



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Síntesis y caracterización de adhesivos termofusibles en base EBA (copolímero de etileno y acrilato de butilo) conteniendo diferentes resinas y ceras

María Alejandra Moyano



Tesis **Doctorales**

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Unitat de Digitalització UA
Unidad de Digitalización UA



Síntesis y caracterización de adhesivos termofusibles en base EBA (copolímero de etileno y acrilato de butilo) conteniendo diferentes resinas y ceras

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctora en Ciencia de los Materiales

María Alejandra Moyano

Dirigida por:

Prof. Dr. D. José Miguel Martín Martínez

Universidad de Alicante, Alicante, España

Enero 2015



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Diseño de portada:

José María Moyano

José Miguel Martín Martínez, Catedrático de Química Inorgánica y responsable del Laboratorio de Adhesión y Adhesivos del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante

HACE CONSTAR: Que María Alejandra Moyano ha realizado en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante, bajo mi dirección, el trabajo titulado “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES EN BASE EBA (COPOLÍMERO DE ETILENO Y ACRILATO DE BUTILO) CONTENIENDO DIFERENTES RESINAS Y CERAS” para aspirar al grado de Doctor en Ciencia de Materiales.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Alicante, 15 de Diciembre de 2014

Fdo. José Miguel Martín Martínez
Laboratorio de Adhesión y Adhesivos
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE

Índice	VII
Agradecimientos	XI
Resumen	XIII

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

I.1. Generalidades sobre adhesivos termofusibles	3
I.2. Propiedades características de los adhesivos termofusibles	5
I.3. Formulación de adhesivos termofusibles en base olefínica	9
I.3.1. Copolímeros	13
I.3.1.1. Copolímeros EVA	15
I.3.1.2. Copolímeros EBA	20
I.3.2. Resinas (<i>tackifiers</i>)	23
I.3.2.1. Resinas naturales	25
I.3.2.2. Resinas sintéticas	28
I.3.3. Ceras	33
I.3.4. Antioxidantes	35
I.4. Antecedentes del trabajo	38
I.5. Objetivos del trabajo	40

CAPÍTULO II. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

II.1. Materiales	45
II.1.1. Copolímeros	45
II.1.2. Resinas	55
II.1.3. Ceras	61
II.1.4. Antioxidante	66
II.2. Preparación de los adhesivos termofusibles	66
II.3. Técnicas experimentales	67
II.3.1. Espectroscopia IR-ATR	67
II.3.2. Propiedades reológicas	68
II.3.2.1. Viscosidad Brookfield	68
II.3.2.2. Reología plato-plato	68
II.3.3. Propiedades térmicas/compatibilidad	70
II.3.3.1. Medida del punto de nube	72
II.3.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	72

II.3.3.3. Análisis dinámico-térmico-mecánico (DMTA)	72
II.3.3.4. Medida del punto de reblandecimiento	73
II.3.4. Pegajosidad	74
II.3.5. Adhesión	76
II.3.5.1. Ensayos de pelado en T	77
II.3.5.2. Ensayos de cizalla	78

CAPÍTULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

III.1. Influencia de la naturaleza de la cera en las propiedades de adhesivos termofusibles en base EBA

III.1.1. Antecedentes	81
III.1.2. Formulaciones de adhesivos termofusibles	83
III.1.3. Resultados y discusión	84
III.1.3.1. Naturaleza de la cera y de la mezcla de ceras en adhesivos termofusibles en base EBA	84
III.1.3.2. Cantidad de la mezcla de ceras microcristalina y Fischer-Tropsch en adhesivos termofusibles en base EBA	96
III.1.4. Conclusiones	102

III.2. Influencia de la naturaleza de la resina en las propiedades de adhesivos termofusibles en base EBA

III.2.1. Antecedentes	105
III.2.2. Formulaciones de adhesivos termofusibles	107
III.2.3. Resultados y discusión	107
III.2.4. Conclusiones	116

III.3. Comparación de las propiedades de adhesivos termofusibles de similar formulación en base EBA y EVA

III.3.1. Antecedentes	119
III.3.2. Formulaciones de adhesivos termofusibles	121
III.3.3. Resultados y discusión	121
III.3.4. Conclusiones	136

III.4. Propiedades de adhesivos termofusibles preparados con diferentes mezclas de copolímeros EBA y EVA

III.4.1. Antecedentes	139
III.4.2. Formulaciones de adhesivos termofusibles	140
III.4.3. Resultados y discusión	141
III.4.4. Conclusiones	155
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES GENERALES	159
CAPÍTULO V. BIBLIOGRAFÍA	163
LISTADO DE TABLAS	177
LISTADO DE FIGURAS	183



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

AGRADECIMIENTOS

Para empezar me gustaría agradecer al Profesor José Miguel Martín Martínez por la oportunidad de formarme y trabajar en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos, así como por depositar su confianza en mí para afrontar nuevos retos. Mi estancia en el grupo de investigación que él dirige ha sido una etapa de crecimiento tanto a nivel personal como profesional y no habría sido posible sin su dirección, apoyo y confianza.

Este trabajo de Tesis Doctoral se encuadra dentro de un proyecto de investigación entre el Centro de Tecnología de REPSOL (Móstoles, Madrid) y la Universidad de Alicante. Deseo expresar mi agradecimiento a REPSOL por permitirme utilizar parte de los resultados del proyecto para mi Tesis Doctoral. En especial agradezco a Rodrigo Paris, Joqui Caballero y María Luisa Gómez, del Centro de Tecnología de REPSOL (Móstoles, Madrid) por su colaboración y apoyo.

Trabajar en un grupo de investigación es trabajar en equipo y por ello me gustaría agradecer al equipo del Laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la Universidad de Alicante. A Toñy por su atenta dedicación y disposición. A Jaime por su ingenio y entusiasmo y a Dolo por su paciencia, buen humor y organización. Con ellos trabajar se hace más fácil. A Jofre, Andrés y Bea por estar siempre dispuestos a ayudar y por ser buenos compañeros. A Gabriel, Juan, Maribel, Cristina e Ylenia por ser además de buenos compañeros, buenos amigos. A todos: ha sido un placer compartir esta experiencia con ustedes.

El apoyo a nivel personal de mi familia y amigos fue indispensable en esta etapa y a ellos les dedico también mis agradecimientos. A mis hermanos José, Carolina, Federico y Pablo, de los cuales estoy más que orgullosa. A mis padres, Juan Carlos y Silvia. No cualquiera tiene la fuerza suficiente para empezar de cero en un país diferente con cinco hijos adolescentes y toda su vida en un par de maletas. Todo esto empezó con ustedes dos. Y a Albano, por ser esa persona especial, ese compañero de viaje. Cuento contigo para esta nueva etapa y todas las que quedan por venir. A todos, además de mis agradecimientos, todo mi cariño.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

RESUMEN

Los adhesivos termofusibles son materiales sólidos, que se aplican en estado fundido sobre las superficies a unir y desarrollan su máxima fuerza adhesiva al enfriarse. Estos adhesivos son ampliamente utilizados en la industria del embalaje, etiquetado de botellas, circuitos electrónicos, materiales impermeables, pañales, compresas higiénicas, etc.

Una formulación típica de adhesivo termofusible incluye un polímero (que fija la máxima temperatura de uso y proporciona resistencia, tenacidad y flexibilidad), una resina (para disminuir la viscosidad y aumentar la pegajosidad en caliente y la adhesión), una cera (para ajustar la flexibilidad y la viscosidad, el tiempo abierto, el tiempo de fraguado, la adhesión y la pegajosidad) y un antioxidante (para minimizar la degradación de los adhesivos termofusibles durante su uso y aplicación, principalmente por oxidación de las resinas y ceras).

El polímero base se elige en función de la aplicación, de los sustratos a unir y de las condiciones de servicio. Si bien los polímeros más utilizados en las formulaciones de adhesivos termofusibles son los copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), existen otros copolímeros de etileno que, debido a sus buenas propiedades intrínsecas, se están utilizando más ampliamente. El copolímero de etileno y acrilato de butilo (EBA) es uno de ellos. Este copolímero es algo menos polar, tiene menor densidad, menor elongación y resistencia a la tracción, y es más impermeable al agua y a los aceites que el copolímero EVA con comparable contenido molar en comonomero [1]. Sin embargo, los copolímeros EBA presentan mayor resistencia térmica, mayor flexibilidad a bajas temperaturas y, al contrario que los copolímeros EVA, no liberan ácido acético a altas temperaturas (capaz de corroer los equipos dispensadores de adhesivo) [2].

La primera mención a las formulaciones de adhesivos termofusibles en base EBA es una patente de 1969 donde se describe una formulación en base EBA del 30% en peso de acrilato de n-butilo con resina de éster de pentaeritritol, cera parafínica y polietileno con buena flexibilidad para su aplicación en la encuadernación de libros de tapa dura [3]. A ésta le siguieron otras patentes en las que se variaba el índice de fluidez del copolímero de EBA, la proporción entre componentes o la naturaleza de la resina y la cera, obteniendo adhesivos de baja viscosidad capaces de ser utilizados en sistemas de reciclaje [4]. En otra patente de estos adhesivos, se señalaba que la viscosidad se mantenía constante tras largos períodos de calentamiento, que presentaban una excelente estabilidad térmica y una buena adhesión a papel de estraza para aplicaciones de embalaje automatizado a alta velocidad [5]. En otras patentes de adhesivos de EBA se indicaba que podían ser aplicados a bajas temperaturas y con elevada resistencia térmica [6-8] o con buena adhesión a poliolefinas [9].

