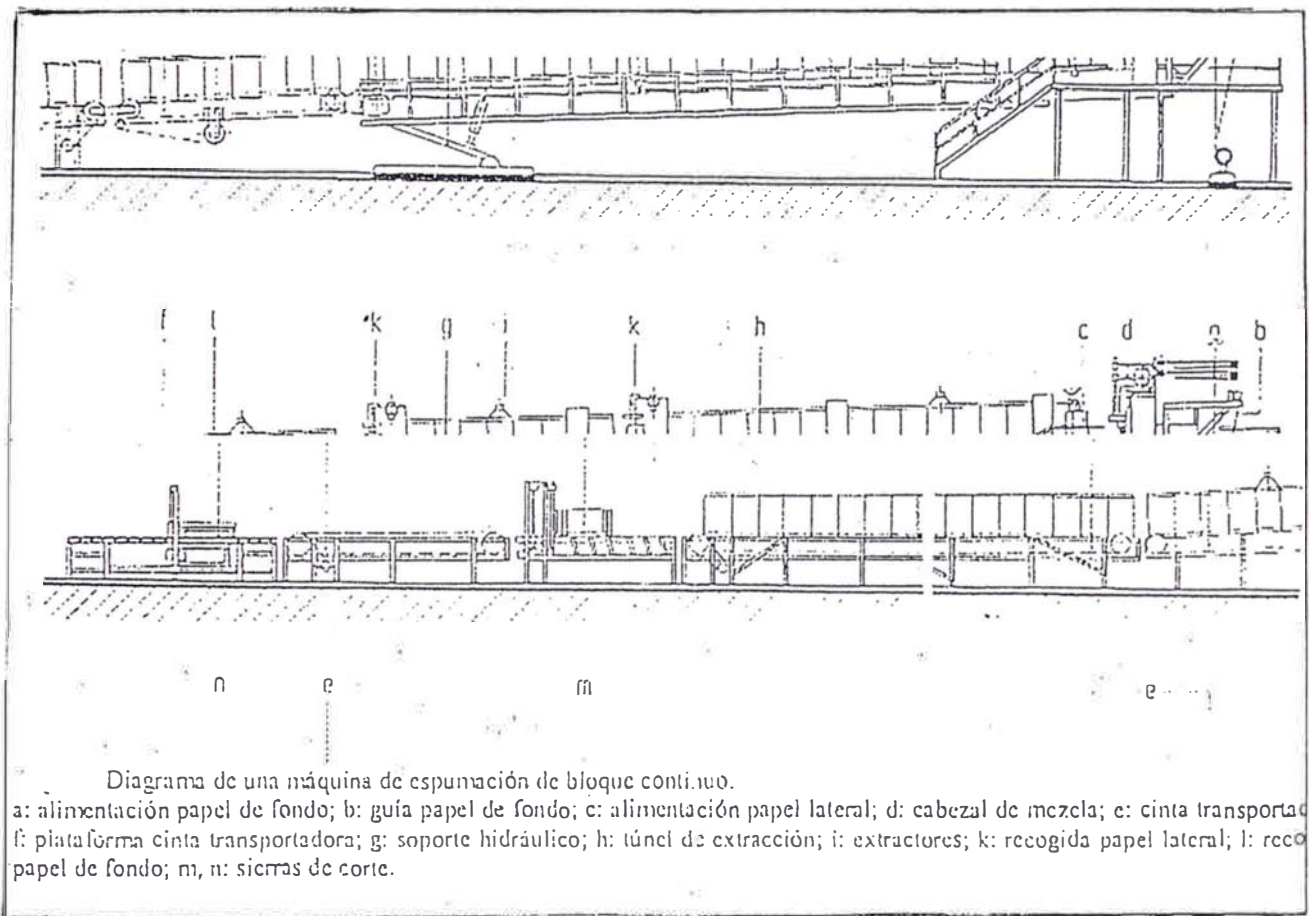
Una vez curada la espuma es transportada a la zona de almacenamiento, después de donde será enviada a la zona de conformado para darle su forma final. El conformado tiene lugar bien en las instalaciones de producción, o bien en las del productor del artículo final.

El proceso de espumación convencional da lugar a bloques con cúpula, ya que la mezcla reaccionante, debido a la fricción con el papel y al contacto con una superficie más fría, crece más lentamente, que en el centro del bloque. Éste fenómeno reduce la cantidad de espuma que puede ser empleada, debido a que los procesos de conformado de espuma requieren bloques rectangulares.

Cuanto más pequeño son los bloques más grandes son los restos de espuma que se generan por este motivo. Por esta razón se llevan acabo otros procesos que proporcionan bloques de espuma rectangulares de mayor tamaño.

FIGURA N° 13

DIAGRAMA DE UNA MÁQUINA DE ESPUMACIÓN DE BLOQUE CONTINUO



3.3 APLICACIONES

Los poliuretanos, en cuanto a sus aplicaciones (Ver Anexo 12), pueden clasificarse en distintas formas, según el sector industrial (automoción, medicina, etc.). Pero la clasificación más habitual es de acuerdo a las clases de productos producido: espumas flexibles, espumas rígidas y CASE (recubrimientos, adhesivos, sellantes y elastómeros) ^(20,21,22).

3.3.1 Espumas Flexibles

Se encuentran en los asientos de vehículos y en el mobiliario (colchones, sofás, etc.), además de emplearse en la fabricación de espumas, rodillos de pintado y de muchos más productos. Estas espumas de celdilla abierta son más resistentes a la oxidación y al envejecimiento que las espumas de látex. Se fabrican tanto a partir de TDI como de MDI y de poliéter y poliéster ⁽²⁰⁾

3.3.2 Espumas Semirígidas y Rígidas

Suelen estar más entrecruzadas que las flexibles y la celdilla esta cerrada. Su aplicación principal es como material termoaislante, especialmente en frigoríficos, refrigeradores y paneles sándwich, aportan resistencia estructural al producto ⁽²¹⁾

3.3. CASE

Es la clase de productos con mayor valor añadido. Entre ellos se encuentran los recubrimientos, adhesivos, sellantes, elastómeros, etc. ⁽²²⁾

3.3.1 Recubrimientos

Los recubrimientos pueden ser elásticos (como membranas), más rígidos (como las lacas), o pinturas. Estos materiales son muy útiles como protección superficial por su tenacidad y alta resistencia a la abrasión. En su formulación se usan la mayoría de los isocianatos disponibles comercialmente, aunque en el caso de que vayan expuestos a la luz solar los aromáticos pueden amarillear, y por ello se prefieren los alifáticos ⁽²²⁾

Existe también una gran disponibilidad comercial de productos que no son poliuretanos propiamente, sino híbridos poliuretano-acrílicos ⁽²²⁾

Debido a las regulaciones en materia medioambiental se están derivando de sistemas en base solvente a sistemas en base acuosa, o sin disolventes, no solo para recubrimientos sino también para adhesivos y sellantes ⁽²²⁾

3.3.2 Adhesivos

El hecho de que los poliuretanos puedan reaccionar a temperatura ambiente les ha hecho particularmente útiles como adhesivos. Se pueden desarrollar fuerzas de unión grandes a partir de fuerzas físicas y enlaces de hidrógeno y/o enlaces covalentes con la superficie del sustrato. Como en el caso de los recubrimientos, pueden ser mono o bicomponentes y aplicarse en masa (termofusibles) o desde disolución (disolvente o base acuosa) ⁽²²⁾

Es común que los sistemas adhesivos de poliuretano estén mezclados con otros polímeros. Aunque pueden usarse para unir prácticamente cualquier pareja de materiales, y crear nuevas uniones rígidas o elásticas, en la industria del calzado, adquieren especial relevancia los tipos de elásticos para unir la suela polimérica (o de cuero) con la parte superior del calzado (cuero, textil o cuero sintético). También ocupan una cuota del mercado de aglomerantes (binders) para unión de materiales particulados como residuos de espumas, astillas de madera, paja, arena de fundición, gránulos de caucho vulcanizado o corcho ⁽²²⁾

3.3.3 Sellantes

Esta aplicación está generando cada vez más importancia, sobre todo en el sector de la automoción, para la formación

in situ de juntas espumadas con un robot que deposita de forma precisa la mezcla reaccionante. También, con una función de sellante y adhesivo a la vez, en pegado directo de lunas fijas con sistemas de poliuretanos está sustituyendo al viejo sistema de encapsulamiento. El otro gran campo de aplicación de los sellantes es la construcción ⁽²²⁾

Los sistemas deben cumplir requerimientos de flujo para su deposición y de durabilidad en las propiedades finales, para que la junta no pierda su función de estanqueidad ⁽²²⁾

3.3.4 Elastómeros

Los elastómeros de PUR, como ya se ha mencionado anteriormente, se formulan para que tengan ciertas características sobre salientes, como gran resistencia a la abrasión y a la fatiga o buenas propiedades a bajas temperaturas. Los elastómeros pueden ser termoplásticos, con una estructura de fases separadas o termoestables. Estos últimos se pueden fabricar con el equipo tradicional para cauchos (tipo masticables) o por colada, vertiendo la mezcla reaccionante líquida al molde para su curado. Los TPU's se pueden transformar con la maquinaria para plásticos, inyectoras y extrusoras. Se pueden fabricar multitud de productos con Los poliuretanos, como juguetes, neumáticos, suelas de calzado, películas elásticas, etc. ⁽²²⁾

IV. POLIURETANOS Y MEDIO AMBIENTE

Los PU's tienen la capacidad de ser reutilizados mediante procesos adecuados de reciclaje químico o mecánico los productos fabricados a partir de materias primas de poliuretano contribuyen de manera importante a preservar los recursos naturales^(21, 22).

En la demolición de edificios, las espumas rígidas de poliuretano pueden ser incineradas en las instalaciones de incineración de desechos domésticos. De esta manera se pueden ahorrar de una manera económica y ecológica fuentes de energía primaria como petróleo, gas o carbón^(21, 22).

4.1 PRINCIPALES PROCESOS DE RECICLAJE

Se pueden seguir una gran variedad de caminos para reciclar los poliuretanos, entre ellos destacan:

- Reciclaje Mecánico
- Reciclaje Químico
- Recuperación Energética

4.1.1 Reciclaje Mecánico

Los poliuretanos pueden ser triturados y una vez que están convertidos en polvo pueden reutilizarse en la producción de nuevas espumas⁽²¹⁾.

Los gránulos de espuma flexible finamente triturados pueden ser enlazados entre ellos dando lugar a una variedad de productos que se usan en las prendas deportivas. Estos productos enlazados se pueden enlazar otra vez dando lugar a un ciclo de aprovechamiento que puede llegar a ser bastante largo⁽²¹⁾.

Mediante un proceso de aglomerado y prensado se fabrica paneles

de alta calidad de espuma rígida de poliuretano aptos para uso en ambientes húmedos. El proceso consiste en triturar y pulverizar la espuma rígida, tratarla con una aglomerante de poliuretano y finalmente prensarla bajo la acción de presión y de calor para formar paneles. El material así obtenido presenta, en comparación a las planchas convencionales de viruta de madera, una mejor resistencia a la humedad. Los campos de aplicación son construcciones interiores de barcos, locales húmedos, suelos de polideportivos, soportes para letreros y pancartas publicitarias⁽²¹⁾.

La espuma rígida finamente pulverizada puede ser añadida a uno de los componentes de las materias primas para la fabricación de nuevos materiales de poliuretano. Esta es una manera económica de reintroducir el material a su uso original⁽²¹⁾.

4.1.2 Recuperación Energética

Se están estudiando nuevas tecnologías para convertir los poliuretanos de desecho en energía utilizable. En algunos experimentos propuestos por la PURRC (Polyurethanes Recycle and Recovery Council, USA) se aumentó la cantidad desperdicios quemados por una planta incineradora en un 20% en peso con poliuretanos, encontrando que las emisiones de

ceniza no habían aumentado significativamente. En Europa la ISOPA (European Isocyanate Producer Association) controla la incineración de poliuretanos, la energía que se desprende de este proceso se usa en producir energía eléctrica⁽²²⁾.

Un ejemplo de la recuperación de energía a partir de viejas espumas rígidas de Poliuretano es la incineración de los residuos sólidos urbanos (RSU) en modernas centrales térmicas⁽²²⁾

Diversos ensayos han demostrado que las emisiones son inofensivas y que los valores máximos establecidos por las autoridades son respetados. Bajo determinadas condiciones, los materiales de espuma rígida compactada pueden ser utilizados como combustibles alternativos en fábricas de cemento o como agentes reductores para el mineral de hierro en los altos hornos⁽²²⁾.

Siempre es mejor evitar la generación de residuos que tener que eliminarlos. Las espumas rígidas de poliuretano pueden envejecer con "su" edificio, ya que poseen una vida útil de 50 años, o más. Por ejemplo, los paneles compuestos con núcleo de poliuretano pueden ser reutilizados en edificaciones nuevas gracias a su gran estabilidad en el

tiempo, sobre todo si se trata de paneles con capas de cobertura estables de chapas metálicas⁽²¹⁾.

4.1.3 Reciclaje Químico

Este reciclaje ha sido el resultado de unos 200 procesos de patentes, dando lugar a los métodos siguientes:

La glicólisis es la licuefacción del poliuretano por la acción de glicoles. Es un proceso por el cual los poliuretanos reaccionan con dioles a una temperatura alrededor de 200 °C produciendo polioles, así pueden sustituir parcialmente los polioles originales. Su utilización se centra en las espumas rígidas de poliuretano y en los elementos de construcción de poliuretano reforzados con mantas de lana de vidrio⁽²²⁾.

La hidrólisis puede producir tanto polioles como aminas intermedias para los procesos de síntesis de poliuretanos. Una vez recuperados los polioles también pueden ser usados como combustible⁽²²⁾.

La pirólisis es un proceso que transforma los poliuretanos y los plásticos en gas y gasoil en condiciones de calor sin oxígeno⁽²²⁾

La pureza de los gases y aceites derivados de los procesos de pirólisis y hidrogenación y el coste de producir los productos finales son asuntos importantes que faltan resolver⁽²¹⁾.

4.2 POSICIÓN DE LOS POLIURETANOS EN EL MERCADO MUNDIAL

El mercado del PU, se inició en los años 1930, y alcanzó en el 2000 un consumo mundial del orden de 8,5 millones de toneladas, y 9,5 millones de toneladas, en el 2002(FIGURA N°14); con la previsión de 10,8 millones de toneladas, en el 2004 ⁽²³⁾

En la actualidad el PU ocupa la sexta posición, con aproximadamente 5% del mercado de los plásticos más vendido en el mundo, demostrando ser uno de los productos más versátiles usados por la industria. Los centros consumidores más grandes son América del Norte, Europa y el Continente asiático⁽²³⁾.

Es posible obtener infinitas variaciones de productos por la combinación de diferentes tipos de materias primas como polioles, isocianatos y aditivos. Ciento de aplicaciones han sido desarrolladas para atender diversos segmentos de mercado⁽²³⁾

En el área de espumas flexibles de PU se popularizaron en los segmentos de colchones, tapiz y los asientos automotores; los semi-rígidos en la industria automotriz en forma de descansa-brazos, tableros, parachoques, etc.; en los micro-celulares, en los zapatos; y los rígidos en aislamiento térmico de refrigeradoras, congeladores y camiones frigoríficos, en construcción civil en paneles de división, etc. En la mayoría de las regiones, la demanda de espumas crecen en tasas de 3-5% entre 1996 a 2002, siendo más grande para las espumas rígidas de PU. Además los PU's sólidos usados como el elastómeros, pinturas y revestimientos, adhesivos, fibras, sellantes y impermeabilizantes, encapsulamiento eléctrico, etc. Los consumos aproximados, en el 2000, en los diferentes segmentos industriales diferentes se muestra en la FIGURA N°15. Actualmente el PU en sus formas de espumas flexible, rígida, revestimientos, elastómeros, fibras, etc. Representan cerca de 20 Kg del material usado en los carros de pasajeros⁽²³⁾.