Sin embargo, son pocas las publicaciones científicas que abordan en profundidad el análisis de las propiedades de dichos adhesivos relacionando éstas con las características del EBA y las formulaciones de adhesivos termofusibles basadas en dicho copolímero. Un estudio extenso sobre las propiedades de adhesivos termofusibles en base a un copolímero EBA o EVA conteniendo ceras y resinas de distinta naturaleza fue realizado por Honiball y colaboradores en 1997 [10], en el que se analizaron las propiedades viscoelásticas, la compatibilidad y la adhesión a aluminio. Aplicando un diseño de experimentos optimizaron las proporciones de los componentes de los adhesivos termofusibles, encontrando que a temperatura ambiente las resinas compatibles con el copolímero EBA (como la resina de colofonia de éster de glicerol) proporcionaban adhesivos más blandos que las resinas incompatibles (como la resina de hidrocarburo aromática), pero a bajas temperaturas eran las resinas incompatibles las que originaban adhesivos más blandos y flexibles que cuando se empleaban las resinas compatibles. Sin embargo, en todas las formulaciones se añadió 10% en peso de un plastificante cuya influencia en las propiedades del adhesivo era notable. Por otro lado, Vandermaesen y colaboradores [11] estudiaron las propiedades reológicas de adhesivos termofusibles en base EVA ó EBA, cera parafínica y dos resinas de diferente naturaleza, concluyendo que la mezcla ternaria polímero-resina-cera era una mezcla semicristalina a temperatura ambiente, con una fase amorfa EVA/EBA-resina y una fase cristalina PE-cera, de forma que por debajo del punto de fusión, la fase cristalina incrementaba el módulo de la mezcla y las propiedades elásticas estaban controladas por la cantidad de polímero (independientemente de la naturaleza de la resina), pero por encima del punto de fusión una mayor concentración de resina incrementaba las fuerzas de pelado pero disminuía el intervalo de temperatura de uso del adhesivo. En otro estudio, Simons y

colaboradores [12] analizaron la compatibilidad de mezclas binarias y ternarias EBA/EVA, resinas de diferente naturaleza química y una cera parafínica mediante medida del punto de nube hallando que con las resinas incompatibles, la compatibilidad de las mezclas ternarias dependía tanto de la cera como de la naturaleza de la resina, mientras que cuando la resina era relativamente compatible, era la cera la que determinaba la compatibilidad del sistema.

Hasta donde sabemos, no se ha realizado ningún estudio en la literatura científica que analice la incidencia de la formulación de adhesivos termofusibles en base EBA en sus propiedades de compatibilidad, pegajosidad, propiedades reológicas y adhesivas empleando ceras y resinas de diferente naturaleza y en distintas proporciones. Por ello, el objetivo principal de esta tesis doctoral es estudiar comparativamente las propiedades de adhesivos termofusibles en base EBA, en base EVA y en base EBA/EVA, con resinas de distinta naturaleza química (derivados de colofonia y de hidrocarburo) y diferentes ceras (Fisher-Tropsch y microcristalina), tratando de establecer relaciones entre la formulación y las propiedades reológicas, la compatibilidad, la pegajosidad y las propiedades adhesivas.

En primer lugar se estudió la influencia de la naturaleza (cera microcristalina, cera Fisher Tropsch ó mezcla de ambas) y cantidad de ceras (20 ó 33% en peso) empleadas en una formulación con igual proporción de copolímero EBA que de resina de éster de pentaeritritol. Se encontró que la naturaleza de las ceras influía en las propiedades reológicas, térmicas, adhesivas y de compatibilidad. La cera microcristalina, debido a su alto contenido en material amorfo, incrementaba la viscosidad y la pseudoplasticidad de los adhesivos a 160°C, proporcionando un mayor tiempo abierto, una mayor pegajosidad, una mayor compatibilidad con el EBA y la resina, y mayores valores de adhesión a sustratos apolares (como el polipropileno) y polares (como el aluminio) que la cera Fisher-Tropsch. Sin embargo, la cera Fisher-Tropsch, debido a su alta cristalinidad, poseía un elevado punto de fusión y dotaba al adhesivo de una mayor temperatura de reblandecimiento y una mayor cohesión pero una menor flexibilidad. La utilización de una mezcla de ceras del 61% en peso de cera Fisher-Tropsch y 39% en peso de cera microcristalina, disminuía en mayor medida la viscosidad del adhesivo y aportaba pseudoplasticidad a altas temperaturas en comparación con la utilización de una sola cera. También se acortaba el tiempo de curado del adhesivo, aumentando la pegajosidad en un intervalo amplio de temperaturas, mejoraba la compatibilidad del sistema y proporcionaba buena adhesión. Finalmente, el aumento del contenido de mezcla de ceras Fisher-Tropsch y microcristalina del 20% en peso al 33% en peso, utilizando la misma proporción de EBA y de resina de éster de pentaeritritol, producía una marcada disminución de la viscosidad, de la pegajosidad y de la adhesión. Aunque no se

modificaba el tiempo abierto, se acortaba el tiempo de curado, se incrementaba la pseudoplasticidad a 160°C y disminuía ligeramente la compatibilidad del sistema.

En segundo lugar se estudió el efecto de incorporar resinas de diferente naturaleza química (resinas de colofonia modificada y resinas de hidrocarburo) a una formulación en base EBA y una mezcla de ceras Fisher-Tropsch y microcristalina. Se encontró que la naturaleza de la resina influía en la viscosidad y pseudoplasticidad a baja temperatura (160°C) así como en la pegajosidad y la compatibilidad del sistema. Al añadir cualquiera de las resinas, el adhesivo mostraba un elevado módulo elástico a temperatura ambiente (mayor a 10^6 Pa) y un aumento de pegajosidad respecto al del copolímero de EBA, a excepción de la resina de hidrocarburo aromática que disminuía tanto la pegajosidad en todo el intervalo de temperaturas estudiado. La naturaleza de la resina no influía en el punto de reblandecimiento del adhesivo, aunque modificaba la compatibilidad del sistema. Se observó una mayor compatibilidad con las resinas de hidrocarburo cicloalifática-aromática y de politerpeno, una compatibilidad intermedia con la resina de colofonia de éster de pentaeritritol y una menor compatibilidad con las resinas de hidrocarburo alifática y aromática. Se observó una mayor pseudoplasticidad en las formulaciones con las resinas de hidrocarburo y, si bien a bajas temperaturas (160°C) las formulaciones con resina de politerpeno y aromática tenían mayor viscosidad que las demás formulaciones, estas diferencias desaparecían al aumentar la temperatura a 180°C. Las formulaciones con resinas más compatibles (éster de pentaeritritol, politerpeno y cicloalifática-aromática) eran las que mejores resultados de adhesión presentaban, tanto a sustratos apolares como el polipropileno como a sustratos polares como el aluminio. Rangos intermedios de cohesión y flexibilidad a temperatura ambiente, aumentaban la adhesión a polipropileno para los adhesivos con resinas de éster de pentaeritritol y politerpeno. Por otra parte, una menor cohesión y una mayor flexibilidad, junto con una elevada pegajosidad, aumentaban la adhesión a aluminio flexible con el adhesivo con resina cicloalifática-aromática.

También se realizó un estudio comparativo de formulaciones en base EBA y formulaciones en base EVA (con un contenido en acetato de vinilo del 27 % en peso), con una mezcla de ceras Fisher-Tropsch y microcristalina y una resina polar (éster de pentaeritritol) y otra apolar (politerpeno), haciendo hincapié en la variación de la compatibilidad, las propiedades reológicas, de pegajosidad y adhesivas al variar el copolímero base de la formulación. En este caso se encontró que los adhesivos en base EBA presentaban mayor tiempo abierto, menor tiempo de curado, mayor pegajosidad y mayor compatibilidad con resinas de diferente polaridad como la resina de éster de pentaeritritol (polar) y la resina de politerpeno (apolar) que los adhesivos homólogos en base EVA. El punto de reblandecimiento de los adhesivos, tanto en base EBA como en

base EVA, se determinaba por el punto de reblandecimiento de la cera Fisher-Tropsch (de mayor punto de fusión que la cera microcristalina) y no se afectaba prácticamente por la naturaleza de la resina. La cera Fisher-Tropsch también aportaba incompatibilidad a los adhesivos, aunque la compatibilidad se podía mejorar por adición de una resina compatible. La formulación en base EBA era más compatible con la resina polar (éster de pentaeritritol) mientras que la formulación en base EVA era más compatible con la resina apolar (resina de politerpeno), a pesar de la menor polaridad del copolímero EBA respecto al EVA. En el caso del EBA, la formulación más compatible presentaba una menor viscosidad en estado fundido, una mayor cohesión a temperatura ambiente y una menor variación de la viscosidad con la temperatura. En el caso del EVA, en cambio, la formulación más compatible presentaba una menor viscosidad en estado fundido, mayor tiempo abierto y tiempo de curado, mayor cohesión a temperatura ambiente pero menor adhesión tanto a un sustrato poroso como el canvas, como a un sustrato polar como el aluminio. La viscosidad determinaba la adhesión a sustratos porosos como el canvas, siendo mayor para los adhesivos con resina de éster de pentaeritritol, ya fuera en base EBA o EVA. La adhesión bajo esfuerzos de cizalla también era mayor para los adhesivos con resina de éster de pentaeritritol que para los adhesivos con resina de politerpeno, tanto en base EBA como en base EVA. La menor polaridad del EBA respecto al EVA determinaba la mayor adhesión a un sustrato apolar como el film de polipropileno.

Por último, se estudiaron mezclas ternarias polímero-resina (éster de pentaeritritol ó politerpeno)-cera (Fisher-Tropsch y microcristalina) empleando en lugar de un copolímero, una mezcla de copolímeros EBA del 27% en acrilato de butilo y EVA del 18 o del 27% en acetato de vinilo. La utilización de una mezcla de copolímeros EBA/EVA, ya fuera con EVA del 18% en VA como con EVA del 27% en VA, en lugar del EBA solo, disminuía la viscosidad y la pseudoplasticidad del adhesivo fundido a baja temperaturas (excepto para la formulación en base EBA/EVA27 en proporción 50/50 que mostró una viscosidad y pseudoplasticidad del mismo orden que la formulación en base EBA). La utilización de una mezcla de copolímeros aunque no modificaba el tiempo de curado (que depende exclusivamente de la naturaleza de las ceras), acortaba el tiempo abierto y estrechaba el intervalo de temperaturas con pegajosidad considerable, ya que la adición del EVA variaba la naturaleza y proporción de la fase amorfa del adhesivo. El EBA es más compatible con el EVA del 27% en VA que con el EVA del 18% en VA. En el caso de las mezclas binarias EBA-EVA del 18%, la compatibilidad aumentaba al aumentar el contenido en EVA. Por otro lado, la compatibilidad del adhesivo en base EBA, resina de politerpeno y mezcla de ceras microcristalina y Fisher-Tropsch, disminuía al utilizar una mezcla de copolímero EBA/EVA. En las formulaciones en base EBA/EVA18, se obtuvo mayor compatibilidad al aumentar la proporción de EVA. En el caso de las formulaciones

en base EBA/EVA27, en cambio, se obtuvo una mayor compatibilidad al aumentar la proporción de EBA. Finalmente, las propiedades de adhesión tanto a un sustrato difícil de unir como el polipropileno, como a un sustrato polar como el aluminio, no mejoraban con la adición de EVA del 18% en VA al EBA, pero sí mejoraban al utilizar una mezcla de EBA y EVA del 27% en VA en proporción 75/25 ó 50/50, debido al buen balance de propiedades.

El conocimiento de la influencia de la naturaleza y proporción de los distintos componentes de un adhesivo termofusible (polímero, resina y cera) en las propiedades de compatibilidad, pegajosidad, propiedades reológicas y adhesivas, no sólo aporta un mejor entendimiento de la relación estructura-propiedades de los mismos, sino que puede ser útil para formular un adhesivo termofusible para una aplicación concreta.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO I

Introducción

I. INTRODUCCIÓN

I.1. GENERALIDADES SOBRE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES

Los adhesivos termofusibles (HMAs) son materiales termoplásticos con un contenido del 100% en sólidos (es decir que no contienen disolventes) que se aplican en estado fundido a elevadas temperaturas sobre los sustratos que se quieren unir. Aunque existen actualmente adhesivos sensibles a la presión (PSAs) que se aplican en estado fundido (denominados adhesivos termofusibles sensibles a la presión o HMPSAs), los cuales se usan para preparar películas adhesivas que conserven la pegajosidad al enfriarse, el término “termofusible” ó “hot melt” se utiliza generalmente para los adhesivos que no presentan pegajosidad a temperatura ambiente [13].

Los adhesivos termofusibles desarrollan su máxima fuerza cuando, tras ser aplicados en estado fundido, se enfrían. Esta característica los diferencia de otros adhesivos que pasan al estado sólido por reacción química, coalescencia o absorción. Además, no contienen agua o disolventes y el mecanismo de adhesión por el que operan es generalmente el de adhesión mecánica (es decir mediante el anclaje en la porosidad de los sustratos a unir), aunque adicionalmente puede influir en la adhesión la afinidad química entre el adhesivo y determinados sustratos.

El origen de los adhesivos termofusibles se remonta a la antigüedad cuando se observó que algunos materiales se volvían pegajosos cuando eran calentados por el sol, mientras que endurecían al enfriarse. Más tarde, se utilizaron algunas ceras para sellar cartas y documentos, surgiendo así la tecnología que hoy se denomina “*hot melt*” [14]. La revolución industrial y, posteriormente, la gran expansión de las nuevas materias primas

producidas por la industria petroquímica, dotaron a las formulaciones adhesivas *hot melts* de una amplia gama de nuevos ingredientes. Así, los adhesivos termofusibles, tal cual se conocen hoy en día, comenzaron a mostrar un crecimiento significativo en la década de los 50. Esta tecnología sufrió un gran desarrollo durante la década de los 60, el cual se aceleró hasta experimentar un crecimiento anual del 20% durante las décadas de los 70 y los 80 [15]. En 2010 los adhesivos termofusibles representaban el 13% de la demanda total de adhesivos a nivel mundial [16].

El rápido crecimiento del uso de los adhesivos termofusibles a nivel industrial deriva de varios factores [17]:

- Experimentan un rápido fraguado ó “*set time*” (tiempo desde la aplicación del adhesivo a un sustrato hasta la formación de una unión resistente a la separación) generando uniones adhesivas muy rápidas;
- Presentan un tiempo abierto u “*open time*” (tiempo que transcurre desde la aplicación del adhesivo hasta que se puede realizar la unión a otra superficie, esto es, el tiempo durante el cual el adhesivo conserva suficiente pegajosidad) regulable permitiendo su adaptación a diferentes procesos en línea;
 - Su método de aplicación es fácil de automatizar;
 - No contienen disolventes, por lo que se reducen costes ambientales y económicos;
 - Pueden unir una amplia variedad de sustratos para diferentes aplicaciones específicas.
- Al ser materiales termoplásticos, permiten el montaje de materiales y su posterior desmontaje mediante la aplicación de calor.

No obstante, los adhesivos termofusibles también presentan algunas limitaciones:

- Tiempo abierto corto para algunas aplicaciones;
- Baja resistencia a la fluencia a altas temperaturas;
- Menor mojabilidad de los sustratos que la de otros adhesivos (como los adhesivos en base disolvente orgánico)
 - No se pueden utilizar en sustratos o maquinaria sensible al calor;
 - Se requiere aplicar energía para alcanzar las altas temperaturas de aplicación, lo que conlleva un coste económico y una huella ecológica asociada, tanto para el productor como para el usuario, impidiendo además, la utilización de sistemas de aplicación portátiles.

En cuanto a sus aplicaciones, aunque los adhesivos termofusibles cubren una porción muy pequeña de la demanda total de adhesivos en la industria de la construcción, representan una porción cada vez mayor en la industria de consumibles, transporte, uniones flexibles, cintas adhesivas y embalaje [18]. Por ejemplo, un tiempo de fraguado (*set time*) corto y una alta resistencia a la fluencia ó "*creep resistance*" a temperaturas por debajo de la temperatura de reblandecimiento del adhesivo, son las principales características que hacen que los adhesivos termofusibles sean los más utilizados en el encuadernado de libros y en el embalaje con cartón. Por otro lado, es también el tiempo de fraguado corto de estos adhesivos, lo que hace que sean muy utilizados en la fabricación de pañales para la unión de las distintas capas y componentes de los mismos, incluyendo las tiras elásticas. Las máquinas de fabricación de pañales pueden alcanzar velocidades de producción de 300 m/min por lo que un tiempo de fraguado corto es indispensable.

Los adhesivos termofusibles también se utilizan en compresas higiénicas, etiquetado de botellas, dispositivos electrónicos (en donde el uso de adhesivos en base disolvente orgánico puede afectar a los circuitos o componentes electrónicos), láminas protectoras de ordenadores portátiles, tablets ó móviles, laminación de espumas conductoras y para la unión de los chips de metal a las tarjetas de plástico. En la industria textil también son muy utilizados para materiales impermeables, en donde el sellado es esencial y deben evitarse los procesos de costura, y también para el pegado de entretelas. Sin embargo, rara vez son utilizados para uniones estructurales ya que pocas veces son capaces de igualar la resistencia a la tracción de las uniones realizadas con otros adhesivos [19].

Los adhesivos termofusibles comerciales pueden estar disponibles en las más variadas formas dependiendo de su aplicación, siendo las formas más comunes las de barras y *pellets*. También pueden encontrarse en forma de gránulos, polvo, listones, láminas, cintas y almohadillas.

I.2. PROPIEDADES CARACTERÍSTICAS DE LOS ADHESIVOS TERMOFUSIBLES

Los adhesivos termofusibles poseen una serie de propiedades características que los diferencian de otros tipos de adhesivos. Entre ellas se incluyen las características del procesado, la temperatura de reblandecimiento, la viscosidad en fundido y el *tack* [20].

- Características del procesado: la característica principal que distingue a un adhesivo termofusible de otro de diferente naturaleza es que se aplica en estado fundido y

desarrolla su fuerza por resolidificación. Se entiende como procesado de un adhesivo termofusible el tiempo desde la aplicación del mismo hasta el momento en que la unión está formada y ha adquirido sus propiedades finales. Durante este periodo de tiempo se produce una disminución gradual de la temperatura que lleva asociados algunos conceptos que se definen a continuación (Figura I.1).

- *Tiempo abierto (open time)*: Es el intervalo de tiempo tras la aplicación del adhesivo a la superficie de un sustrato durante el cual se puede unir con eficacia a una segunda superficie. Depende de la composición del adhesivo termofusible, la temperatura de aplicación y del volumen o masa aplicada por unidad de superficie, entre otros factores.