En la producción PU los diferentes reactantes usados, como polioles, isocianatos y extensores de cadena; y aditivos como catalizadores, agentes de la expansión, surfactantes, etc.

(23)

Diversos tipos de polioles son encontrados en el mercado mundial como: el poli(oxipropileno/etileno) el glicóis (PPG's), poliésteres de polioles, poli(oxitetrametileno) el glicóis (PTMEG o PTHF), glicóis de policaprolactonas, polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH), los polioles derivados del aceite de plantas, etc. Sin embargo, los polioles más consumido son los poliéteres de diferentes estructuras a base de PPG's⁽²³⁾.

El 95% de isocianatos consumidos son a base del diisocianato del tolueno (TDI), o a base del metileno-difenil-isocianato (MDI) o de sus derivados.

FIGURA N° 14

DEMANDA MUNDIAL DE POLIURETANOS EN EL 2002

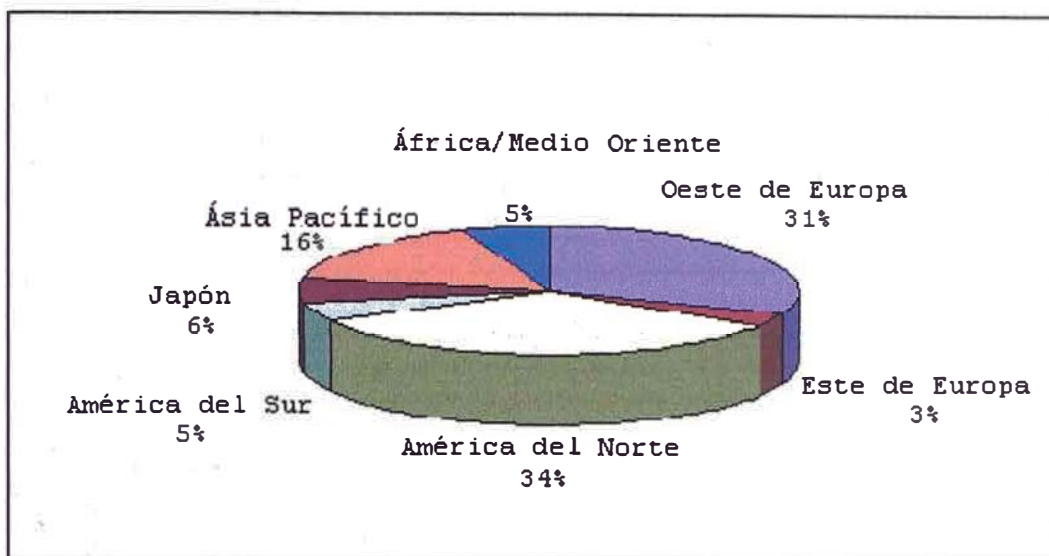
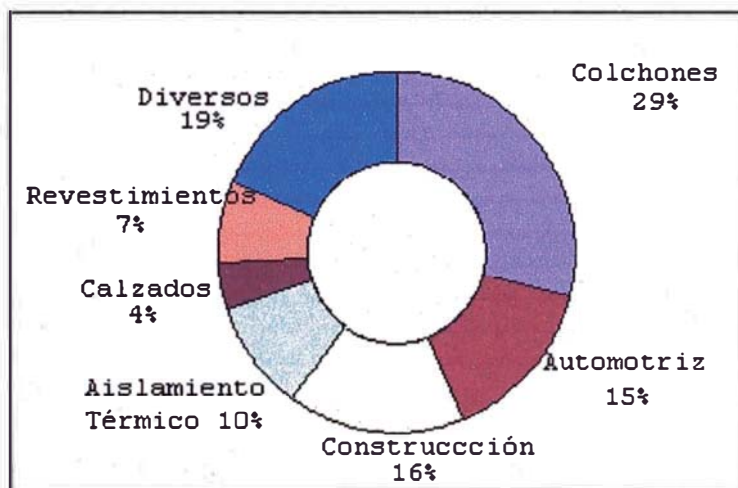


FIGURA N° 15

CONSUMO MUNDIAL DE LOS POLIURETANOS POR SEGMENTO EN EL 2002



V. GENERALIDADES SOBRE EL COMERCIO

EXTERIOR

5.1 COMUNIDAD ANDINA⁽²³⁾

La Comunidad Andina tiene una serie de instrumentos aduaneros que facilitan las transacciones comerciales de sus países miembros (Anexo 13). Entre ellos, figuran la Nomenclatura Común Nandina (Decisión 507 que deroga la 381 y 422), las normas sobre Valoración Aduanera (Decisión 378), la Declaración Andina de Valor (Decisión 379), Tránsito Aduanero Internacional (Decisión 477) y Asistencia Mutua y Cooperación entre las Administraciones Aduaneras de los Países Miembros de la Comunidad Andina (Decisión 478).

La Nomenclatura Nandina es utilizada para designar, clasificar y codificar las mercancías de manera uniforme. La norma de Valoración Aduanera permite a los países contar con una misma base imponible para la aplicación de los gravámenes arancelarios a los productos importados. La Decisión sobre Tránsito Aduanero establece los procedimientos que deben

seguir las aduanas para la prevención, control y lucha contra el contrabando y los demás ilícitos aduaneros.

5.1.1 Nomenclatura NANDINA

La Nomenclatura Comun de los Paises Miembros de la Comunidad Andina (NANDINA) es un instrumento de comercio exterior que se utiliza para designar, clasificar y codificar las mercancías, basada en un instrumento de clasificación internacional, el Sistema Armonizado, el cual es gestionado por la Organización Mundial de Aduanas (OMA).

Mediante la Decisión 507, aprobado el 22 de Junio del 2001, se deroga las Decisiones 381 y 422, se incorpora el texto unico de la NANDINA, teniendo en cuenta la ultima modificación de los textos legales del Sistema Armonizado, introducidos por la Tercera Enmienda contenida en la Recomendación de la Organización Mundial de Aduanas (OMA) que entró en vigencia el 01 de Enero del 2002.

Dicha decisión recoge también la versión única en español del Sistema Armonizado, aprobada en el 2000 en el marco del Convenio Multilateral sobre Cooperación y Asistencia Mutua entre las Direcciones de Aduanas de América Latina, España y Portugal (Convenio de México).

5.1.2 Valoración Aduanera

Una norma común de Valoración Aduanera permite a los países contar con una misma base imponible para la aplicación de los gravámenes arancelarios a los productos importados que ingresan a un territorio aduanero, a fin de evitar distorsiones y desviaciones del tráfico del comercio.

La normativa andina sobre Valoración Aduanera fue aprobada inicialmente mediante la decisión 364 del 21 de julio de 1996. Con estas Decisiones se acogió a lo dispuesto en el Acuerdo del Valor del GATT resultado de la Ronda de Tokio.

Como consecuencia de la conclusión de las negociaciones de la Ronda de Uruguay y de la entrada en vigencia del Acuerdo sobre la Organización Mundial del Comercio (OMC), a los países le correspondió aplicar el nuevo Acuerdo relativo a la aplicación del Artículo VII del Acuerdo General sobre Aranceles Aduaneros y Comercio de 1994 (Acuerdo del Valor del GATT de 1994).

En tal sentido, y a fin de adecuar la normativa andina con el Acuerdo de la OMC, se aprobó la Decisión 378 del 19 de junio de 1995 sobre Valoración Aduanera, que sustituyó a las Decisiones 326 y 364.

La Decisión 378 establece que para los efectos de la Valoración Aduanera, los Países miembros se regirán por dicha Decisión y por lo dispuesto en el texto del "Acuerdo del Valor del GATT de 1994". Las disposiciones contenidas en esta Decisión están referidas a las reservas permitidas y a las opciones de dicho acuerdo, que quedaron libradas a las Decisiones de los países (Por ejemplo, precios o valores mínimos, elección de una base CIF en la determinación del valor, trato de los intereses en el valor de aduanas, entre otros)

Por último, la Comisión aprobó la Decisión 379 sobre la Declaración Andina de Valor con el objeto de armonizar la documentación que se solicite para acreditar el valor en aduana, la misma que no sería mayor a lo que razonablemente pueda solicitarse para cumplir lo previsto en el Acuerdo del Valor del GATT de 1994.

5.2 SUPERINTENDENCIA NACIONAL DE ADUANAS DEL PERÚ

La Superintendencia Nacional de Aduanas del Perú, a la que también se le denomina ADUANAS, es una Institución Pública Descentralizada del Sector Economía y Finanzas, con personería jurídica de Derecho Público, creada por Ley 25829 y con autonomía administrativa, económica, presupuestal, financiera y técnica en el ejercicio de sus atribuciones

(Art. 1° de Ley Orgánica de Aduanas, aprobada por Decreto Ley N° 26020).

ADUANAS es un organismo responsable de la aplicación de la Legislación Aduanera y del control de la Recaudación de los Derechos de Aduana y demás tributos.

Encargado de aplicar en lo que concierne, la legislación sobre comercio exterior, generar las estadísticas que ese tráfico produce y ejercer las demás funciones que las leyes le encomiendan.

5.3 ACUERDOS INTERNACIONALES

Entre ellos destacan:

- **ACUERDO GENERAL SOBRE ARANCELES ADUANEROS Y COMERCIO (GATT)**. Tratado suscrito en 1947 por 88 gobiernos, con el objetivo principal de liberalizar el comercio mundial de mercancías.
- **ACUERDO MULTILATERALES**, concertados dentro del marco jurídico institucional de la OMC, que son aceptados y de carácter obligatorio para todos los países miembros de este organismo multilateral. Estos acuerdos son los pilares sobre los que se basa la Organización.
- **ACUERDO SOBRE VALORACIÓN ADUANERA DE LA OMC**, El objetivo de éste acuerdo es el de elaborar las reglas para la

aplicación de la valoración aduanera, procurando mayor uniformidad y seguridad para su utilización. El Acuerdo reconoce la necesidad de un sistema justo, uniforme y neutro para la valoración de los bienes con propósitos aduaneros y pretende impedir el uso arbitrario de valores aduaneros para bienes importados. En la OMC el Acuerdo sobre Valoración es denominado "Acuerdo relativo a la aplicación del Artículo VII del GATT 94".

5.4 APLICACIÓN DEL VALOR EN ADUANAS SEGÚN EL ACUERDO OMC

La concepción tradicional de las funciones de la Aduana referidas a la obtención de ingresos tributarios y al control del flujo de mercancías que ingresa al país, ha variado en el tiempo, especialmente como consecuencia de los acuerdos adoptados en la Ronda multilateral de Tokio y la de Uruguay, en lo que se reconoce a las Aduanas como entes facilitadores del Comercio Internacional. Este último concepto fue escrito en el ámbito de la organización creada en 1994 para incrementar los flujos comerciales en el mundo, denominada Organización Mundial de Comercio (OMC).

En este contexto el mundo desarrollado decidió, durante el proceso de globalización de las economías, la adopción de un método uniforme a efecto de valorizar las mercancías con la

finalidad de lograr un crecimiento exponencial del comercio internacional.

La aplicación del procedimiento Valor OMC, para determinar la base imponible de las mercancías afectas a los tributos que gravan las operaciones de importación, adquiere una singular importancia porque su utilización no solo significa la sustitución del procedimiento denominado "Definición de Bruselas", cuya principal característica es la obtención significativa de ingresos para el Estado, sino también proteger a los sectores productivos considerados como sensibles o estratégicos para el desarrollo nacional.

Dentro del contexto expuesto, es de suma importancia tomar las previsiones adecuadas para la aplicación del Valor OMC, evitando o minimizando al comienzo la posible caída en la recaudación o también su mal aprovechamiento por agentes económicos inescrupulosos, o su utilización para encubrir prácticas indebidas, como las Dumping.

En síntesis, es indudable que el tema de la valoración aduanera reviste singular importancia y al respecto hay que tener presente que para obtener beneficios en su aplicación es necesario adquirir un conocimiento pleno no solo de su uso, sino también de las condiciones implícitas como son: la

generación de la eficiencia, la optimización de las ventajas competitivas y sobre todo, la participación integral de los agentes económicos.

La Valoración de la OMC (Organización Mundial de Comercio) empezó a regir el 01 de Enero del 2000 y comprende en una primera fase al 50% de la estructura arancelaria. A partir del 01 de Abril del 2000 la aplicación del Valor OMC es para todo el universo arancelario.

5.5 ARANCEL DE ADUANAS

Mediante Decreto Supremo N°119-97-EF se aprobó el Arancel de Aduanas que entró en vigencia el 01 de Enero de 1998, el mismo que se basó en la Nomenclatura Arancelaria Común de los Países Miembros de la Comunidad Andina.

El sistema Armonizado de Designación y Codificación de Mercancías ha sido modificado por la Tercera Recomendación de Enmienda del Consejo de Cooperación Aduanera aprobada el 25 de Junio de 1999 y que entró en vigencia el 01 de Enero del 2002.

La Tercera Recomendación de Enmienda aprobada en Noviembre del 2000 en el marco del Convenio Multilateral sobre Cooperación y Asistencia Mutua entre las Direcciones

Nacionales de Aduanas América Latina, España y Portugal
(Convenio de México).

Mediante la Decisión 507 del 22 de Junio del 2001 la Comisión de la Comunidad Andina aprobó el nuevo Texto Único de la Nomenclatura Común de los Países Miembros de la Comunidad Andina (NANDINA) que incorpora las modificaciones antes señaladas y que adecuada a la NANDINA a la versión única en español.

Los resultados del Grupo de Trabajo convocado por el Ministerio de Industria y turismo Integración y Negociaciones Comerciales Internacionales, recogidos en el Acta y en el Informe correspondiente, sustenta la aprobación de la adecuación de la Nomenclatura del Arancel de Aduanas; en este sentido, a través del D.S.N°239-2001-EF dado en el mes de Diciembre del 2001 se puso en vigencia el nuevo texto del Arancel de Aduanas que incorpora los cambios antes indicados.

Posteriormente el D.S. N°047-2002-EF modificó las Tasas Arancelarias AD Valoren de 12% y 20% de algunos productos en 7% con el objeto de promover la eficiencia y competitividad de los sectores productivos.

Luego de la evaluación técnica realizada entre las entidades competentes del gobierno se ha visto por convenio establecer: Reconocimiento físico y valoración aduanera (Procedimiento aduanero INTA-PE.00.03)

5.5.1 Reconocimiento Físico y Valoración Aduanera

El reconocimiento físico es la acción que consiste en verificar si la mercancía coincide con lo declarado en los documentos respectivos, en lo que se refiere a la naturaleza, valor, cantidad, peso, medida y/o volumen de la mercancía. Así mismo, comprueba la correcta clasificación arancelaria, tratamiento tributario, prohibiciones, restricciones, excepciones y autorizaciones, de ser el caso, exigibles en el régimen, operación o destino aduanero solicitado.

Se encuentran sujetas a reconocimiento físico, aquellas mercancías en los casos que los Procedimientos Generales y Específicos lo señalen.

El reconocimiento se realiza en los lugares habilitados por los locales de almacenamientos públicos o privados, locales del exportador o del importador cuando se acoge al Sistema Anticipado de Despacho Aduanero y en otro lugar autorizado donde se encuentre la mercancía.

El personal designado por el Jefe de área de Régimen, operación o destino aduanero especial correspondiente, entrega diariamente al Especialista u Oficial de Aduanas designado, las declaraciones, formatos, solicitudes y su documentación complementaria, seleccionadas para el reconocimiento físico, quien se traslada al almacén o local donde se encuentren las mercancías para efectuar tal reconocimiento.

El Especialista designado, selecciona aleatoriamente un número no menor del 5% las muestras, designadas para el reconocimiento físico.