- *Tiempo de solidificación (set time)*: Es el tiempo transcurrido desde la aplicación del adhesivo hasta que la unión ha sido realizada y es capaz de desarrollar suficiente fuerza para hacerse resistente a la separación. Este concepto proporciona información acerca de la rapidez con la que el adhesivo alcanza el estado sólido y por tanto de la velocidad de trabajo del mismo.

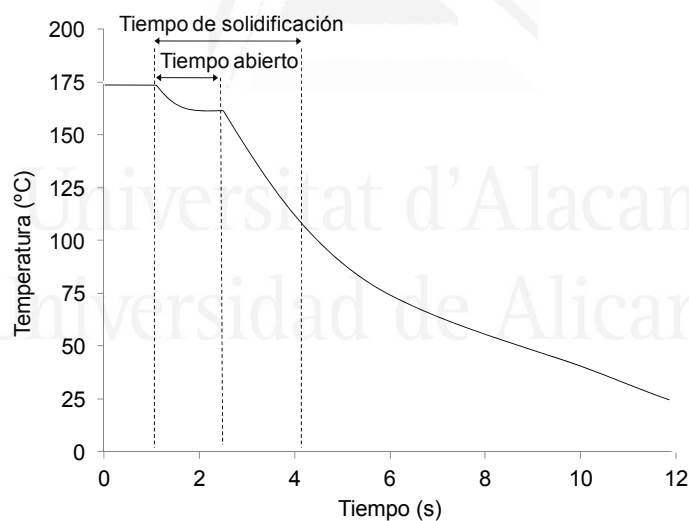


Figura I.1. Curva característica del procesado de un adhesivo termofusible [20].

- Temperatura de reblandecimiento: los adhesivos termofusibles no funden sino que reblandecen. El punto de reblandecimiento de un adhesivo termofusible se produce en un determinado rango de temperaturas, característico de la fase amorfa del mismo, y se define como la temperatura a la cual el polímero fluye durante la aplicación de una carga constante en un ciclo de calentamiento determinado. El punto de reblandecimiento depende del método utilizado para medirlo, siendo los más comunes el método del anillo

y bola y el método Mettler. En el método del anillo y bola, el punto de reblandecimiento se define como la temperatura a la cual una bola de acero de un peso determinado es capaz de pasar a través de un anillo de acero relleno de adhesivo sólido, estando sumergidos ambos en un baño de glicerina. En el método Mettler, en cambio, la temperatura de reblandecimiento se determina cuando la primera gota de adhesivo fluye a través de una abertura circular, de diámetro fijo, situada en la base de un portamuestras cilíndrico y atraviesa el paso de luz de un fotodetector al aumentar la temperatura a una velocidad de calentamiento controlada.

- Viscosidad en fundido: la viscosidad de un adhesivo termofusible fundido determina su grado de mojabilidad o penetración en el sustrato y las condiciones de aplicación. Depende en gran medida del punto de reblandecimiento, el peso molecular promedio, la distribución de pesos moleculares y los diluyentes añadidos (ceras y/o resinas), y se determina utilizando un viscosímetro Brookfield provisto de un dispositivo de calentamiento (*thermosef*).
- Pegajosidad (*tack*): el *tack* o pegajosidad se puede considerar como la adhesión que se produce en un intervalo de tiempo corto y empleando una presión reducida sobre un sustrato dado. La pegajosidad es, por tanto, una medida de la adhesión inmediata diferente de la adhesión final, ya que para que se produzca la unión óptima entre el adhesivo y una superficie es necesario un tiempo más prolongado [21].

Se trata de un fenómeno indirecto observado cuando rápidamente se forman enlaces y rápidamente se rompen. No es simplemente una propiedad del material, sino una respuesta de la superficie y de las propiedades químicas del adhesivo al ponerlo en contacto con otro material por lo que, en términos prácticos, la pegajosidad se define de acuerdo con el método utilizado para medirlo. En la bibliografía se han descrito diferentes métodos para medirla; algunos se encuentran normalizados (normas ASTM) o están descritos por el *Pressure Sensitive Tape Council* (PSTC). Entre los métodos más comunes para medir la pegajosidad se encuentran los siguientes:

- *Finger tack*: Consiste en realizar una pequeña presión con el dedo sobre la superficie del adhesivo y tras retirarlo intentar cuantificar relativamente la dificultad encontrada a la separación. Es el método más sencillo pero también el más complicado de cuantificar.
- *Rolling ball tack* (Norma PSTC-6): Consiste en dejar rodar una bola de acero inoxidable (11 mm de diámetro) desde la parte superior de un plano inclinado con

un ángulo definido extendiendo en la base de la rampa una película fina de adhesivo de forma que la distancia recorrida por la bola (tras caer por el plano inclinado) sobre la superficie del adhesivo es inversamente proporcional al valor de la pegajosidad.

- *Quick-stick* (Norma PSTC-5): Consiste en poner en contacto una lámina de aluminio sobre una película de adhesivo sin ejercer presión, simplemente por acción de su peso, y a continuación separarla mediante un ensayo de pelado a 90°.
- *Probe tack*: en este método la pegajosidad se define como la energía requerida para separar dos materiales *puestos* en contacto durante un tiempo muy corto aplicando una presión muy pequeña. Para medir la pegajosidad se ejerce una presión controlada sobre una cinta adhesiva con un vástago cilíndrico durante un tiempo determinado, retirándose luego a una velocidad constante [22]. La fuerza necesaria para realizar dicha separación se mide en función del tiempo, obteniéndose curvas comparables a las de tensión vs. Deformación; la energía de adhesión se determina a partir del área de esa curva (Figura I.2). Las curvas de pegajosidad típicas muestran un máximo agudo de tensión y un proceso de desunión a valores relativamente bajos de deformación, siendo ambos dependientes de las propiedades elásticas del adhesivo y de su adhesión al material del vástago. Dicho proceso de desunión comienza con un proceso de cavitación y continúa con la formación, crecimiento y rotura de fibrillas que dan lugar a la separación de ambos sustratos [23]. Así, los polímeros con elevada pegajosidad muestran un gran área bajo la curva de tensión vs deformación en los experimentos de *probe tack*.

En el caso de los adhesivos termofusibles, la pegajosidad varía con la temperatura, por lo que en este estudio se ha utilizado un método basado en el *probe tack*, pero introduciendo una modificación que permite seguir la evolución de la pegajosidad con la temperatura. Dicho método se describe con detalle en el apartado de técnicas experimentales.

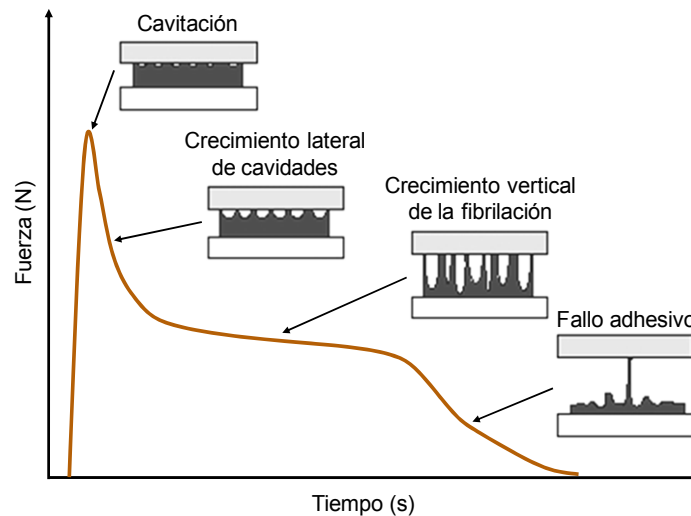


Figura I.2. Curva típica de pegajosidad para un adhesivo blando mostrando los pasos del proceso de separación [24].

I.3. FORMULACIÓN DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES EN BASE OLEFÍNICA

Los principales componentes de un adhesivo termofusible son un polímero, una resina (*tackifier*) y una cera. También se pueden utilizar otros aditivos tales como plastificantes, cargas o antioxidantes. Existen adhesivos termofusibles que por sus características especiales no necesitan la adición de resinas ni de ceras. Este es el caso de los adhesivos basados en poliéster, poliamida y poliuretano reactivo [20, 25].

El polímero proporciona el nombre y características principales al adhesivo termofusible, fija la máxima temperatura de uso y proporciona además resistencia, tenacidad y flexibilidad. La resina debe ser compatible con el polímero y se utiliza para aumentar la pegajosidad en caliente y la adhesión, aunque también disminuye la viscosidad. Las ceras son añadidas para ajustar la flexibilidad y la viscosidad, el tiempo abierto, el “*set time*”, la adhesión y la pegajosidad. Finalmente, se suelen añadir antioxidantes para minimizar la degradación de los adhesivos termofusibles durante su uso y aplicación, principalmente por oxidación de las resinas y ceras cuando el adhesivo se mantiene a alta temperatura (superior a 180 °C) durante su aplicación.

El polímero base se elige en función de la aplicación, de los sustratos a unir y de las condiciones de servicio. Los polímeros más utilizados en las formulaciones de adhesivos termofusibles son los copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), con una reciente incorporación de los copolímeros de etileno y acrilato de butilo (EBA). Le siguen en importancia los copolímeros en bloque de estireno (SIS – estireno-isopreno-estireno -,

SBS – estireno-butadieno-estireno -, SIBS – estireno-isopreno-butadieno-estireno -, SEBS – estireno-etileno-butadieno-estireno-, etc.), las poli-alfa olefinas atácticas (APAO), el polietileno y el polipropileno. También se utilizan polímeros de poliéster, poliamida y poliuretano reactivo, aunque en menor proporción (Figura 1.3) [16].

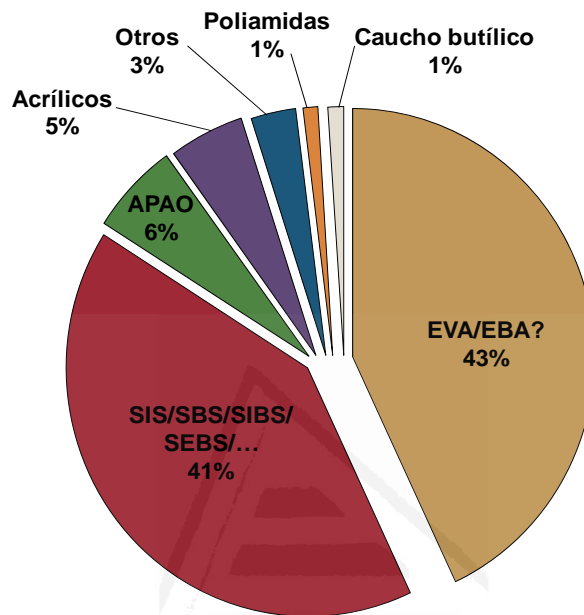


Figura 1.3. Polímeros comúnmente utilizados en las formulaciones de adhesivos termofusibles.

Los copolímeros de estireno son cauchos termoplásticos del tipo A-B-A, donde A representa el bloque terminal de poliestireno y B representa el medio bloque, que puede estar constituido por poliisopreno (copolímeros SIS) o polibutadieno (copolímeros SBS), ambos insaturados, polietileno-butileno (copolímeros SEBS) o poliisopreno-butileno (SIBS), ambos saturados. Estos dos bloques forman fases termodinámicamente incompatibles, de manera que el caucho está constituido por dos fases bien diferenciadas: una fase continua, elastomérica, con una T_g (temperatura de transición vítrea) muy por debajo de la temperatura ambiente y otra fase discontinua, dura y vítrea, con una T_g por encima de la temperatura ambiente. Los bloques terminales estirénicos permiten la formación de uniones adhesivas fuertes a temperatura ambiente. Estos copolímeros son materiales de relativamente bajo peso molecular y tendrían pobres propiedades mecánicas si no contuviesen grupos estirénicos. Cuando la temperatura aumenta, los bloques se disocian y el polímero se funde. Así estos copolímeros se comportan como una estructura reticulada a temperatura ambiente y como un líquido viscoso a elevadas temperaturas [20]. Por lo general, los copolímeros en bloque saturados (SEBS, SIBS, etc.) se utilizan

cuando se requiere una elevada estabilidad térmica y frente a la oxidación o cuando se busca aumentar la compatibilidad con otros ingredientes de baja polaridad en la formulación de adhesivos termofusibles.

En la fabricación de adhesivos sensibles a la presión (PSAs), el copolímero más utilizado es el SIS, debido al mayor peso molecular de los enmarañamientos y el menor parámetro de solubilidad del isopreno en comparación con el butadieno, lo que facilita una buena separación de fases entre bloques de estireno e isopreno, incluso con bajos contenidos en isopreno, dando lugar a adhesivos más blandos. Los copolímeros SBS se utilizan en cambio para reducir costes ó mejorar la estabilidad térmica del SIS [2].

Las poliolefinas más utilizadas en la fabricación de adhesivos termofusibles son las poli-alfa olefinas atácticas (APAO) y los polietilenos de baja densidad (LDPE). Poseen distribuciones de peso molecular anchas, pero comparados con las películas o plásticos poliolefinicos, sus pesos moleculares son bajos y su cristalinidad es menor, debido a la incorporación de ramificaciones y/o un monómero durante su procesado. Los adhesivos en base a LDPE poseen una resistencia a la temperatura moderada y una buena resistencia a los ácidos y las grasas. Son utilizados en algunas aplicaciones de embalaje donde se precisa un fraguado rápido y una alta cristalinidad, aunque muestran una limitada compatibilidad y una baja adhesión en comparación con otros adhesivos termofusibles. Así, estos adhesivos termofusibles suelen ser cristalinos, de bajo coste y elevada dureza, pero presentan una baja flexibilidad, limitada compatibilidad y relativamente reducida adhesión. A menudo, para mejorar la adhesión de los adhesivos termofusibles de polietileno, se hace reaccionar el LDPE con anhídrido maleico (reacción de injerto) aumentando así su baja polaridad. Las poli-alfa olefinas amorfas (APAO) se utilizan, en cambio, cuando se requieren aplicaciones con un gran tiempo abierto. Estos materiales se sintetizan a partir de diferentes monómeros como el etileno, 1-buteno, propileno y, en ocasiones, 1-hexeno, presentando diferentes propiedades. Las APAO no requieren de formulación adicional para presentar propiedades adhesivas ya que éstas derivan de la baja energía superficial y el tiempo abierto largo (ambos incrementan la mojabilidad) combinadas con una baja cristalinidad (que minimiza las tensiones al enfriarse). Sin embargo, al poseer una distribución de pesos moleculares ancha presentan pobres propiedades frente al mecanizado sobre todo para aplicaciones en spray, y su baja fuerza cohesiva ocasiona fallos de adhesión a temperaturas muy por debajo del punto de reblandecimiento cuando se aplica un esfuerzo mínimo [2].

En cuanto a los adhesivos termofusibles basados en polipropileno, para su fabricación se utiliza el polipropileno amorfo ó atáctico (en el que el grupo metilo pendiente se distribuye al azar a uno u otro lado del plano de la cadena carbonada). Se caracterizan

por tener una alta temperatura de reblandecimiento, baja viscosidad y bajo coste pero limitada compatibilidad y adhesión específica, siendo su principal ventaja la mayor resistencia al calor de las uniones [20].

Los poliésteres y poliamidas utilizados como adhesivos termofusibles están especialmente diseñados para actuar por sí mismos como adhesivos, es decir, que a excepción de los antioxidantes, no precisan la incorporación de otros aditivos. Los adhesivos termofusibles basados en poliamida son adhesivos de altas prestaciones y elevado coste utilizados casi exclusivamente en aplicaciones donde se requiere una alta resistencia al calor. Las resinas de poliamida proporcionan excelentes propiedades mecánicas y una elevada pegajosidad inicial, sin necesidad de incorporar componentes adicionales en las formulaciones. Su alto punto de fusión asegura una buena resistencia al calor y una rápida cristalización por enfriamiento, aunque tienden a carbonizarse a altas temperaturas. La introducción de monómeros de ésteres o éteres para crear poliamidas modificadas, proporciona adhesivos con una extraordinaria flexibilidad a bajas temperaturas y una excelente fuerza de pelado y de cizalla tanto en uniones a metales como a plásticos. Los poliésteres se sintetizan a partir de la reacción de un diácido con un diol o bien a partir de la autopolimerización de un ácido-alcohol, llegando a un compromiso entre el grado de cristalización y de contracción del mismo, parámetros que afectan su rendimiento en uniones adhesivas. Los poliésteres de alto punto de fusión tienen una cristalización más rápida y proporcionan un tiempo abierto menor. Al igual que las poliamidas, los adhesivos basados en poliéster suelen ser adhesivos de altas prestaciones y elevado coste.

Los adhesivos termofusibles reactivos de poliuretano (PUR) son prepolímeros termoplásticos de poliuretano sólidos a temperatura ambiente que curan con la humedad una vez aplicados, convirtiéndose en adhesivos fuertes, tenaces y muy resistentes a la temperatura. Se fabrican haciendo reaccionar mezclas de polioles con un exceso de diisocianato produciendo los grupos uretanos a partir de la reacción del grupo OH del poliol con el grupo isocianato. Tras su síntesis, estos adhesivos termofusibles reactivos se vierten en un recipiente donde solidifican, el cual se sella herméticamente en atmósfera inerte para evitar la exposición del adhesivo a la humedad y evitar su curado prematuro. Una vez en estado sólido, el adhesivo se funde de nuevo y se aplica sobre las superficies que se desean unir. Durante los siguientes minutos se produce una reacción química del grupo isocianato con agua o humedad del ambiente para dar grupos urea que son los responsables de la mayoría de las propiedades del adhesivo curado. La principal limitación de estos adhesivos es que necesitan sustratos porosos o diseños de

las uniones que permitan la entrada de humedad para que la reacción de curado pueda producirse, además de que el adhesivo debe estar protegido de la humedad hasta su utilización [26].

En la literatura se han considerado otros polímeros base para formulaciones de adhesivos termofusibles. Choi *et al.* [27] proponen una formulación en base poli- ϵ -caprolactona y proteína de soja como adhesivo termofusible biodegradable. Otros autores [28, 29] han propuesto formulaciones en base EVA y polipirrol como adhesivos termofusibles intrínsecamente conductores que, conservando las ventajas de los adhesivos termofusibles (buena procesabilidad, adhesión rápida a una gran variedad de sustratos, etc.), presentan además conductividad eléctrica a temperatura ambiente, pudiendo emplearse como escudos de interferencias electromagnéticas (EMIs) en aplicaciones electrónicas, informáticas y de telecomunicaciones.

En la Tabla I.1 se resumen algunas de las principales características de los polímeros utilizados en la formulación de adhesivos termofusibles así como sus aplicaciones más comunes [16].