En el reconocimiento físico de mercancías acondicionadas en contenedores, paletas o lotes con gran número de bultos, el Especialista u Oficial de aduanas solicita la Lista de Empaque, contenido o parking List a efecto de facilitar la labor de reconocimiento, la que debe ser confrontada con la factura comercial.

a) Extracción de muestras de mercancías

Son objeto de análisis químico, las Mercancías que resulten seleccionadas para reconocimiento físico, con extracción de muestra, los Pedidos de Clasificación Arancelaria (INTA) y las muestras provenientes de acciones de fiscalización

(INFA), o son según lo requiera su naturaleza, en los casos que corresponda:

- Productos e insumos químicos fiscalizados.
- Mercancías sujetas al Impuesto Selectivo al Consumo y Derecho Específico.
- Mercancías bajo la modalidad de Envíos Urgentes.
- Mercancías que se acojan a los Regímenes de Admisión Temporal y Reposición de Mercancías de Franquicia.
- Mercancías negociadas en el marco de Tratados, Acuerdos y Convenios Internacionales.
- Mercancías con Derechos Antidumping.
- Otras que requieran análisis químico.

La muestra representativa es aquella que se obtiene extrayéndola de una o diversas zonas de la mercancía, en cantidad o unidad según el caso, que asegure un correcto análisis químico.

La literatura técnica que se presenta para los productos de constitución química se declara expresando su denominación química completa, de acuerdo a la nomenclatura IUPAC, normas internacionales, etc.

Los equipos e instrumentos utilizados en los análisis, son controlados por un Plan de Mantenimiento y Calibración, a fin de garantizar el adecuado funcionamiento de los mismos para obtener resultados confiables.

Las muestras remitidas para su análisis, son identificadas con el ítem, código o lote de fabricación, que figura en la factura comercial.

El muestreo de la mercancía se realiza con herramientas adecuadas según la naturaleza de la mercancía, tales como: tijeras, plumilla, cucharón para líquidos.

La muestra es almacenada en recipientes adecuados de acuerdo a la naturaleza de la mercancía, para efectos de evitar roturas, volatilización, etc., el mismo que es rotulado (etiquetado).

El especialista entrega al personal designado por el Jefe del Área, las muestras para ser trasladadas al Laboratorio Central conjuntamente con la siguiente documentación:

- Acta de extracción de muestras
- Boletín Químico
- Copia de Factura Comercial

- Copia de declaraciones, órdenes de embarque, solicitudes o formularios.
- Copia del certificado de Inspección, en el caso que lo requiera.
- Literatura Técnica, de requerirse.

5.5.2 Análisis Químico

El químico designado verifica la muestra y la documentación adjunta, a fin que ésta cumpla con los requisitos de extracción de muestra, de ser conforme procede a su análisis dentro de las 24 horas computado a partir desde la fecha de recepción de la muestra y documentación requerida para el análisis.

Se verifica y comprueba las características fisicoquímicas de las muestras utilizando métodos de análisis, instrumentos, equipos de laboratorio, bibliografía y el Módulo de laboratorio.

Cuando la mercancía no está registrada en el Módulo del laboratorio y se requiera contar con la literatura técnica, el químico designado notifica al despachador de Aduana, solicitando ésta para su registro respectivo.

Los resultados obtenidos del análisis químico, son comparados con los datos de la bibliografía, Módulo de laboratorio evaluados por el jefe de área; de no ser conforme ser conforme se devuelve al químico para su revisión. Luego se emite el informe correspondiente, con el Módulo de Laboratorio en el Formato del Boletín Químico, el mismo que es fechado, firmado y sellado por el Químico que efectuó el análisis.

El laboratorio conserva la muestra de la mercancía enviada por el plazo de un mes, para posibles dirimencias, cuando el resultado no es conforme a lo solicitado por el interesado.

Emitido el Boletín Químico, el Especialista en Aduanas solicita la ampliación del Informe Químico cuando considere que no reúne los elementos necesarios para una clasificación arancelaria y otros requerimientos.

Luego del resultado del Boletín Químico, se determina si la mercancía es restringida o prohibida.

En el caso que la muestra no es solicitada por el interesado en el plazo de un mes, se procede a su destrucción. Para muestras que no pueden ser destruidas se notifica al interesado otorgando un plazo de cinco días para que solicite

su devolución, vencido el plazo se remite a la Intendencia para las acciones que correspondan.

5.5.3 Tipos De Muestras

Están definidas los siguientes tipos de muestras:

Muestras a granel: Comprende los productos químicos puros o mezclados. Cuando presenten un aspecto homogéneo, la muestra a tomar es extraída de una sola parte del depósito; caso contrario, la muestra es extraída de distintas partes del depósito.

Muestras en envases: se elige en forma aleatoria; de cada uno se toma una porción; cuando la naturaleza no lo permita; en el caso de sacos se procede a introducir una pumilla de forma tal que lo atraviese totalmente en dirección diagonal; reunidas todas las cantidades extraídas, se remiten al Laboratorio donde se aplica el método del cuarteo para el análisis correspondiente.

Antibióticos: se toma la muestra en ambiente estéril, con apoyo del químico, quien suscribe un Acta de Muestreo.

Productos Líquidos: Comprende los productos líquidos o mezclados tales como las suspensiones, dispersiones o emulsiones; éstas deben mezclarse lo mejor posible, de modo que la muestra a tomar sea la más representativa de la mercancía.

En caso de camiones cisternas, o buques tanques, en el caso de suspensiones contundencia a la decantación, las muestras se extraen del fondo, del centro y de la superficie de la cisterna, las cuales se extraen por separado.

En el caso de bebidas gaseosas deben tomarse en un ambiente estéril, con el apoyo del químico.

Las muestras son envasadas en frascos de plásticos apropiados, completamente limpios y secos, los que son rotulados.

Productos Gaseosos: Comprende los productos gaseosos puros; así como los productos licuados (fase líquida y gaseosa).

En el caso de recipientes menores o iguales a seis libras de peso bruto se remite uno al Laboratorio como muestra su análisis.

Sustancias corrosivas, inflamables y tóxicas: Estos productos deben cumplir las normas existentes sobre transporte y manipuleo, así también deben indicar la peligrosidad de la muestra, para su extracción se adopta las precauciones de acuerdo con las normas internacionales de seguridad vigentes

que se encuentren adheridas o impresas en la mercancía bajo un símbolo, tales como: calavera: producto venenoso; X: irritante; llama: inflamable; etc.

5.5.4 Cantidades de Muestras

A continuación se presenta algunas cantidades de muestras de acuerdo al tipo de mercancía:

- Productos sólidos: 60g
- Productos Líquidos: 125 mL
- Productos Gaseosos Licuados: 125 mL
- Metales Preciosos: 0.3 - 0.5 g.
- Antibióticos, vitaminas, hormonas de elevado valor: 5g, otros insumos farmacéuticos: 15g.

5.5.5 Clasificación Arancelaria

Las mercancías se clasifican de acuerdo a las características técnicas que presenten en el momento del reconocimiento físico.

La clasificación se rige por los principios contenidos en las Reglas Generales de Interpretación de la Nomenclatura y Regla General Complementaria del Arancel de Aduanas.

El resultado del Laboratorio Central es utilizado para determinar la correcta clasificación arancelaria de las mercancías que requieran este tipo de análisis.

5.6 EVOLUCIÓN DE LAS IMPORTACIONES EL 2001

En los últimos años las importaciones se caracterizan por presenta resultados mixtos. Luego de crecer el 9,5% en el año 2000, las importaciones al cierre del 2001 se contrajeron 1.3%.

Al parecer los tres factores que explican el comportamiento de las importaciones son: caída en la cotización internacional de los combustibles, menores compras de bienes de capital debido al bajo gasto de inversión, y magro desempeños de los sectores ligados a la demanda interna.

El menor ritmo importador se produjo en el último trimestre, al disminuir 9.4 por ciento respecto del 2000. Cabe mencionar que en dicho período se mantienen un importante regazo respecto a años anteriores.

Según rubros CUODE, las importaciones presentan resultados mixtos. Por un lado, los bienes de capital retroceden 9.9 por ciento, las materias primas y productos intermedios cayeron ligeramente en 0.4 por ciento; en contraste, los bienes de consumo se expanden 9.6 por ciento.

El resultado positivo de las importaciones de bienes de consumo, se debe al dinamismo tanto de los bienes no duradero y bienes duradero que se expandieron en 10.2% y 8.8%, respectivamente.

Las materias primas y productos intermedios presentaron comportamientos diferenciados, pero se incrementó las importaciones de insumos orientados a la industria y agricultura, crecieron 6.0 % durante el 2001, pero sin alcanzar los niveles de 1998. Ello, se dio a un repunte en los requerimientos de inventarios de la industria nacional.

5.7 DEFINICIONES

- **IMPUESTO AD VALOREM**, Gravamen Arancelario a que están afectadas las mercancías en el Arancel Aduanero, cuya aplicación se hace tomando como base impositiva el valor aduanero o el valor CIF de las mercancías.

- **EL ARANCEL FLAT**, es una estructura arancelaria de un solo nivel que se aplica uniformemente sobre las mercancías importadas. Se le conoce también como "arancel plano"

VI. APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER PARA LA IDENTIFICACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE POLIURETANOS

6.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

6.1.1 Base Teórica

La espectroscopía infrarroja (IR), es un tipo de *espectroscopía vibracional*, donde se analizan las vibraciones moleculares. Para comprender la espectroscopía IR, se emplea los principios del *movimiento armónico simple*. Sean dos esferas, o masas, conectadas por medio de un resorte⁽²⁴⁾:



Esto es lo que se conoce como un *oscilador armónico simple*. Una vez puestas en movimiento, las esferas comenzarán a oscilar, o vibrar de aquí para allá a lo largo del resorte, a una cierta frecuencia que dependerá de las masas de las esferas y de la rigidez del resorte. Una esfera de masa

pequeña se moverá con mayor facilidad que otra de masa mayor. Por lo tanto, las masas más pequeñas oscilan a mayor frecuencia que las masas más grandes. Un resorte sumamente rígido, es difícilmente deformable y rápidamente retorna a su forma original cuando se deja de aplicar la fuerza deformante. Por otro lado, un resorte débil se deforma fácilmente y demora mucho tiempo en volver a su forma original. De ahí que un resorte más rígido oscilará a mayor frecuencia que uno débil⁽²⁴⁾.

El enlace químico entre dos átomos puede ser considerado como un oscilador armónico simple. El enlace sería el resorte y los dos átomos o grupos de átomos conectados por el enlace, serían las masas. Cada átomo tiene una masa diferente y los enlaces simples, dobles o triples poseen distinta rigidez, por lo que cada combinación de átomos y enlaces posee su propia frecuencia armónica característica⁽²⁴⁾.

Cuando un objeto vibra a una cierta frecuencia y encuentra otra vibración de exactamente la misma frecuencia, el oscilador absorberá esa energía⁽²⁴⁾.

A cualquier temperatura por encima del cero absoluto, todos los pequeños osciladores armónicos simples que constituyen una molécula se encuentran en vigorosa vibración. Da la casualidad de que la luz infrarroja está en el mismo rango de frecuencia que la molécula en vibración. De modo que si irradiamos una molécula en vibración con luz infrarroja, absorberá aquellas frecuencias de la luz que sean exactamente iguales a las frecuencias de los distintos osciladores armónicos que constituyen dicha molécula⁽²⁵⁾.

Cuando la luz es absorbida, los pequeños osciladores de la molécula seguirán vibrando a la misma frecuencia, pero dado que han absorbido la energía de la luz, tendrán una amplitud de vibración más grande. Esto significa que los "resortes" se estirarán más que antes de absorber la luz. La luz que no fue absorbida por ninguno de los osciladores de la molécula, es transmitida desde la muestra a un detector y una computadora la analizará y determinará las frecuencias que fueron absorbidas⁽²⁵⁾.

Antes, sólo era posible obtener buena información irradiando la molécula con una sola frecuencia de luz IR por vez. Esto llevaba mucho tiempo porque existe una gran cantidad de frecuencias y debían realizarse muchos barridos para obtener

un buen espectro. Pero ahora, gracias al Algoritmo de la Transformada de Fourier, puede irradiarse una molécula con cada frecuencia de luz IR a la vez, y obtener un espectro perfecto en sólo cuestión de minutos⁽²⁴⁾.

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i(2\pi)\nu t} dt \quad \text{y} \quad f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} 2\pi F(\nu) e^{i(2\pi)\nu t} d\nu$$

La región infrarroja del espectro se extiende entre la del visible y la de las microondas y abarca aproximadamente desde 750 nm (0.75µm) hasta unos 1000 µm. Para caracterizar la radiación infrarroja se utilizan tanto las unidades correspondientes a la longitud de onda (µm) como las de número de onda (cm⁻¹) y uno debe adaptarse al uso de ambas⁽²⁵⁾.

El ESPECTRO INFRARROJO se divide en tres regiones, para poner de manifiesto las diferentes clases de información molecular que se pueden obtener y para enfatizar las diferencias básicas entre los instrumentos adecuados a cada región⁽²⁴⁾.

- **Infrarrojo Próximo** la mayoría de las bandas de absorción son debidas a armónicos de las vibraciones de tensión del hidrógeno, particularmente útiles para el análisis cuantitativo de varios grupos funcionales.

- **Infrarrojo fundamental**, se obtiene una gran cantidad de información cualitativa y cuantitativa acerca de los grupos funcionales y de la estructura molecular. A la región fundamental del infrarrojo es a la que normalmente se hace referencia cuando no se califica el término infrarrojo⁽²⁴⁾.
- **Infrarrojo lejano** ofrece información, principalmente, acerca de las transiciones rotacionales, modos vibracionales de las redes cristalinas y vibraciones del esqueleto de moléculas grandes. Los requisitos de la instrumentación son considerablemente diferentes en esta región y hace poco tiempo que se encuentran en el mercado instrumentos apropiados⁽²⁵⁾.

Prácticamente todas las sustancias absorben en la región del infrarrojo, siendo las únicas excepciones las moléculas monoatómicas y las homopolares tales como Ne, He, O₂, N₂ y H₂. Además, dos compuestos con distinta estructura presentan espectros distintos, excepto los isómeros ópticos y ciertos polímeros de alto peso molecular que difieren ligeramente en el peso molecular, los cuales pueden ser no diferenciables con los instrumentos habituales. Por todo esto la espectrofotometría infrarroja es insuperable como herramienta de uso general para la identificación molecular⁽²⁴⁾.

Por otra parte, los límites de detección y la sensibilidad de la espectrofotometría infrarroja son menores que los de la espectrofotometría ultravioleta y visible. En general los componentes de una muestra se encuentran en una proporción menos del 1%, aproximadamente, no son detectables. Además, la baja energía de la radiación infrarroja origina algunos problemas de la instrumentación. Por ejemplo, las señales medidas son a menudo del mismo orden de magnitud que el ruido electrónico del circuito de detección. Además, los componentes del espectrofotómetro que se calientan emiten energía infrarroja y esta falsa radiación debe distinguirse de la verdadera señal. Aunque éstos y otros problemas pueden minimizarse mucho, como podemos observar, que tienden a limitar el uso de la espectrofotometría infrarroja para el análisis cuantitativo⁽²⁴⁾.

6.1.2 Requisitos para la Absorción

Existen dos requisitos para la absorción de la radiación electromagnética por parte de la materia: la radiación debe tener la energía precisa para satisfacer los requerimientos energéticos del material, y debe producirse un acoplamiento (o interacciones) entre la radiación y la materia.

La radiación en la región del infrarrojo tiene la cantidad de energía necesaria para provocar transiciones vibracionales en

las moléculas, y el primer requisito para la absorción se satisface, si una determinada frecuencia de radiación infrarroja corresponde exactamente a una frecuencia fundamental de vibración de una determinada molécula. Para satisfacer el segundo requisito de la absorción, la molécula debe experimentar un cambio en el momento dipolar cuando tiene lugar la vibración fundamental⁽²⁴⁾.

6.1.3 Modos de Vibración

Cada grupo de átomos en una molécula no sólo vibra a su propia frecuencia; existen seis modos diferentes en los cuales las moléculas pueden vibrar. Cada una de estas vibraciones pueden ocurrir en cualquier molécula, pero todas lo hacen a distintas frecuencias. Es posible que el número de bandas sea menor a $3N-6$ o $3n-5$ debido a las siguientes razones:

- Una vibración determinada puede ser inactiva en infrarrojo si la vibración no va acompañada por un cambio en el momento dipolar⁽²⁴⁾.
- Algunas vibraciones tienen lugar precisamente a la misma frecuencia fundamental que otras debido a la simetría. De tales vibraciones se dice que están degeneradas (tienen la misma energía) y se observan solamente como una banda.