I.3.1. Copolímeros

Los copolímeros de etileno son los polímeros más utilizados en la formulación de adhesivos termofusibles. Dependiendo del tipo de co-monómeros, de las diferentes proporciones de éstos y de las condiciones de producción, existe una extensa gama de copolímeros de etileno con diferente peso molecular, diferentes grados de cohesión y viscosidad. Algunos de los copolímeros de etileno más comunes son los de etileno y acetato de butilo (EBA), etileno y acetato de metilo (EMA), y etileno y acetato de etilo (EEA). Sin embargo, el copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) es con diferencia el más utilizado en la formulación de adhesivos termofusibles.

Tabla I.1. Principales características de los polímeros utilizados en la formulación de adhesivos termofusibles y aplicaciones más comunes [16].

Polímero base	Características de la formulación	Aplicaciones
Copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA)	<ul style="list-style-type: none"> -Alta versatilidad -La naturaleza y cantidad de cera y resina controlan el <i>set time</i> (tiempo de solidificación) y la pegajosidad -Pueden contener cargas 	<ul style="list-style-type: none"> Encuadernación Envase y embalaje Muebles y electrodomésticos Puertas y carpintería
Poliolefinas (LDPE, PP)	<ul style="list-style-type: none"> -Moderada resistencia a la temperatura -Adecuados para sustratos porosos -Poco flexibles -Buena estabilidad térmica -Buena resistencia a grasas y aceites 	<ul style="list-style-type: none"> Envase y embalaje Muebles y electrodomésticos Puertas y carpintería
Poliolefinas amorfas (APAO)	<ul style="list-style-type: none"> -Bajo coste -Buena resistencia a combustibles y ácidos -Moderada resistencia a la temperatura -Blandos, pegajosos y flexibles -Amplio tiempo abierto y buena adhesión 	<ul style="list-style-type: none"> Envase y embalaje Muebles y electrodomésticos Puertas y carpintería Pañales y desechables
Copolímeros en bloque de estireno (SBS, SIS, SEBS, ..)	<ul style="list-style-type: none"> -Flexibilidad a baja temperatura -Elevada resistencia al calor -Curado rápido -Utilización en PSAs y adhesivos termofusibles 	<ul style="list-style-type: none"> Encuadernación Embalaje Muebles y electrodomésticos Puertas y carpintería Pañales y desechables Zapatos y sellantes
Poliuretanos reactivos (PUR)	<ul style="list-style-type: none"> -Rápido curado -Pueden ser formulados para ser blandos ó duros -Resistentes a la abrasión, tenaces y con elevada fuerza de cohesión 	<ul style="list-style-type: none"> Embalaje en general Muebles Puertas y carpintería Zapatos Textiles y cuero
Poliamidas	<ul style="list-style-type: none"> -Resisten altas temperaturas (hasta 177 °C) -Buena resistencia a combustibles y disolventes -Elevada fuerza de cohesión -Formulaciones duras ó blandas 	<ul style="list-style-type: none"> Muebles y electrodomésticos Puertas y carpintería Zapatos
Poliéster	<ul style="list-style-type: none"> -Resisten altas temperaturas (hasta 191 °C) -Buena resistencia química -Elevada fuerza de cohesión -Rígidos 	<ul style="list-style-type: none"> Muebles y electrodomésticos Metales

I.3.1.1. Copolímeros EVA

Los copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) son polímeros termoplásticos constituidos por unidades repetitivas de bloques de etileno y de acetato de vinilo (Figura I.4).

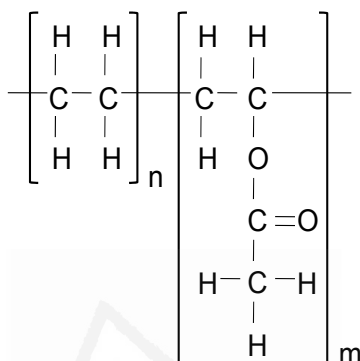


Figura I.4. Estructura química básica de un copolímero EVA.

Los copolímeros EVA empezaron a fabricarse a nivel industrial hace más de 50 años y su empleo como polímeros base en la formulación de adhesivos termofusibles data de principios de los años 60. El copolímero de etileno y acetato de vinilo se obtiene por polimerización en emulsión mediante un mecanismo de adición iniciado por radicales libres en presencia de agua y estabilizantes. A escala industrial, la producción de los copolímeros EVA se lleva a cabo mayoritariamente mediante dos métodos: el proceso en autoclave y el proceso en reactores tubulares.

El proceso en autoclave se inicia incorporando agua, monómero y estabilizante al reactor. Posteriormente, se agita la mezcla y se eleva la temperatura hasta aproximadamente 65°C. Cuando se alcanza esta temperatura se añade el generador de radicales libres (generalmente persulfato amónico) y da comienzo la reacción de polimerización. En la Figura I.5 se muestra un esquema de un proceso de producción de copolímeros EVA en autoclave.

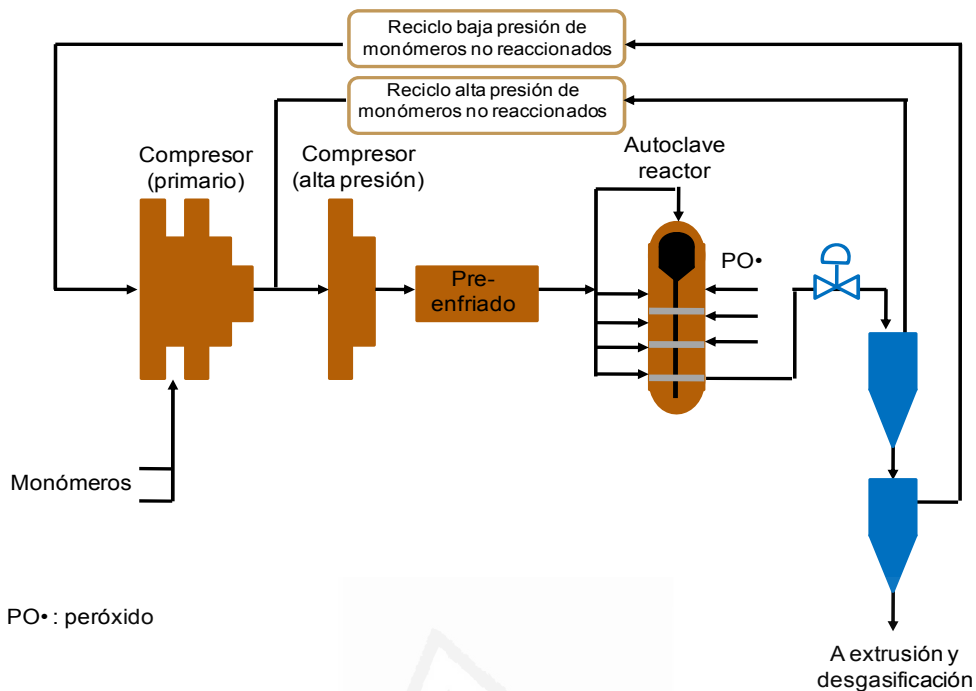


Figura I.5. Esquema del proceso de producción de copolímeros EVA en autoclave [30].

En el proceso en reactores tubulares se recircula una pequeña proporción de mezcla de reacción, mientras que lentamente se van añadiendo tanto el monómero como una disolución acuosa de estabilizante. Dependiendo del contenido de acetato de vinilo que se desea en el copolímero final, se varían las condiciones del proceso de polimerización. Para copolímeros con altos contenidos de acetato de vinilo (75-90%) se utilizan bajas presiones (cercas a 5 MPa), mientras que para contenidos de acetato de vinilo entre 10 y 40% se utilizan altas presiones (superiores a 100 MPa) [31]. El proceso de producción en autoclave del EVA es parecido al proceso de producción de polietileno de baja densidad (LDPE) aunque difiere en el sistema de terminación de la polimerización, ya que se requiere un equipo especial para manipular el copolímero de EVA, que es blando, tiene baja temperatura de fusión y es habitualmente pegajoso. En la Figura I.6 se muestra un esquema de un proceso de producción de copolímeros EVA en autoclave.

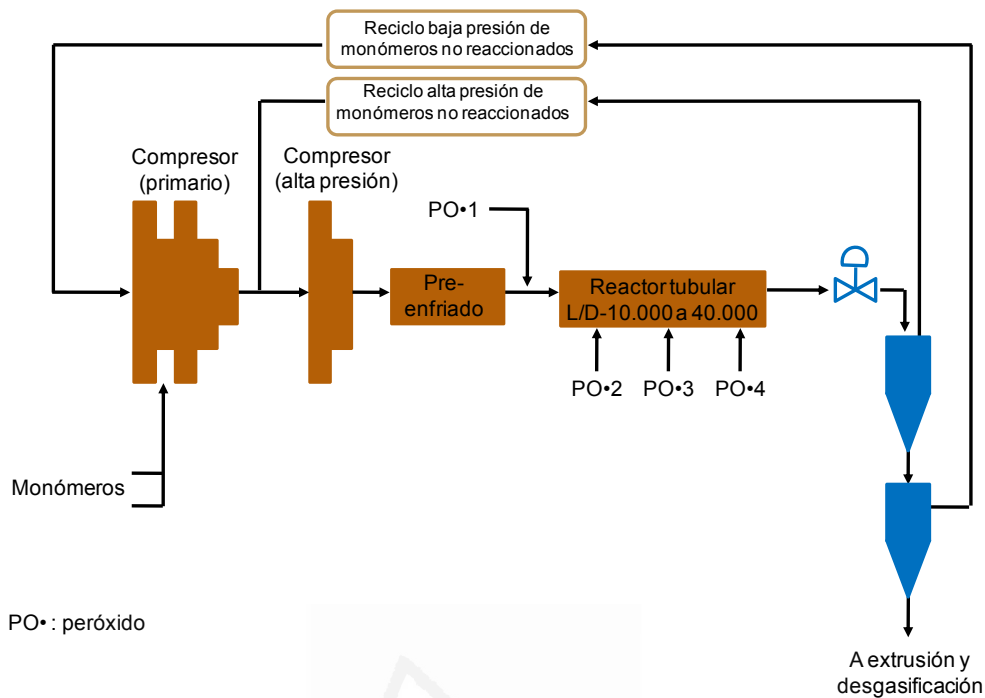


Figura I.6. Esquema del proceso de producción de copolímeros EVA en reactor tubular [30].

Los copolímeros de EVA son copolímeros al azar, en los que las unidades de acetato de vinilo se distribuyen de manera aleatoria a lo largo de la cadena polimérica. La naturaleza polar de los grupos acetato de vinilo imparte un buen balance de componentes polar/apolar en el copolímero EVA y por ello estos copolímeros muestran una buena adhesión a un gran abanico de materiales. Un razonamiento similar se puede hacer respecto a la compatibilidad entre el copolímero EVA y resinas de distinta naturaleza, siendo más compatible con resinas de polaridad intermedia. Algunas propiedades como la pegajosidad, la resistencia a altas temperaturas, la fluidez y la flexibilidad a bajas temperaturas, se modifican variando las proporciones de regiones amorfas y cristalinas en el copolímero EVA. Los segmentos de distinta longitud de polietileno constituyen la fase cristalina del copolímero EVA, mientras que los grupos de acetato de vinilo junto con los segmentos cortos de polietileno constituyen la fase amorfa. Las regiones cristalinas son relativamente duras, contribuyen a la resistencia a altas temperaturas y a la resistencia a fluir a bajas temperaturas, pero no imparten pegajosidad. También controlan el punto de fusión del copolímero EVA ya que depende de la temperatura a la que los segmentos ordenados de polietileno pasan al estado viscoso. Las regiones amorfas, por el contrario, suelen ser blandas y contribuyen a la flexibilidad a baja temperatura y a la pegajosidad del copolímero EVA. Además, determinan la temperatura de transición vítrea del copolímero puesto que ésta se define como la temperatura a la que la fase

desordenada pasa de un estado vítreo a estado líquido. La cristalinidad y el punto de fusión del copolímero EVA disminuyen al aumentar el contenido en acetato de vinilo [32].

Las dos características más importantes que definen a un copolímero EVA para su uso en formulaciones de adhesivos termofusibles son el porcentaje de acetato de vinilo y el índice de fluidez. Dependiendo del contenido de acetato de vinilo, el copolímero EVA se usa en diferentes aplicaciones. Contenidos de acetato de vinilo entre 5 y 40 % en peso son ideales para su uso como polímero base en la fabricación de adhesivos termofusibles, mientras que en los copolímeros EVA con contenidos de acetato de vinilo cercanos al 50% en peso, la estructura cristalina se destruye completamente dando lugar a una goma amorfa. La adición del acetato de vinilo al copolímero de etileno reduce su cristalinidad e incrementa su polaridad en comparación con el homopolímero de polietileno de baja densidad. Una menor cristalinidad se traduce en una mejora de la flexibilidad y de la claridad óptica, una disminución del agrietamiento por esfuerzos o por flexión, y un aumento de la flexibilidad a bajas temperaturas y de la resistencia al impacto. Sin embargo, los copolímeros EVA presentan una menor resistencia a la tracción, menor dureza, menor resistencia a aceites y grasas, menor punto de fusión e inferiores propiedades dieléctricas que los homopolímeros de LDPE, así como una mayor permeabilidad a los gases y al vapor de agua. A diferencia de los copolímeros de etileno, las características de los copolímeros de EVA no se determinan por su densidad, ya que ésta depende del contenido en comonómero y por tanto de la cristalinidad del copolímero EVA. Conforme se incrementa el contenido en acetato de vinilo, aumenta la densidad del copolímero EVA, mejora la flexibilidad, la elongación, la adhesión, la mojabilidad y la solubilidad en disolventes orgánicos. Por eso, los copolímeros EVA de relativamente elevado contenido en acetato de vinilo son utilizados en adhesivos mientras que los de bajo contenido en comonómero VA, que presenta mayor módulo bajo tracción y mayor dureza, son utilizados en recubrimientos, perfiles de extrusión y en moldeo por inyección.

El índice de fluidez (MFI) de un polímero se define como la cantidad de material (medido en gramos) que fluye a través del orificio de un capilar en 10 minutos, manteniendo una presión y temperatura constantes. La medida del MFI es una medida de la velocidad de flujo del fundido, siendo inversamente proporcional al peso molecular y a la viscosidad del polímero. A medida que el índice de fluidez aumenta, el copolímero es más flexible, disminuyendo la resistencia a la tracción, la estabilidad térmica y la dureza. Los grados de copolímeros EVA de mayor índice de fluidez suelen utilizarse en el moldeo por inyección, ya que rellenan fácilmente las cavidades del molde y solidifican rápidamente. Por el contrario, para los procesos de extrusión se prefieren los grados de

menor índice de fluidez, ya que imparten mayor flexibilidad durante el procesado y una mayor resistencia del polímero en estado fundido antes de la solidificación. El índice de fluidez de los copolímeros EVA utilizados en las formulaciones de los adhesivos termofusibles oscila comúnmente entre 5 y 400 g/10min. La combinación de copolímeros EVA con diferentes índices de fluidez y contenidos en acetato de vinilo proporciona una amplia variedad de propiedades. En la Figura I.7 se muestra la variación de las propiedades de los copolímeros EVA según su índice de fluidez y contenido en acetato de vinilo y en la Figura I.8 se muestra el rango típico de dichos parámetros para diferentes aplicaciones [33].

Entre los usos habituales de los copolímeros de EVA se encuentran los dispositivos para la administración de fármacos, el sustituto del corcho, juntas de estanqueidad en tapas de bebidas carbonatadas, balones de fútbol, aparatos ortopédicos, protectores bucales y aislamiento de cables eléctricos. También se utilizan los copolímeros EVA para fabricar cigarrillos electrónicos, tablas de surf, como aditivo para envolturas de plástico, como mejorador del flujo en frío para combustible diésel, como separador de partículas en filtros HEPA (*High-Efficiency Particulate Air*), en parches transdérmicos de nicotina y como material de encapsulación para silicio en células fotovoltaicas. Por otro lado, las espumas de EVA (ó gomas EVA) se utilizan como relleno de equipamiento en ropa en varios deportes, como amortiguador en la suela o entresuela de calzado deportivo, en la fabricación de flotadores para redes de pesca y en manualidades.

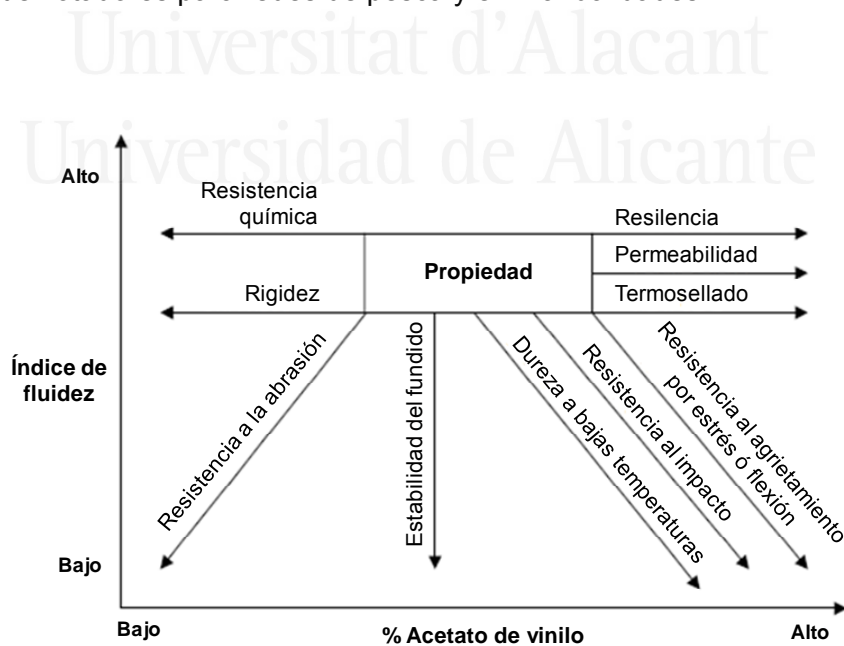


Figura I.7. Variación de las propiedades de copolímeros EVA en función del contenido de acetato de vinilo y del índice de fluidez [33].