- Algunas vibraciones tiene frecuencias tan cercanas que no pueden ser resueltas por el espectrofotómetro.
- Algunas vibraciones fundamentales absorben tan débilmente que las bandas no se observan o pasan desapercibidas. Además es estas vibraciones fundamentales, tiene lugar a frecuencias que están fuera del intervalo del instrumento usado. La mayoría de los instrumentos llegan hasta por debajo de 2.5 μm (4000cm^{-1}) y cubren esencialmente todas las vibraciones fundamentales mas energéticas; por otra parte muchos instrumentos llegan solamente hasta unos 15 ó 25 μm (667 ó 400cm^{-1}) y un número apreciable de vibraciones de flexión y especialmente vibraciones del esqueleto tiene lugar a longitudes de ondas mas largas⁽²⁴⁾.

A continuación se muestra las absorciones típicas en el infrarrojo.

<u>FRECUENCIA DE VIBRACIÓN</u>	<u>RANGO DE FRECUENCIA (CM⁻¹)</u>
Tensión del carbonilo (C=O)	1870 - 1650
Alcoholes	
Tensión del O-H	3640 - 3250

tensión del C-OH	1160 - 1030
flexión en el plano del C-OH	1440 - 1260
deformación del C-OH	700 - 600
<i>Alcanos</i>	
flexión del C-H	2980 - 2850
deformación del CH ₂	1470 - 1450
balanceo del CH ₂	740 - 720
deformación del CH ₃	1390 - 1370
torcimiento del CH ₃	1470 - 1440
<i>Alquenos</i>	
flexión del =CH ₂	3040 - 3010
deformación del =CH ₂	950 - 900
flexión del C=C (isómero cis)	1665 - 1635
flexión del C=C (isómero trans)	1675 - 1665
<i>Aminas</i>	
flexión del N-H	3460 - 3280
deformación del NH ₂	1650 - 1590
flexión del C-N	1190 - 1130
tijereteo del C-N-C	510 - 480
<i>Esteres</i>	
flexión asimétrica del C-O-C	1290 - 1180
tijereteo del O-C-O	645 - 575
<i>Compuestos Nitrogenados</i>	

tensión simétrica del NO ₂	1570 - 1550
tensión asimétrica del NO ₂	1380 - 1360
tijereteo del NO ₂	650 - 600
balanceo del NO ₂	530 - 470
<i>Sulfonas</i>	
tensión simétrica del SO ₂	1170 - 1120
tensión asimétrica del SO ₂	1360 - 1290
tijereteo del SO ₂	610 - 545

6.2 APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER A LOS POLIURETANOS

La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) se ha empleado en la caracterización de los diferentes bloques constituyentes de una serie de PU a base de poliéter y poliéster uretanos ⁽²⁴⁾.

La elección tanto del poliisocianato como del compuesto polihidroxilado permite modificar la estructura química y física de los poliuretanos, pudiendo obtenerse materiales de propiedades adecuadas en función de la aplicación para que estén destinados ⁽²⁴⁾.

La espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) resulta ser una técnica particularmente adecuada a la hora de caracterizar este tipo de materiales puesto que,

aunque menos precisa que otras técnicas, no presenta sus inconvenientes como son la preparación de las muestras y su alto costo⁽²⁵⁾.

Se debe destacar que el espectro infrarrojo de un compuesto es único y que si dispusiéramos de un conjunto de espectros infrarrojos de diferentes poliuretanos, obtenidos a partir de diversos diisocianatos y segmento flexibles, podríamos afrontar la caracterización de un poliuretano desconocido mediante esta técnica con relativa facilidad⁽²⁵⁾.

6.3 PARTE EXPERIMENTAL

Se realizó dos experimentos, el Experimento 1, consiste en analizar el prepolímero y el polioliol, de forma independiente, y el Experimento 2, consiste en analizar varios poliuretanos en forma de recubrimiento.

6.3.1 REACTIVOS

- Elastomol 928 A (polioliol)
- Elastomol 928 B (prepolímero)
- En la Tabla N°1 se muestran los recubrimientos de poliuretanos analizados por FTIR, señalando la composición de cada uno de ellos.

TABLA N°1

PU ANALIZADO	Isocianato	Segmento Flexible	Extendedor de cadena	%Segmento Rígido
TDIBD	TDI	-	BD	100
TT6.47	TDI	PTM0650	BD	47
TC1.31	TDI	PCAP1250	BD	31
MDIBD	MDI	-	BD	100
MC1.38	MDI	PCAP1250	BD	38
HT6.46	HDI	PTM0650	BD	46

Donde:

- TDI: Diisocianato de Tolueno, mezcla 80/20 de isómeros 2,4 y 2,6, (Aldrich).
- MDI: 4,4'-Metilen bis (4-fenilisocianato), (Aldrich)
- HDI: Hexameten diisocianato, (Merck).
- PTM0650: Polióxido de tetrametileno de Mw=650, (Aldrich).
- PCAP1250: Poli-e-caprolactona de Mw=1250, (Aldrich).
- BD: 1,4-Butanodiol, (Aldrich).

6.3.2 EQUIPO Y MATERIALES

- Espectrómetro Perkin Elmer, modelo Paragon 1000 FTIR (Anexo XIV).
- Vaso
- Celda de óxido de seleniuro de Zn

- Vaso de 250 mL

6.3.3 PROCEDIMIENTO

a) Experimento 1

Se reciben las muestras del especialista, previamente rotuladas con la documentación señalada en el ítem 5.5.1 (apartado a).

Luego de disponer de las muestras se sigue los siguientes pasos:

- Se enciende el equipo Perkin Elmer, modelo Paragon 1000 FTIR
- Se enciende la PC, impresora, etc.
- Se coloca la celda vacía en la portacelda
- Se realiza un barrido con la celda vacía entre 350-7800 cm^{-1} , Si hay mucho ruido, se enciende extractor de humedad durante 20 minutos y luego se apaga.
- Se coloca el rango de lectura de 500 a 4500 cm^{-1} ,
- Luego de disponer las muestras líquidas del elastomol A y elastomol B, cada uno por separado son introducidos en la celda de óxido de seleniuro de Zn. A continuación, se coloca la celda dentro del espectrofotómetro, se cierra la tapa, se esperan unos segundos para que en la cámara de la muestra se purgue el dióxido de carbono
- Se presiona la tecla "SCAN" en la computadora, y en menos de un minuto, se obtiene el espectro IR.

- Los espectros se observan en la pantalla. Y luego son impresos, para ser anexados al boletín químico de cada muestra.

b) EXPERIMENTO 2

- El procedimiento es similar al Experimento 1.
- Se coloca el rango de lectura de 500 a 4500 cm^{-1} ,
- Luego de disponer las formulaciones líquidas de los recubrimientos poliuretánicos mostrados en la Tabla N°1, éstos son colocados en la celda de óxido de seleniuro de Zn.
- Se coloca la celda dentro del espectrofotómetro, se cierra la tapa, se esperan unos segundos para que en la cámara de la muestra se purgue el dióxido de carbono.
- Se presiona la tecla "SCAN" en la computadora, y en menos de un minuto, se obtiene el espectro IR.
- Los espectros se observan en la pantalla. Y luego son impresos, para ser anexados al boletín químico de cada muestra.

6.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Tabla N°2 se muestran los picos característicos del elastomol A, elastomol B y de los recubrimientos poliuretánicos.

TABLA N° 2

FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN CARACTERÍSTICAS DE POLIURETANOS

ANALIZADOS

NÚMERO DE ONDA cm^{-1}	GRUPO FUNCIONAL
3420	st(a). N-H libre
3320	st. N-H asociado
3050	Armónico de la banda amida
2800	st. CH ₂ en politetrahydrofurano
2273	st.-N=C=O
1740-1690	st C=O en uretano libre y asociado, st C=O en éster libre y asociado,
1684	st C=O asociado cristalino
1630	st C=O en urea
1600	st C=C en anillo aromático
1530-1540	st C-N + δ N-H amida II
1475	δ (b) CH ₃ + δ CH ₂
1375	St si(c)CH ₃
1410	St C-C anillo
1310	δ NH + st C-N
1263	δ NH + st C-N en uretano alifático
1227	δ NH + st C-N en uretano aromático
1250	st CC(O)O en éster
1180	st OCC en éster
1110	st C-O-C en éter
773	δ oop=COO en uretano
816	δ oop=C-H en anillo aromático
509	δ oop anillo en para (MDI)

Donde:

a: Vibración de tensión, y de deformación

b: Vibración de deformación fuera del plano

c: Simétrica

que podemos destacar: banda hacia 3320 cm^{-1} , debida a la vibración de tensión del grupo N-H asociado por enlace de Hidrógeno; banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo carbonilo, aproximadamente en 1710 cm^{-1} , y una banda a 1540 cm^{-1} , debida a una vibración combinada de tensión del grupo C-N y de deformación del grupo N-H, conocida comúnmente con el nombre de banda amida II^(25,26)

Por otra parte, la presencia de grupos éster y/o éter en la cadena polimérica de los poliuretanos segmentados se ve también reflejada en el espectro infrarrojo⁽²⁶⁾.

Si consideramos los espectros infrarrojos por zonas podremos, además extraer información sobre las estructuras particulares de cada tipo de poliuretano⁽²⁶⁾.

a) Zona $4000-3100\text{ cm}^{-1}$

Como se ha comentado, todos los poliuretanos presentan la banda correspondiente a la vibración de tensión de los grupos N-H asociados hacia 3320 cm^{-1} , salvo en el caso de los poliuretanos constituidos por hexameten diisocianato en los que la banda es mucho más estrecha, tal y como se muestra en la FIGURA N°16.

La posición teórica de la banda de tensión del grupo N-H libre es 3420 cm^{-1} . Sin embargo, esta banda suele ser difícil de apreciar, a temperatura ambiente, debido a la elevada constante de autoasociación que presentan los poliuretanos, que hace que en el equilibrio existan pocos grupos NH libres. Además, el coeficiente de absorción de la vibración tensión del N-H libre es mucho menor que el correspondiente al N-H asociado, hecho que origina que la banda debida a la tensión del N-H libre sea todavía más difícil de apreciar⁽²⁷⁾.

b) Zona $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$

En general, vibraciones en esta región del espectro situadas a frecuencias superiores a 3000 cm^{-1} indican enlaces C-H insaturados. Sin embargo, la presencia en esta zona de bandas debidas a armónicos de vibraciones fundamentales puede llevar a confusión. Éste es el caso de los poliuretanos alifáticos que presentan a 3050 cm^{-1} (amida II). Este armónico es similar al que dan las poliamidas en la misma posición y resulta bastante característico de poliuretanos basados en diisocianatos alifáticos.

Por debajo de 3000 cm^{-1} aparece la vibración de tensión del grupo C-H saturado. La presencia de una banda a 2800 cm^{-1} parece ser indicativa de que uno de los bloques constituyentes del poliuretano es el polióxido de

tetrametileno, y puede asignarse a la vibración de tensión de los grupos metileno unidos al oxígeno del éter (FIGURA N°17).

c) Zona 2700-1800 cm^{-1}

En esta zona del espectro la única banda característica es la correspondiente a la vibración de tensión del grupo isocianato ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$), centrada en 2273 cm^{-1} .

Su presencia indica que en el poliuretano queda isocianato sin reaccionar, siendo, por lo tanto, una banda adecuada para seguir la evolución de la reacción o del proceso de curado.

d) Zona 1800-1650 cm^{-1}

Esta región del espectro infrarrojo de los poliuretanos es especialmente compleja, ya que en ella se produce la vibración de tensión del grupo $\text{C}=\text{O}$. Aunque el valor de referencia para esta vibración es aproximadamente 1700 cm^{-1} , al menos tres características fundamentales de los poliuretanos pueden complicar el espectro de los mismos en esta zona: los puentes de hidrógeno, la presencia de grupos éster y la cristalinidad del polímero.

Debido a la asociación por enlaces de hidrógeno, el grupo uretano presenta grupos carbonilo libres y asociados provocando el desdoblamiento de la banda. Además, en los poliuretanos segmentados, tipo éter y/o éster, se establece

una competencia entre los grupos carbonilo del uretano y los grupos éter y/o éster para formar enlaces de hidrógeno con el N-H ⁽²⁷⁾. Esta competencia se ve reflejada en un aumento de la intensidad de la banda asignada a la vibración de tensión del enlace carbonilo libre, dado que la interacción éter y/o éster del segmento flexible con el N-H "libera" grupos carbonilo.

La FIGURA N° 18, muestra los espectros infrarrojos en la zona de vibración de tensión del grupo carbonilo de un poliuretano no segmentado (TDIBD) y de un poliéter uretano basado en diisocianato aromático (TDI) y polióxido de tetrametileno. Como se observa en la citada figura, la banda de vibración de tensión del grupo carbonilo presenta para ambos sistemas dos contribuciones espectrales asignables a la vibración de tensión del carbonilo libre (1731 cm^{-1}) y asociado (1712 cm^{-1}). Sin embargo, la banda a 1731 cm^{-1} presenta una mayor intensidad en el caso del poliuretano segmentado TT6.47, reflejando la presencia de grupos éter que forman puente de hidrógeno con el N-H, y que "liberan" de esta manera grupos carbonilo del uretano.

La inclusión de un éster en la cadena del poliuretano aumenta la complejidad del espectro infrarrojo en esta región, ya que la banda del grupo carbonilo éster uretano está

constituido al menos por cuatro componentes: grupo uretano libre, grupo uretano asociado, grupos éster libre y asociado por puente Hidrógeno con el N-H del uretano. La existencia de estas cuatro bandas en un rango de frecuencia tan estrecho hace que el resultado sea una banda ancha en la que no suele ser posible diferenciar las contribuciones de los cuatro componentes individuales a la misma.

Además, la complejidad de la banda de carbonilo puede incrementarse en el caso de sistemas semicristalinos, debido a que la posición de la banda correspondiente a los grupos carbonilos asociados no cristalinos y la de los grupos asociados no cristalinos puede no ser la misma. Este hecho se ve claramente reflejado en el espectro del poliéter uretano obtenido a partir de hexametileno diisocianato, butanodiol y polióxido de tetrametileno, donde la banda de vibración de tensión del grupo carbonilo está constituida por tres componentes⁽²⁸⁾: ;grupo uretano asociado y cristalino a 1684 cm^{-1} , grupo uretano asociado y no cristalino a 1715 cm^{-1} y un pequeño hombro a 1734 cm^{-1} asignable al grupo en la figura N°19.

Finalmente los poliuretanos comerciales pueden tener en la cadena polimérica grupos urea provenientes de una extensión de cadena con amina o agua, que da lugar a la aparición de

una nueva banda (1630 cm^{-1}) a frecuencias inferiores a la de la vibración de tensión del carbonilo de uretano.

Debido a los tres efectos mencionados (enlaces de hidrógeno, presencia de grupo éster y cristalinidad del grupo uretano), la banda debida a la vibración de tensión del grupo carbonilo de un poliuretano segmentado es extraordinariamente compleja, pudiendo englobar hasta cinco contribuciones espectrales.

Por todo lo expuesto parece lógico pensar que la banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo carbonilo, debido a su complejidad, no permita determinar la naturaleza química (poliéster/poliéter) del segmento flexible. Sin embargo, la observación detallada de una gran variedad de espectros posibilita esta diferenciación. Así, una clara separación en dos bandas indica la presencia de un éter uretano, mientras que una banda única y ancha indica la presencia de un éster uretano, aunque desafortunadamente hay excepciones.

e) Zona $1650-1550\text{ cm}^{-1}$

Los poliuretanos aromáticos presentan en esta zona del espectro un doblete a 1600 cm^{-1} debido a la vibración de tensión del enlace C=C del anillo aromático.

La posición de este doblete es algo más elevada en los poliuretanos basados en toluen diisocianato (TDI) que en los basados en 4,4' metilen bis (4-fenil isocianato) (MDI), como muestra la FIGURA N°20. Este comportamiento se ha observado en todos los poliuretanos sintetizados.

f) Zona 1550-1500 cm^{-1}

En esta zona del espectro infrarrojo aparece una banda muy característica de los poliuretanos que, por su similitud con las poliamidas, suele denominarse banda amida II. Ésta responde a una vibración combinada de deformación del N-H y de tensión del C-N, oscilando su posición entre 1530-1540 cm^{-1}

La mayor simplicidad de la banda amida II, comparándola con la vibración de tensión del grupo carbonilo, es la razón por la que ha sido elegida como banda de referencia en numerosos estudios relacionados con los cambios en la estructura del poliuretano por la acción de algún agente externo como la luz solar o la temperatura ⁽²⁸⁾

g) Zona 1500-1300 cm^{-1}

En esta región del espectro infrarrojo aparecen las bandas de deformación antisimétrica del grupo metilo y de tijera del metileno a 1475 cm^{-1} , la banda de deformación simétrica

(paraguas) del grupo metilo a 1375 cm^{-1} , la banda de deformación C-C del anillo aromático a 1410 cm^{-1} y una banda a 1310 cm^{-1} debido también, como la banda amida II, a una vibración combinada de deformación del N-H y de tensión del enlace C-N.

h) Zona $1300-1000\text{ cm}^{-1}$

En esta región del espectro infrarrojo los poliuretanos dan una banda característica debida a una vibración combinada de deformación del N-H y de tensión del C-N (amida IV). Esta banda aparece, en los poliuretanos obtenidos a partir de diisocianatos alifáticos, hacia 1263 cm^{-1} y a 1227 cm^{-1} en los obtenidos a partir de diisocianatos aromáticos.

En el caso de los poliéster uretano, la presencia en esta zona del espectro de otras bandas (1250 cm^{-1} tensión antisimétrica CC(O)O) hace que la posición de la banda amida IV no sea determinante para la identificación del isocianato de partida. En estos polímeros aparece además otra banda correspondiente a la vibración de tensión antisimétrica del grupo CCO a 1180 cm^{-1} .

Si, por el contrario, el segmento flexible del poliuretano es un poliéter, se observará otra banda próxima a 1110 cm^{-1} asignable a la vibración de tensión COC en éteres alifáticos.

Esta banda, característica de los mismos. En la FIGURA N°21 se muestra una comparativa de esta zona del espectro para tres poliuretanos: uno sin segmentar y dos segmentados (éter y éster), obtenidos con el mismo isocianato⁽²⁹⁾.

i) Zona 1000-400 cm^{-1}

En esta zona del espectro infrarrojo aparecen bandas correspondientes a vibraciones de deformación de los diferentes grupos funcionales. En todos los poliuretanos sintetizados se observa una banda a 772 cm^{-1} que, según asignan diversos autores, corresponde a la vibración de deformación fuera del plano del grupo (-COO)
(30)

Asimismo, deben también aparecer bandas a vibraciones de deformación fuera del plano del anillo aromático. En el caso del MDI, aparece una banda muy característica a 509 cm^{-1} correspondiente a la deformación fuera del plano del anillo aromático disustituido en para. Otras bandas de los poliuretanos basados en MDI son la deformación en el plano de anillo aromático disustituido en para a 611 cm^{-1} y la deformación fuera del plano del =C-H (818 cm^{-1}) en anillos para disustituirlos. En el caso de los poliuretanos basados en TDI, la presencia de un 20% de isómero 2,6 complica la región de vibración que estamos estudiando. Sin embargo,

podemos asignar las siguientes vibraciones: 454 cm^{-1} deformación fuera del plano de anillos trisustituidos 1,2,4 y 840 cm^{-1} deformación fuera del plano del C-H en anillos trisustituidos 1,2,4. (FIGURA N°22). Las frecuencias de vibración más características de los poliuretanos se resumen en la Tabla N°2⁽²⁹⁾.

FIGURA N° 16

AMPLIACIÓN DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS EN LA ZONA DE
VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL N-H PARA TT6.47 Y HT6.46

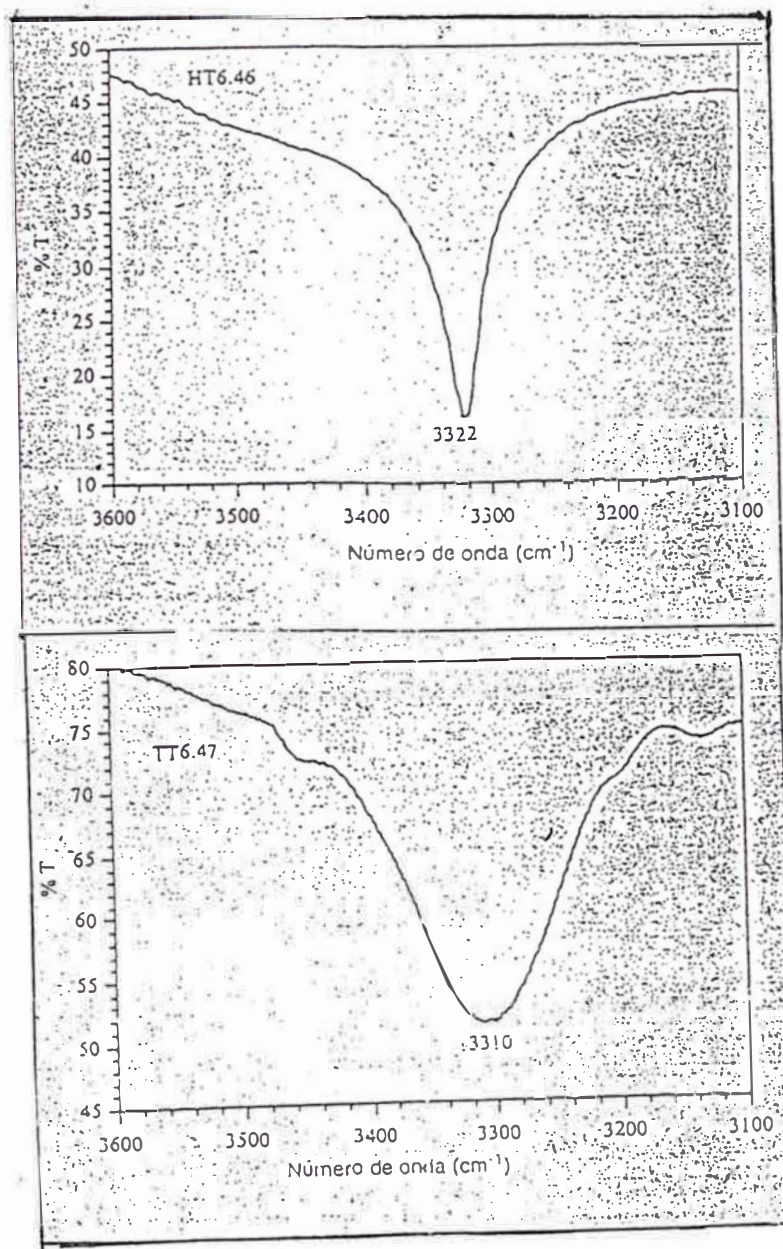


FIGURA N° 17

ESPECTROS INFRARROJOS (3100-2800 cm^{-1} PARA LOS POLIURETANOS
TT6.47 Y TC1.31)

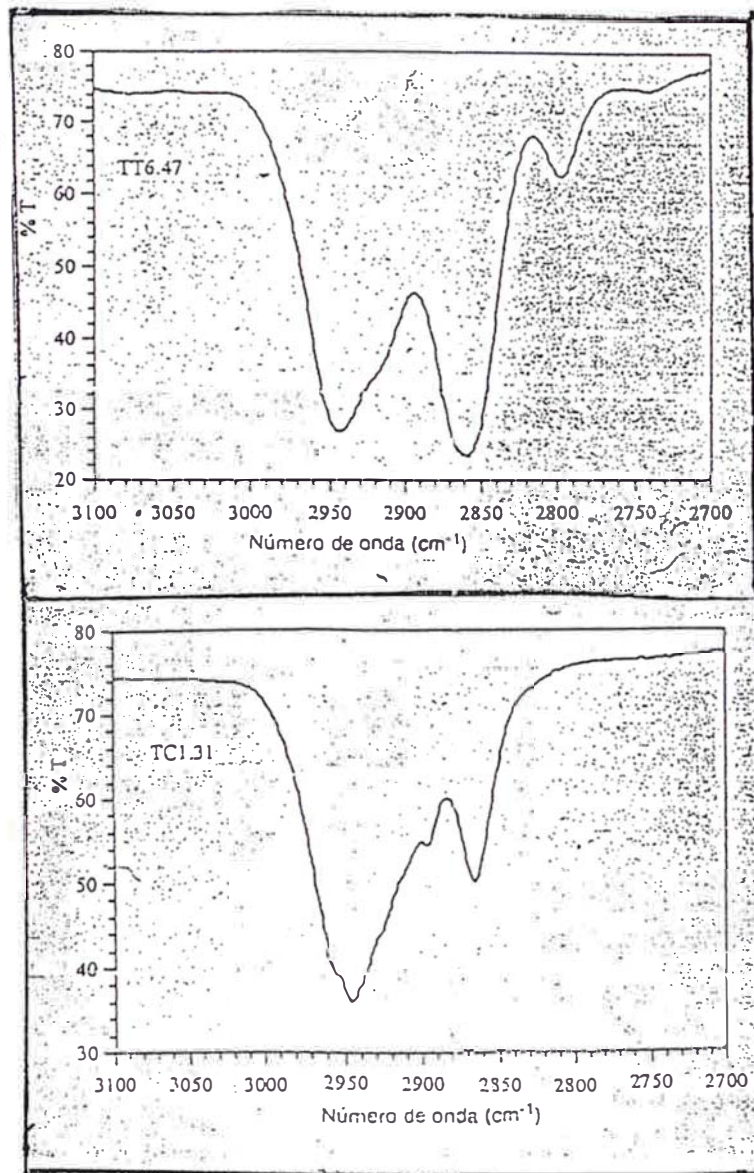


FIGURA N° 18

ESPECTRO INFRARROJO (1800-1650 cm^{-1}) DE TT2.22 Y TDIBD

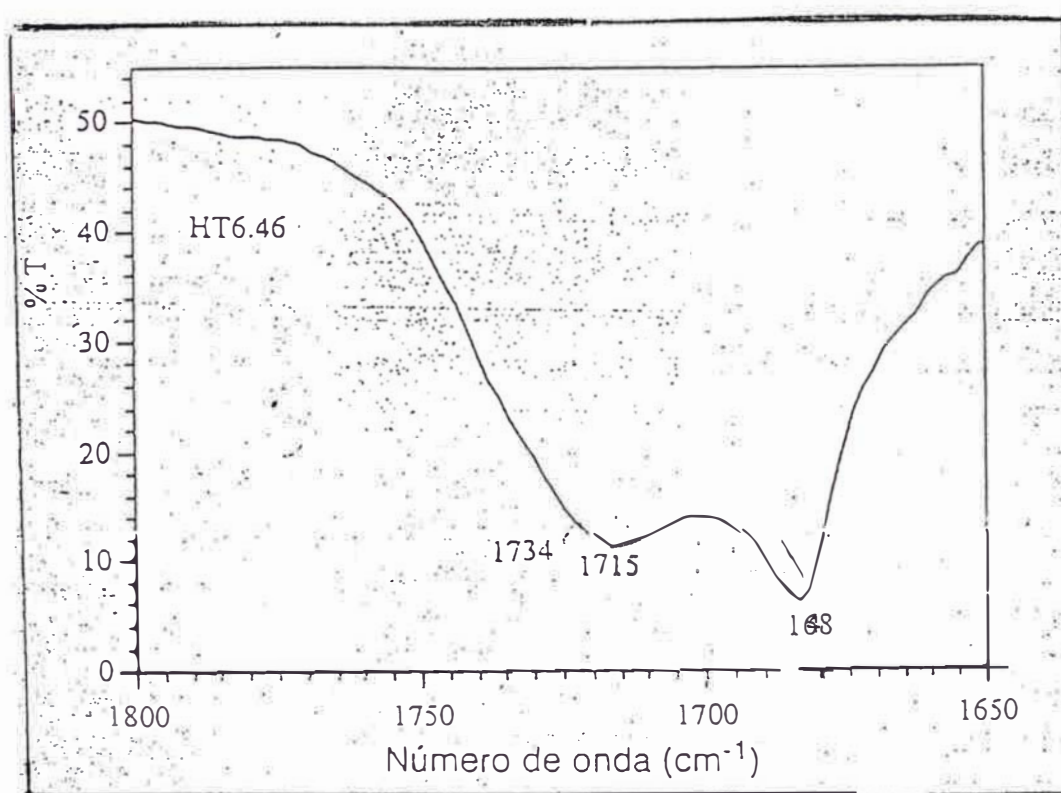


FIGURA N° 19

ESPECTRO INFRARROJO (1800-1650 cm^{-1}) PARA EL POLIURETANO

CRISTALINO HT6.46

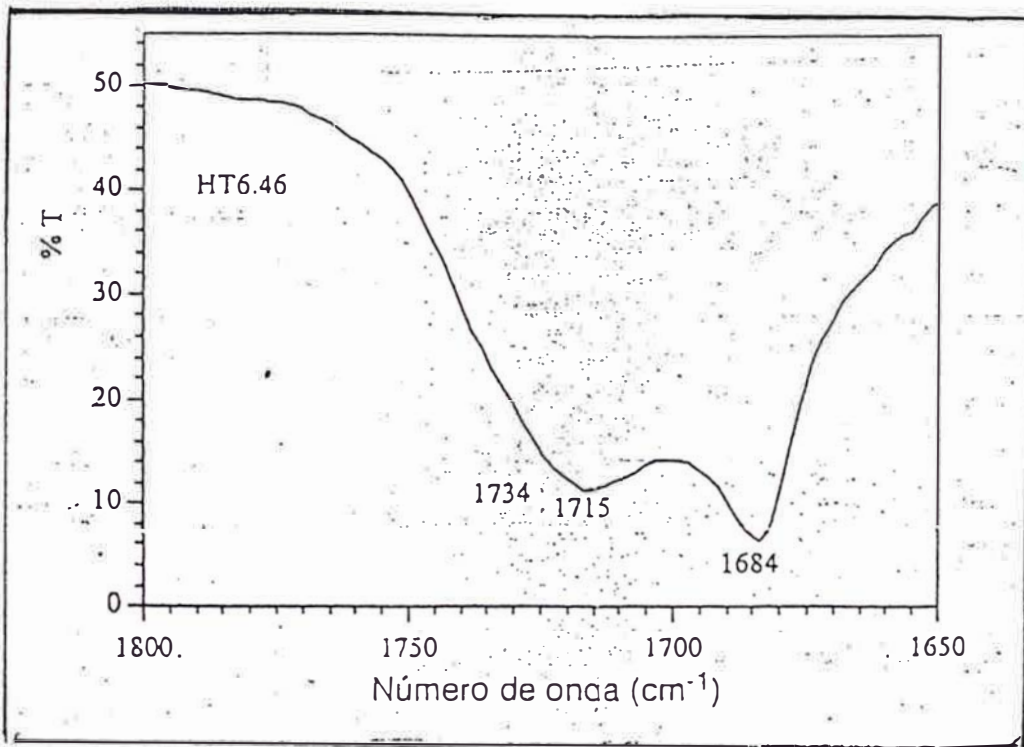


FIGURA N° 20

ESPECTRO IR (1650-1550 cm^{-1}) PARA LOS POLIURETANOS MDIBD Y
TDIBD

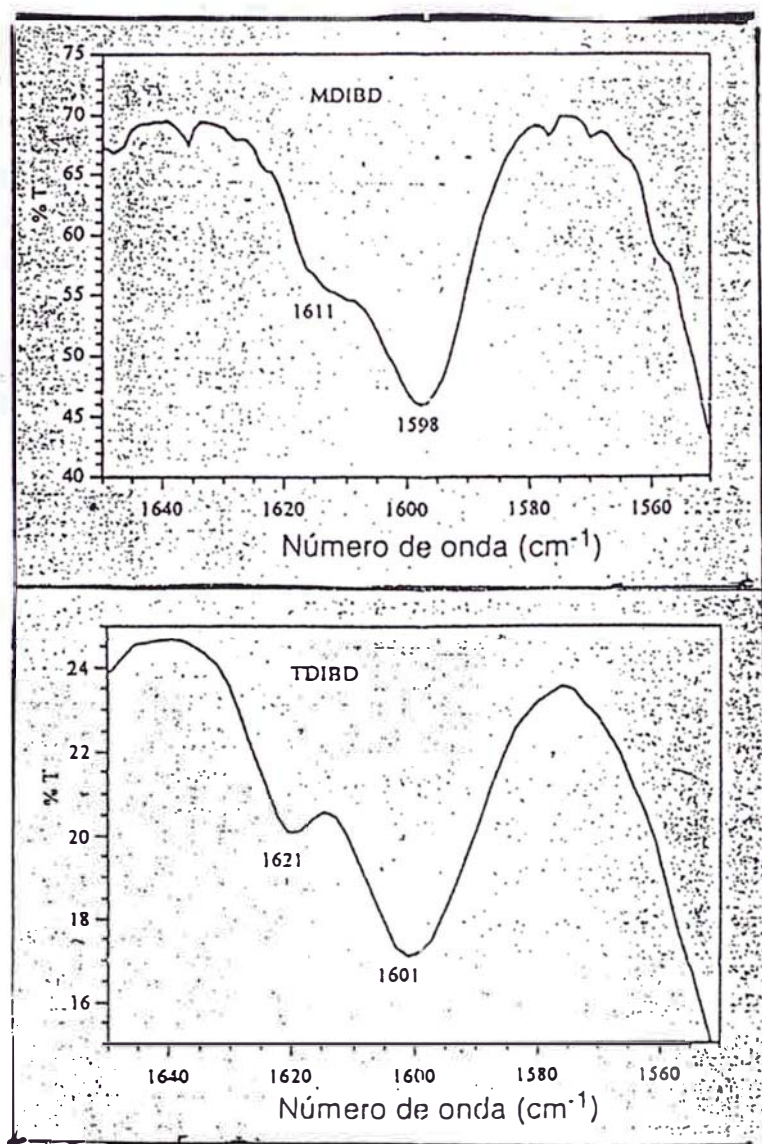


FIGURA. N° 21

ESPECTROS IR PARA TDIBD, TT6.47 Y TC1.31

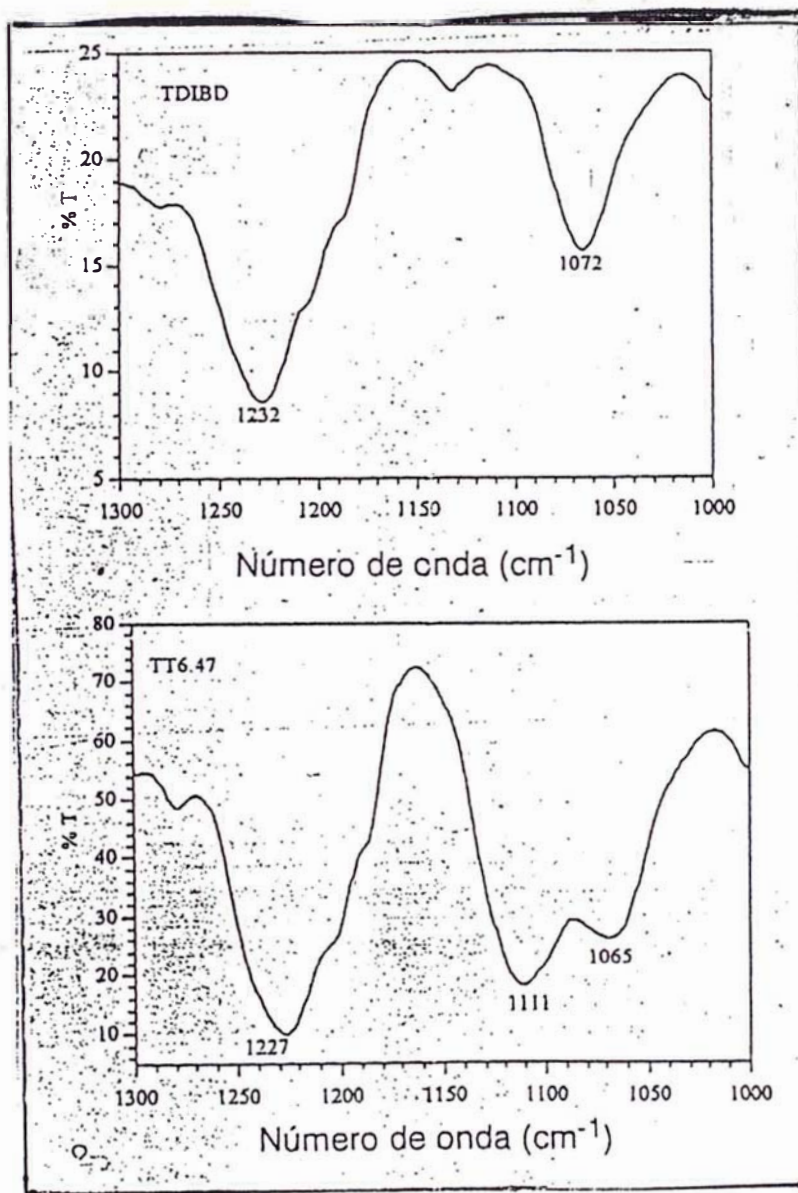


FIGURA N° 22

ESPECTROS INFRARROJOS (900-400 cm^{-1}) PARA LOS POLIURETANOS

TC1.31, MC1.38

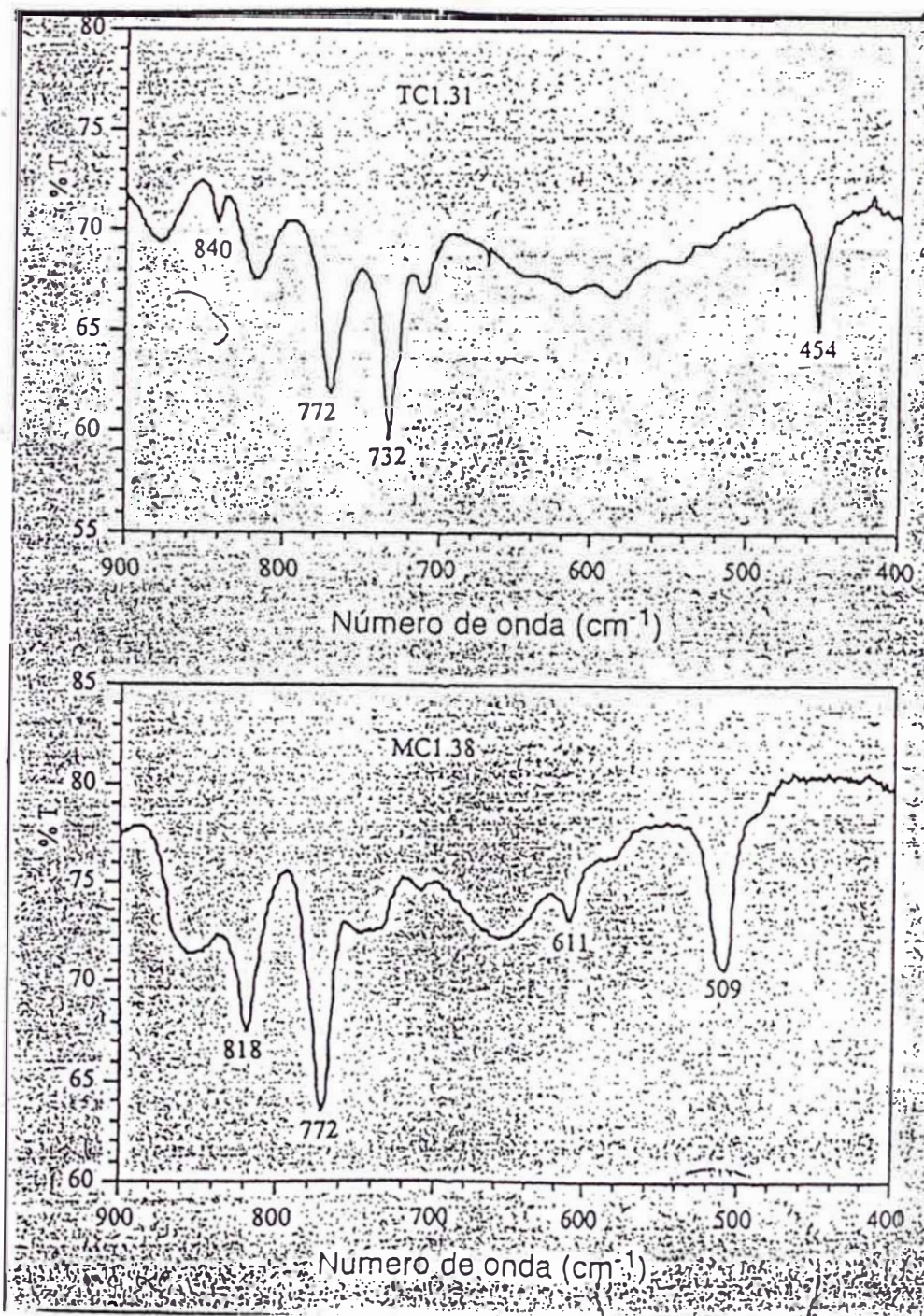


FIGURA N° 23

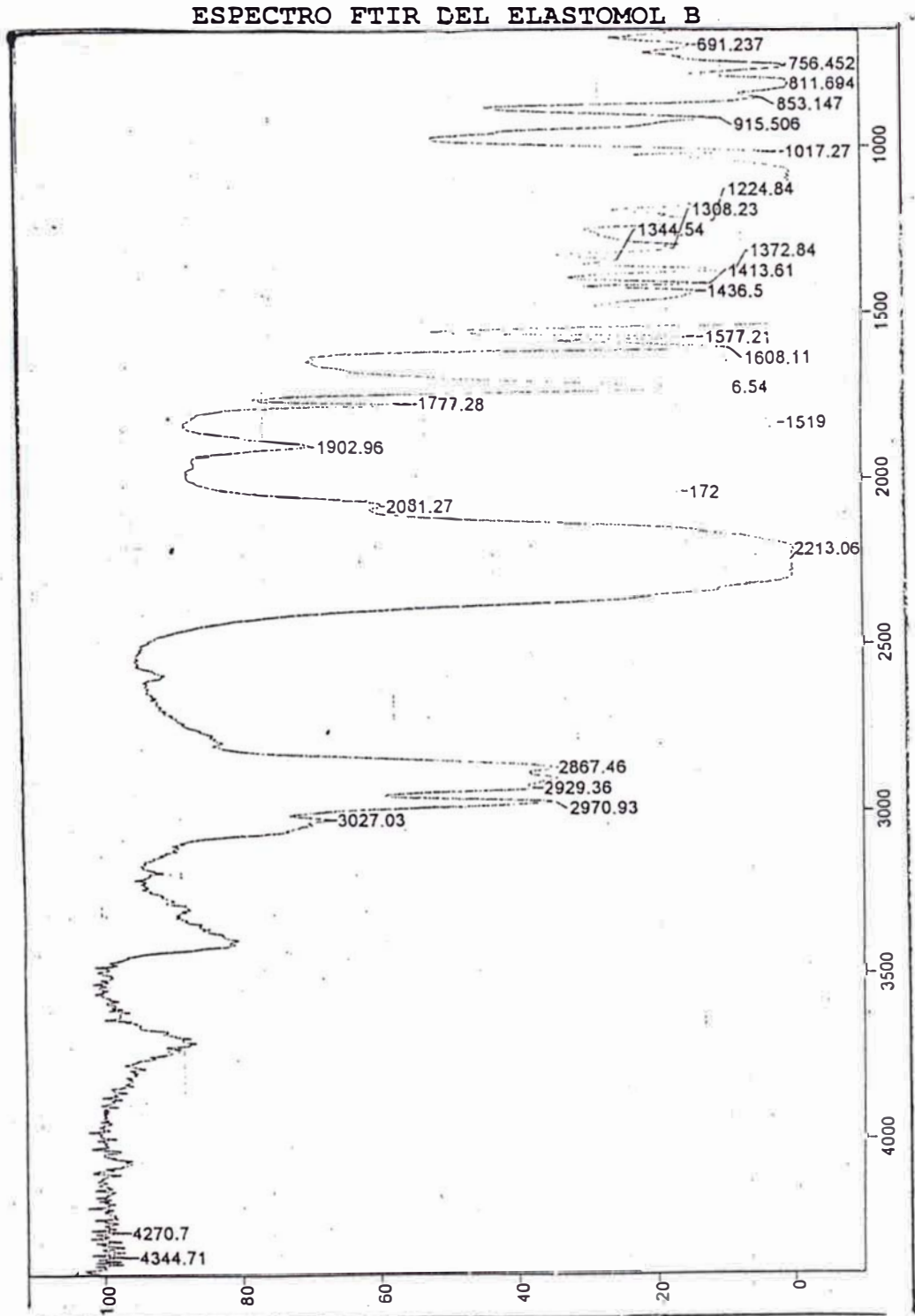
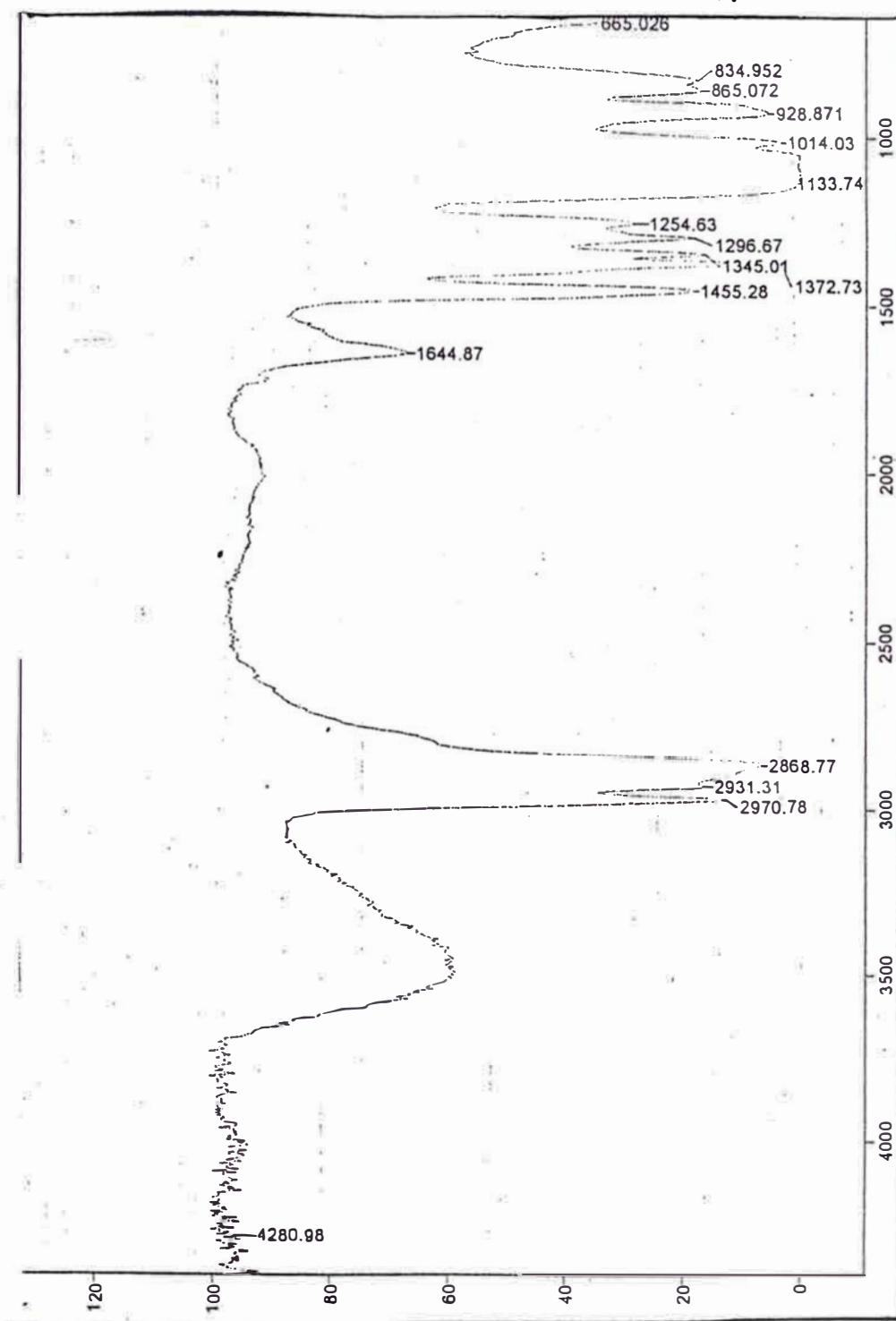


FIGURA N° 24

ESPECTRO FTIR DEL ELASTOMOL A



VII. CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes que pueden extraer del presente Informe de Suficiencia se resumen en los siguientes puntos:

La química de los poliuretanos permite que éste material sea tan versátil; debido a que la naturaleza líquida de los componentes, de los poliuretanos facilita el moldeado en variedad de formas, permitiendo su producción en diferentes sectores.

La polimerización se desarrolla a temperatura ambiente y se puede controlar con los catalizadores, permitiendo reducir costos de producción.

Se puede obtener un tipo de poliuretano que más se adapte a nuestras necesidades ("a la medida") utilizando las materias primas adecuadas, permitiendo el desarrollo de la investigación en éste campo.

La espectrometría FTIR revela importante información sobre la estructura química recubrimientos poliuretánicos y de sus materias primas (poliol y prepolímero), siendo los principales picos característicos: 3420: N-H libre, 1740-1690: C=O en uretano libre y asociado, 163: C=O en

urea, 1600: C=O en anillo aromático, 1263: δ NH + st C-N
en uretano alifático, 1227: δ NH + st C-N en uretano
aromático, 773: δ oop=COO en uretano, etc.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Frisch D. C. - Historical Developments of Polyurethanes, in 60 Years of Polyurethanes International Symposium, Detroit, 1998, pág. 5-57.
2. Andrews S. M. Revolutionary New Stabilization Technology for Polyurethanes, in 60 Years of Polyurethanes International Symposium, Detroit, 1998, pág. 3-27.
3. Vilar W.D.: Química e Tecnologia dos Poliuretanos, 1ª ed., Pronor, S. Paulo, 1993, pág. 11-48.
4. Vilar W.D. - Química e Tecnologia dos Poliuretanos, 2ª ed., Vilar Consultoria, 1998, pág. 5-32.
5. Taverna M. Industrial Applications of Liquid Carbon Dioxide-blown Molded Foams, Utech Asia, Rapra, 1997, pág. 33-48
6. REVISTA DE PLÁSTICOS MODERNOS Vol 78, N° 520, Julio 1999, pág. 68-70

7. Huheey. James, Principios de Química Inorgánica, pág. 21-25
8. Butler, John. Química Inorgánica, Wesley Iberoamericana S.A., USA, 1992, pág. 68-91
9. Wendel S. Structural Influence on Performance of Urethane Catalysts for Flexible Molded and Slabstock Foams, Catalyst in PU Foams, Rapra, 1997.
10. Woods G.: Polyurethane Book, Polyurethanes and John Willey & Sons, 1987.
11. REVISTA DE PLÁSTICOS MODERNOS Vol 82, N° 545, Noviembre 2001, 525-532, pág. 68-70
12. Grünbauer H.J.M. Chemistry and Physics of Rigid PU Foams, Utech 94, Processing Workshop 3, Rapra, 1994, pág. 13-90
13. Prolingheuer E.C. - Chemistry & Physics of Elastomeric Polyurethanes, Utech 94, Processing Workshop 2, Rapra, 1994, pág. 5-42
14. Taverna M. - Machinery for Molded Flexible Foams, Utech 94, Processing Workshop 1, Rapra, 1994, pág. 6-62
15. Oertel G. - Polyurethane Handbook, 2nd Edition, By Hanser Publishers, N.Y., 1994, pág. 5-64

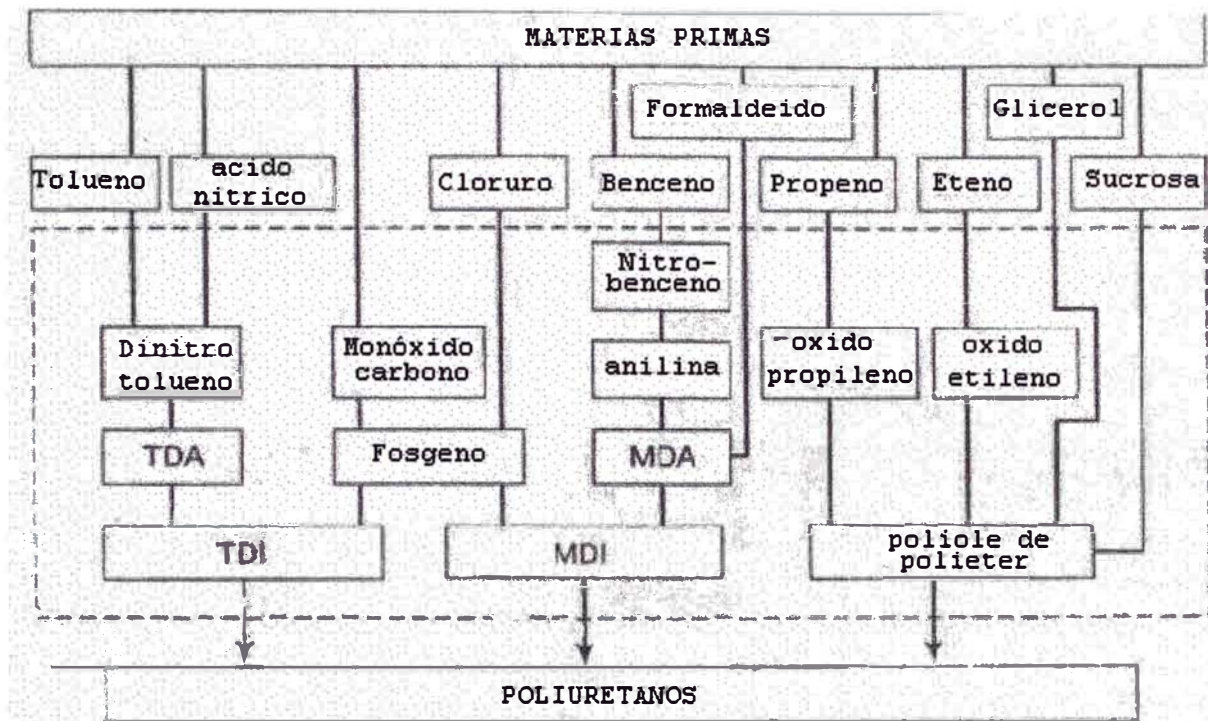
16. Lehrich F. Thermoplastic PU Properties and Processing, Utech 94, Processing Workshop 2, Rapra, 1994, pág. 20-86.
17. www.poliuretanoss.com
18. D.J Bauer, MA, Técnicas de Caracterización de Poliuretanos, España, 2001, pág. 7-103
19. Cranshaw M.W. - Machinery for Flexible Slabstock Foams, Utech 94, Processing Workshop 1, Rapra, 1994, pág. 5-42
20. Bazzo W. - Foams for Refrigeration Applications, Utech 94, Processing Workshop 3, Rapra, 1994, pág. 15-73
21. REVISTA DE PLÁSTICOS MODERNOS N° 429, Marzo 1192, pág. 361-362
22. C. Hepburn, Polyurethane, (England), 1992, pág. 5-42
23. Berends J. - Polyurethanes Markets, Utech, 2001, pág. 7-82
24. Astuart, Modern Infrared Spectroscopy, John Willet and Sons, New York, 1996, pág. 5-42
25. M.W. Urban, Prog. Org.Coat, **16**, 321, 1989.
26. D.Y. Lyman, J . Polym. Science, **46**,49, 1960

27. P.A. Gunatillake, G.F Meijs, S.J. Mc Carthy, A Brandwood y Schindhelm, J Appl. Polym. Science **46**, 319, 1992.
28. V. W. Srichatrapimuk y S.L Cooper J. Macromol, Sci. Phys., **B15**(2), 267,1978.
29. C. Wilhelm, a Rivaton y J. L Gardette, Polymer, **39**, 1223, 1998
30. D.J Bauer, MA, Paputa Peak y R.O.Carter, J coat. Tech.,59, 103,1987

IX. ANEXOS

ANEXO 1

SINTESIS DE POLIURETANOS A PARTIR DE LAS MATERIAS PRIMAS



ANEXO 2

Velocidad relativa de las reacciones típicas de los isocianatos

COMPUESTOS CON HIDROGENO ACTIVO	ESTRUTURA TÍPICA	VELOCIDADE RELATIVA*
Amina alifática primaria	$R-NH_2$	100.000
Amina alifática secundaria	$RR'NH$	20.000 - 50.000
Amina aromática primaria	$Ar-NH_2$	200 - 300
Alcohol primario	RCH_2-OH	100
Agua	HOH	100
Ácido carboxílico	$RCOOH$	40
Alcohol secundario	$RR'CH-OH$	30
Urea	$R-NH-CO-NH-R$	15
Alcohol terciario	$RR'R''C-OH$	0,5
Uretano	$R-NH-CO-O-R$	0,3
Amida	$RCO-NH_2$	0,1

* la reacción esta catalizada a 25°C

ANEXO 3

PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS ISOCIANATOS COMERCIALES

NOMBRE COMERCIAL/CIENTÍFICO	FÓRMULA	PESO MOLECULAR	TEMPERATURA DE FUSIÓN (°C)	TEMPERATURA DE EBULICIÓN (°C)	DENSIDAD	TOXICIDAD
2,4-toluenc diisocianato (TDI) / 2,4-diisocianato de 1-metil-benceno	$C_9H_5O_2N_2$	174,2	21,8	121 (10 mm Hg)	1,062 (20°C)	Tóxico
2,6-toluenc diisocianato (TDI) / 2,6-diisocianato de 1-metil-benceno	$C_9H_5O_2N_2$	174,2	18,2	120 (10 mm Hg)	1,2271 (20°C)	Tóxico
Tolueno diisocianato mezcla 2,4:2,6=65:35 (TDI-65/35)	$C_9H_5O_2N_2$	174,2	5,0	121 (10 mm Hg)	1,222 (20°C)	Tóxico
Tolueno diisocianato mezcla 2,4:2,6=80:20 (TDI-80/20)	$C_9H_5O_2N_2$	174,2	13,6	121 (10 mm Hg)	1,222 (20°C)	Tóxico

PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS ISOCIANATOS COMERCIALES (Continuación)

NOMBRE COMERCIAL/CIENTÍFICO	FÓRMULA	PESO MOLECULAR	TEMPERATURA DE FUSIÓN (°C)	TEMPERATURA DE EBULICIÓN (°C)	DENSIDAD	TOXIDAD
2,4'-difenil metano diisocianato (MDI) / 1-isocianato-2-(4-isocianato fenil) metilbenceno	$C_{15}H_{11}O_2N_2$	250,3	34,5	154 (1,3 mm Hg)	1,192 (40°C)	Nocivo
2,2'-difenil metano diisocianato (MDI) / 1,1'-metileno bis (2-isocianato benceno)	$C_{15}H_{11}O_2N_2$	250,3	46,5	145 (1,3 mm Hg)	1,188 (50°C)	Nocivo
Hexametileno diisocianato HDI) / 1,6-diisocianato hexano	$C_8H_{12}O_2N_2$	168,2	-67	127 (10 mm Hg)	1,047 (20°C)	Tóxico
Isoforona diisocianato (IPDI) / 5-isocianato-1-(metilisocianato) - 1,3,3'- trimetil ciclohexano	$C_{12}H_{14}O_2N_2$	222,3	-60	158 (10 mm Hg)	1,062 (20°C)	Tóxico

Propiedades Fisicoquímicas de los Isocianatos Comerciales (Continuación)

NOMBRE COMERCIAL/CIENTÍFICO	FÓRMULA	PESO MOLECULAR	TEMPERATURA DE FUSIÓN (°C)	TEMPERATURA DE EBULICIÓN (°C)	DENSIDAD	TOXIDAD
4,4'- diciclohexilmetano diisocianato (HMDI)/1,1'-metileno- bis(4-isocianato ciclohexano)	$C_{15}H_{22}O_2N_2$	262,3	19-23	179 (10 mm Hg)	-	Tóxico
Naftaleno 1,5- diisocianato (NDI)/1,5 diisocianato naftaleno	$C_{12}H_6O_2N_2$	210,2	127	183 (10 mm Hg)	1,450 (20°C)	Nocivo
Trifenilmetano- 4,4',4"- triisocianato/1,1',1"- metilenctris (4 isocianato benceno)	$C_{22}H_{13}O_3N_3$	367,4	91	-	-	
1,4- fenilendiiisocianato (PDI)/p- fenilendiiisocianato	$C_8H_4O_2N_2$	160,1	96	111 (12 mm Hg)	1,441 (20°C)	Tóxico

ANEXO 4

APLICACIONES DEL MDI

FUNCIONALIDAD	DESCRIPCIÓN	APLICACIONES
2,0	MDI puro	Preparación de prepolímeros, adhesivos flexibles fibras textiles, elastómeros termoplásticos, elastómeros de alto desempeño, etc.
2,0 - 2,1	MDI puro modificado, Prepolímero de MDI puro	Elastómeros, RIM, elastómeros, revestimientos e adhesivos flexibles, espumas microcelulares.
2,1 - 2,5	Poliisocianatos líquidos de baja funcionalidad, mezcla de isómeros, mezclas con MDI crudo	Espumas flexibles, semi-rígidas en piezas automotriz para absorción de impacto, pisos deportivos, elastómeros moldeados.
2,7 - 2,8	MDI polimérico de baja viscosidad	Espumas rígidas, espumas para aislamiento térmico, adhesivos rígidos, pisos, etc.
> 2,9	MDI polimérico de alta viscosidad	Espumas rígidas de PU y poliisocianurato, espumas resistentes al fuego para construcción.

ANEXO 5

POLIOLES DE POLIÉTERES

APLICACIONES	CASE	ESPUMAS FLEXIBLES		ESPUMAS RÍGIDAS	
		Convencional I	Convencional II	HR	
Composición	propileno + glicol + óxido de propileno	glicerina + óxidos de propileno e etileno	amina + óxido de propileno e etileno	trimetilolpropano + óxidos de propileno e etileno	trimetilolpropano + óxido de propileno
PM	2000 - 100	3000 - 200	3750 ± 200	4800 - 300	440 - 35
OH (mg KOH/g)	56 ± 3	56 ± 3	60 ± 3	35 ± 2	380 ± 25
Funcionalidad	2,0	3,0	4,0	3,0	3,0
Insaturación (meq/g)	< 0,04	0,04	< 0,04	< 0,05	< 0,005
Viscosidad a 25°C (mPa.s)	250 - 350	450 - 550	580 - 720	750 - 900	600 - 700
Temp. de amoldecimiento (°C)	- 36	- 31	- 35	- 38	- 22
pH	6,5 - 8,0	6,5 - 8,0	8,6 - 9,6	6,5 - 8,0	6,0 - 7,5
Densidad, 25°C (g/cm)	1,00	1,01	1,00	1,02	1,03
					860 - 60
					380 ± 25
					5,8
					< 0,035
					11000 - 15000
					- 2
					6,5 - 3,0
					1,1

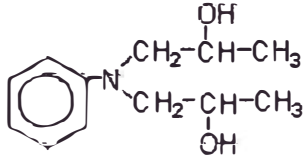

ANEXO 6

Propiedades típicas de poliésteres

Aplicación	Espuma flexible	Espuma semirígida	Espuma rígida	Solados	Elastómeros
Composición	ácido adípico, dietileno glicol, trimetilo 1 propano	ácido adípico, ácido ftálico, 1,2- ⁺ poprileno diol, glicerina	ácido adípico, ácido ftálico, ácido oléico, trimetilo propano	ácido adípico, etileno glicol, dietileno glicol	ácido adípico, etileno glicol, 1,4-butano diol
PM	2400	1000	930	2000	2000
Nº. de OH (mgKOH/g)	57 - 63	205 - 221	350 - 390	58-62	52 - 58
Viscosidad a 75°C (mPa.s)	950 - 1100	570 - 750	1300 - 1550	500 - 700	500 - 600
Temperatura de amoldecimiento (°C)	-12	-12	7	17 a 56	49 a 52
Nº. de acidez	1,2	2,8	1,0	0,4	1,0
Densidad a 75°C (g/cm)	1,15	1,15	1,1	1,15	1,17

ANEXO 7

ÁLCOHOLUS USADOS COMO EXTENSORES DE CADENA Y RETICULADORES

COMPOSICIÓN	FÓRMULA	PM
etileno glicol	$\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	62
dietileno glicol	$\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CHOH}$	106
propileno glicol	$\text{HOCH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-OH}$	76
dipropileno glicol	$\text{HOCH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-O-CH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-OH}$	134
1,4 butano-diol	$\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	90
2-metil-1,3-propileno diol	$\text{HOCH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{OH}$	90
agua	HOH	16
N-N'-bis-(2 hidroxipropil)anilina (DHPA)		221
bis-(2-hidroxietil)éter hidroquinona (HEHQ)	$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$	198
dietanol amina	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	105
trietanol amina	$\text{N-(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_3$	149
trimetilol propano		134
glicerina	$\text{HOCH-CH}_2\text{OH-CH}_2\text{OH}$	92

ANEXO 8

CATALIZADORES A BASES DE AMINAS TERCIARIAS

CATALIZADOR	CARACTERÍSTICAS/APLICACIÓN
1. N,N-dimeteletanolamina (DMEA) (CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	Catalizador de expansión, líquido de bajo costo, poco reactivo, empleado en espumas flexibles.
2. Diaminobiciclooctano (DABCO) o trietileno diamina (TEDA)	Catalizador de gelificación; sólido; soluble en agua, glicoles y poliéteres; usado en todos tipos de PU's.
3. bis-(2-dimetilaminoetil) éter (BDMAEE) (CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	Catalizador de expansión fuerte; líquido; de poco olor; utilizado en espumas flexibles.
4. N-etilmorfolina	Catalizador de cura. Líquido volátil de olor característico con baja viscosidad usado en espumas flexibles moldeadas.
5. N'N'-dimetilpiperazina	Catalizador utilizado en espumas flexibles, semirígidas y moldeadas por inyección y reacción (RIM).
6. N,N,N',N',N''-pentametildietilenotriamina (PMDETA)	Catalizador de expansión usado en espumas flexibles y semirígidas y rígidas. Debido a la preferencia por la reacción isocianato/agua, proporciona excelente fluidez en el inicio de la reacción.
7. N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA)	Líquido de olor intenso usado en espumas rígidas.
8. N,N-dimetilbenzilamina (DMBA)	Líquido con olor característico empleado en espumas flexibles y semirígidas de polioles de poliéster, para prevenir quemaduras, y en la fabricación de espumas rígidas.
9. N,N-dimetilcetilamina (DMCA) CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₂ N(CH ₃) ₂	Líquido viscoso usado en espumas flexibles de polioles de poliéster y en encapsulamiento.
11. N,N,N',N'',N''-Pentametildipropilenotriamina (PMDPTA)	Líquido con fuerte olor amoniacal usado en espumas en bloques de polioles poliéster, semirígida, y rígida con mejor fluidez que otros agentes catalizadores.

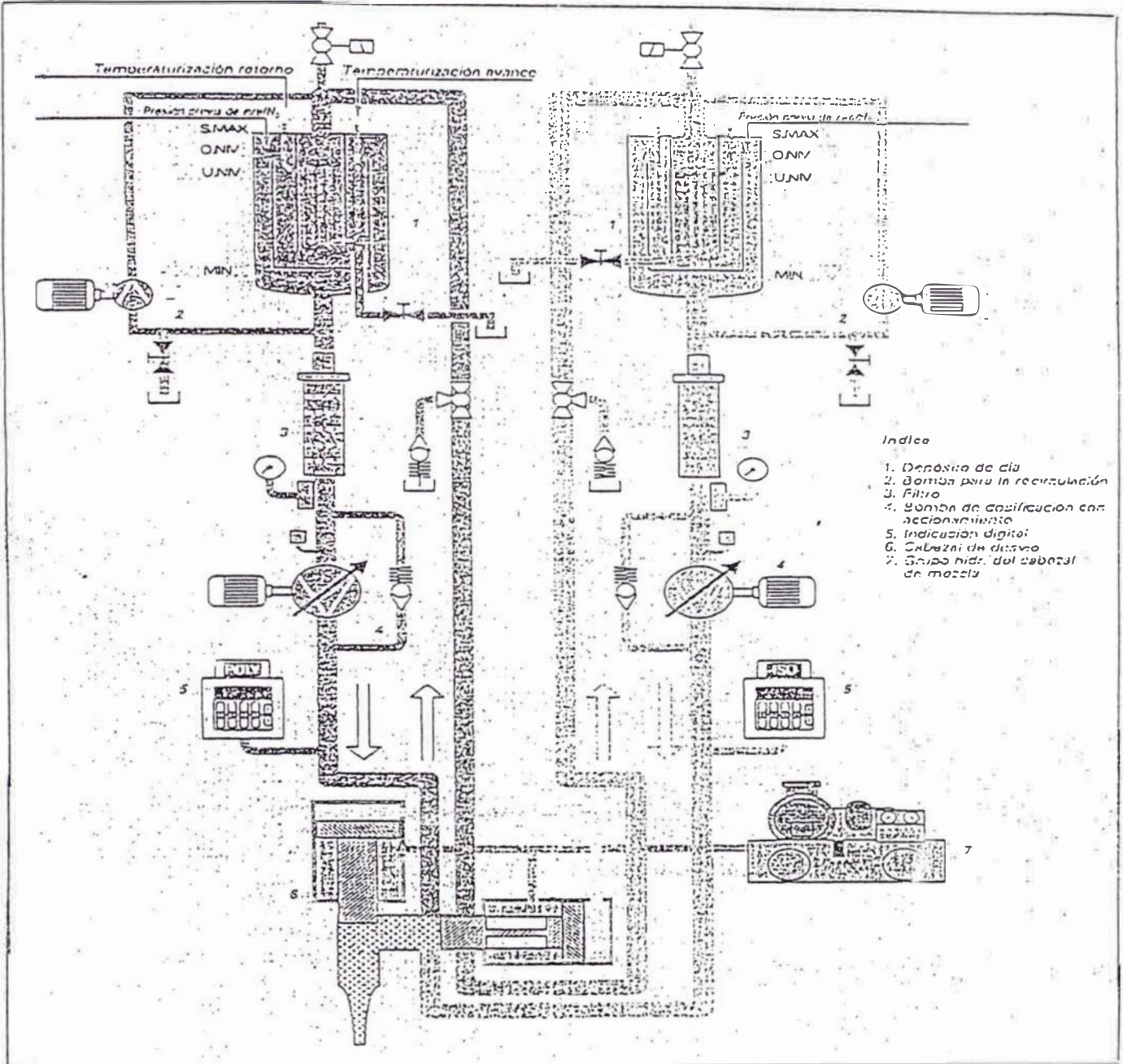
ANEXO 9

CATALIZADORES ORGANOMETÁLICOS

CATALIZADOR	APLICACIONES
Octoato de estaño	Espumas flexibles de poliálcool poliéter en bloque y moldeadas
Dibutil dilaurato de estaño	Elastómeros microcelulares, RIM y elastómeros moldeados.
Acetato de potasio	Uso general y trimerización de isocianato.
Octoato de potasio	Trimerización de isocianato.
Dibutil mercaptidío de estaño	Resistente a la hidrólisis.
Dibutil tiocarboxilato de estaño Dioctil tiocarboxilato de estaño	Acción retardada, impedido estéricamente, usado en RIM y espumas rígidas
Fenil propionato mercúrico	Acción retardada, utilizado en soluciones de glicol y en encapsulamiento
Octoato de chumbo	Extentador de cadena.
Sal de metal alcalino (K_2CO_3 , $NaHCO_3$ e Na_2CO_3)	Uso general y para polimerización de isocianatos.
Carbonato de cálcico	Carga con efecto catalítico
Acetil acetato férrico	Elastómeros moldeados

ANEXO 10

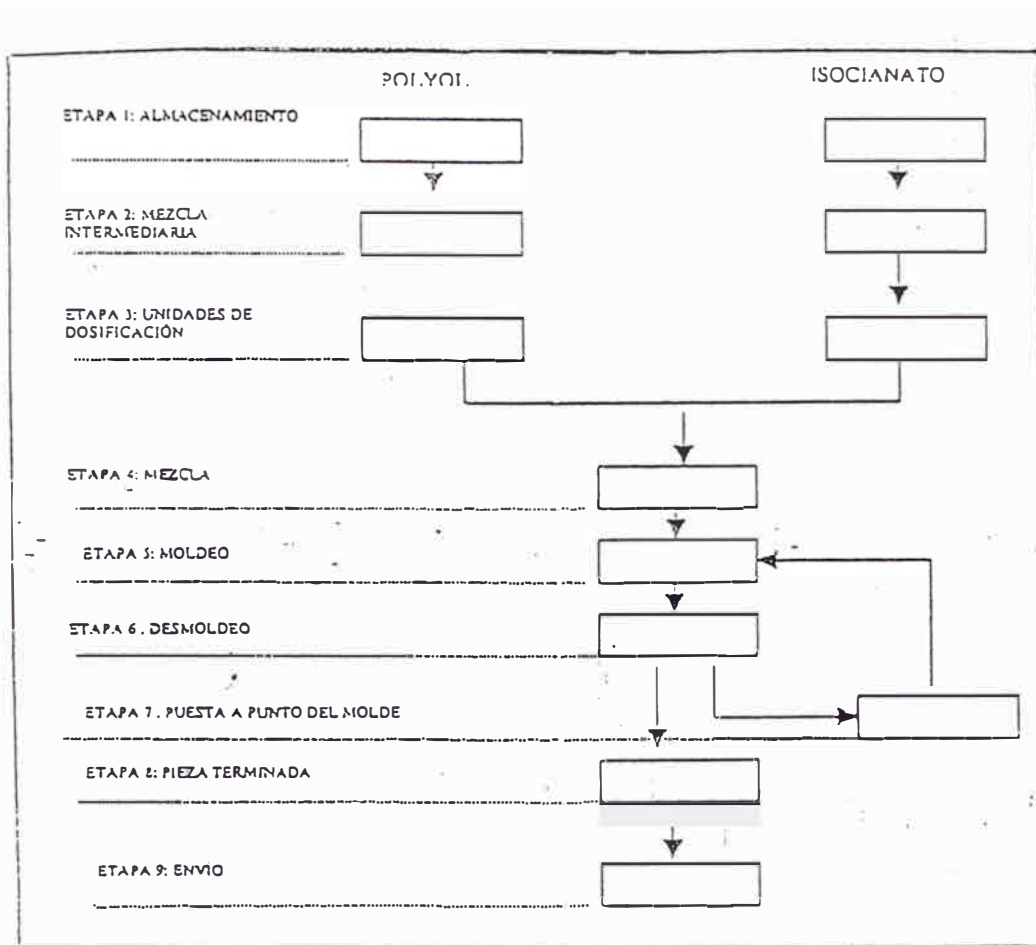
DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO RIM



ANEXO 11

ESQUEMA DE FLUJO DE LA MÁQUINA RIM

(vista sinóptica)



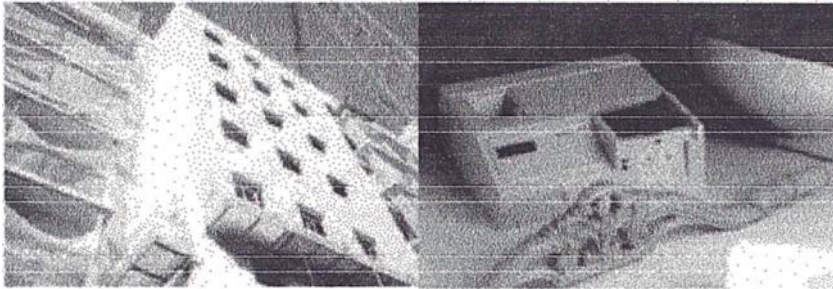
ANEXO 12

APLICACIONES DE POLIURETANOS



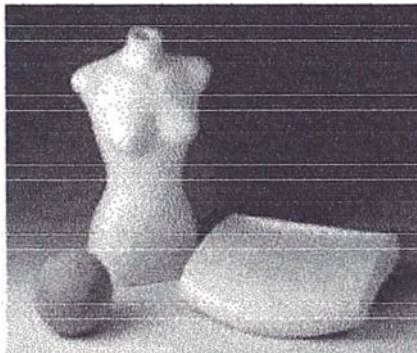
DURÓMETROS
(espuma rígida integral)

Piezas de automóviles
(espumas flexibles)

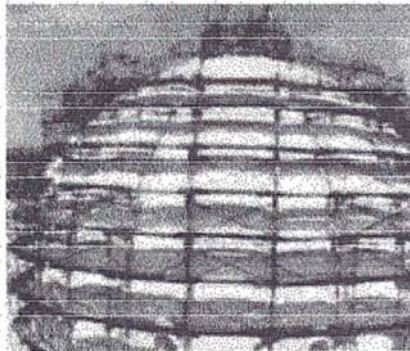


Construcción

**Reproducción de piezas de
madera (espuma rígida moldeada)**



Piezas Moldeadas



**Aislamiento de cámaras
frigoríficas**

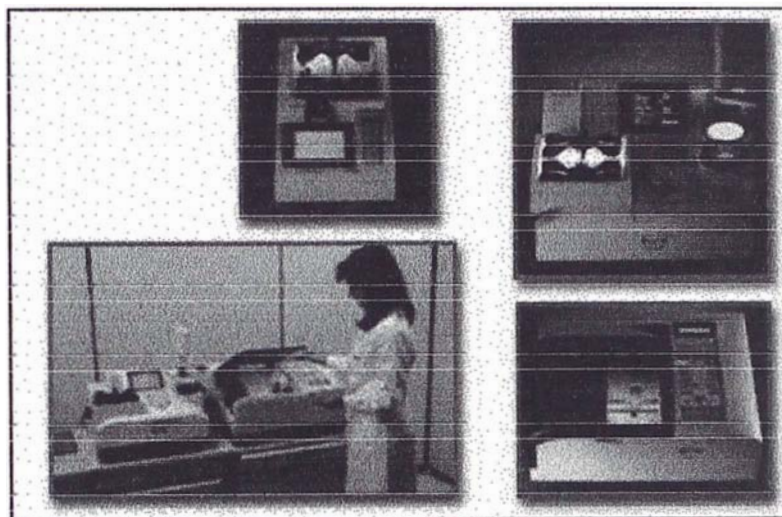
ANEXO 13

DIAGRAMA DEL SISTEMA ANDINO DE INTEGRACIÓN



ANEXO 14

ESPECTRÓMETRO INFRARROJO PERKIN ELMER, MODELO PARAGON 1000



PORTACELDA DEL FTIR