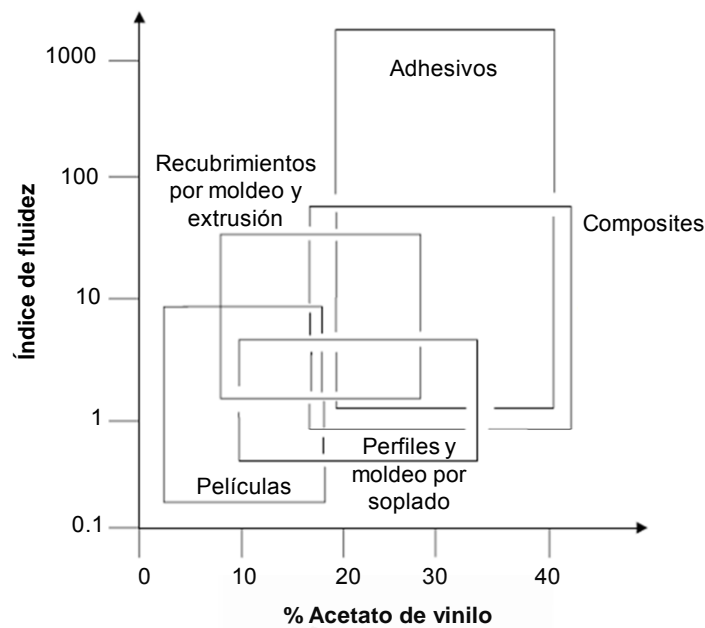


Figura I.8. Características de copolímeros EVA para diferentes aplicaciones [33].

I.3.1.2. Copolímeros EBA

Los copolímeros de etileno y acrilato de butilo (EBA) son también polímeros termoplásticos constituidos por unidades repetitivas de etileno y acrilato de butilo (Figura I.9).

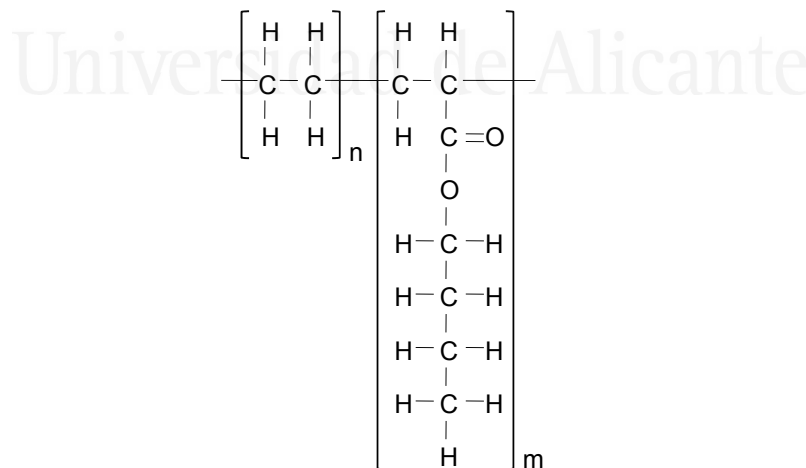


Figura I.9. Estructura química básica del copolímero EBA.

Se preparan mediante la copolimerización del etileno y del acrilato de n-butilo a presiones cercanas a 103 MPa y temperaturas entre 150-250°C en presencia de un catalizador, empleándose reactores similares a los utilizados en la preparación de

polietileno de baja densidad (LDPE). Los grados típicos de los copolímeros EBA abarcan desde un 15 a un 45% de BA, y tienen un índice de fluidez entre 40 y 400 g/10 min ó incluso superior [34]. La presencia de los bloques acrílicos reduce la cristalinidad del LDPE y hacen al copolímero EBA más polar [35]. También reducen su punto de fusión e imparten un aumento de la flexibilidad y resistencia al impacto así como mejores propiedades de termosellado [33].

Los copolímeros EBA han sido específicamente elaborados para aplicaciones a bajas temperaturas ya que poseen una temperatura de transición vítrea (T_g) en torno a -50°C , a diferencia del copolímero EVA cuya T_g es cercana a -30°C . Además, el copolímero EVA se prepara mediante un proceso continuo, dando lugar a una distribución de comonomero más al azar que del copolímero EBA, que es producido en un proceso discontinuo o por etapas. Esto origina una temperatura de transición vítrea (T_g) mucho más nítida en el copolímero EVA que en el EBA [10]. Una de las principales ventajas del copolímero EBA respecto al EVA, es que, a pesar de que éste mantiene la viscosidad casi constante a altas temperaturas, lentamente libera ácido acético que puede corroer los equipos dispensadores de adhesivo, mientras que con el copolímero EBA esto no ocurre [2]. La excelente estabilidad térmica del copolímero EBA permite su procesado en un rango de temperatura más amplio que el EVA (hasta 280°C).

Los copolímeros EBA son ligeramente menos polares que los de EVA debido a la menor polaridad del grupo acrilato frente al grupo acetato y a la presencia de una cadena lateral hidrocarbonada más larga. Al igual que en el copolímero EVA, la polaridad se determina por el contenido en comonomero. Un copolímero EVA con un 28% en peso de acetato de vinilo es comparable en porcentaje molar a un copolímero EBA con un 35% en peso de acrilato de butilo. Los copolímeros EBA tienen menor densidad, menor elongación y resistencia a la tracción, y son más impermeables al agua que los copolímeros EVA con comparable contenido molar en comonomero. Sin embargo, al comparar los copolímeros EVA y EBA de similar contenido en peso de comonomero, los primeros presentan puntos de reblandecimiento ligeramente mayores [1].

En cuanto a sus aplicaciones, los copolímeros de EBA aportan un tacto suave al artículo final que, unido a una alta flexibilidad, los convierte en idóneos para la fabricación de guantes desechables y films para aplicaciones médicas e higiénicas en general. Para estas últimas se suele añadir yeso como carga y aditivos antideslizantes [36]. La gran dureza de las películas de EBA, incluso a baja temperatura, los hace adecuados para el embalaje de alimentos congelados. Sin embargo, aunque el copolímero EBA posee una resistencia a la tracción y una flexibilidad mayor que los polietilenos de baja densidad (LDPE), su aspecto nuboso y el bajo brillo limitan su utilización a películas funcionales y

decorativas [33]. Recientemente el copolímero EBA ha comenzado a utilizarse como material plástico en la cobertura de invernaderos, compitiendo con el LDPE y el copolímero EVA, en donde, para mejorar la durabilidad, se suelen añadir aminas impedidas estéricamente (HALS) [37]. También el copolímero EBA se utiliza como material semiconductor en sistemas de aislamiento eléctrico ya que el proceso de polimerización a alta presión proporciona polímeros con ramificaciones tanto en cadenas largas como en cadenas cortas [35].

Para aplicaciones de recubrimiento por extrusión, el copolímero EBA presenta mayor estabilidad térmica y mejor adhesión con respecto a los copolímeros EVA y EMA. El copolímero EBA puede ser procesado por encima de 310°C mientras que la máxima temperatura de extrusión del copolímero EVA es 230°C y la del EMA es 290°C. En general, la adhesión del copolímero EBA aumenta al aumentar la temperatura a la que se aplica el fundido, debido a que una mayor temperatura produce una mayor oxidación de la película de aire entre el sustrato y el rodillo de aplicación del adhesivo, por lo que se prefiere su uso en recubrimientos por extrusión. El copolímero EBA, además, produce películas fáciles de retirar por lo que pueden emplearse espesores menores. En aplicaciones de coextrusión por soplado, en cambio, si bien las propiedades ópticas del copolímero EBA (opacidad y brillo) son mejores que las del EMA, no igualan a las del EVA, que sigue siendo el copolímero de etileno más empleado. Además, si bien se alcanza una buena adhesión en coextrusión a PET, PP y otras poliolefinas similares, la adhesión del copolímero EBA es menor que la del EVA ya que en este tipo de procesos no se requieren temperaturas tan elevadas como en recubrimientos por extrusión y no existe oxígeno en la interfase entre el adhesivo y el sustrato, por lo que la oxidación es mínima [38, 39].

Para su utilización en adhesivos termofusibles, se prefieren los copolímeros EBA de elevado índice de fluidez (mayor de 400, y preferiblemente cerca de 750 g/10min). Si el índice de fluidez es menor de 400, los adhesivos son demasiado viscosos para ser extruidos o para recubrir superficies utilizando los dispensadores comunes a las temperaturas de aplicación habituales (127°C o inferiores). En cuanto al contenido en acrilato de butilo del copolímero EBA, cuando éste es mayor del 40% las formulaciones se vuelven demasiado blandas y amorfas y pueden perder su capacidad para formar uniones fuertes y resistentes a la fluencia. Sin embargo, si el contenido en BA es menor del 25%, las formulaciones pueden no ser lo suficientemente pegajosas (el tiempo abierto se acorta considerablemente) para ser esparcidas como películas [40].

El copolímero EVA sigue siendo el más utilizado para la formulación de adhesivos termofusibles debido a que los copolímeros EBA suelen ser más caros y por lo general son reemplazados por los copolímeros EVA de mayor contenido en acetato de vinilo. Sin embargo, el creciente interés por los copolímeros de EBA ha hecho que recientemente varias empresas incrementen sus líneas de producción, con lo que se espera un abaratamiento del mismo y con ello una mayor presencia en el mercado de los adhesivos termofusibles.

I.3.2. Resinas (*tackifiers*)

Las resinas adicionadas a los adhesivos termofusibles pueden ser naturales o sintéticas y son por lo general materiales vidriosos y amorfos, de punto de reblandecimiento entre 50 y 130°C, de bajo peso molecular (normalmente inferior a 2000 Da) y alta temperatura de transición vítrea. Se utilizan en los adhesivos termofusibles principalmente para mejorar la pegajosidad del polímero que suele ser baja. También se utilizan para reducir la viscosidad y mejorar la mojabilidad del adhesivo, ajustar la temperatura de transición vítrea de la fase amorfa, controlar el tiempo abierto y el tiempo de procesado, incrementar la adhesión a alta temperatura y modificar el color del adhesivo. En algunas aplicaciones, como en embalaje, la aplicación del adhesivo es intermitente, por lo que se necesita un adhesivo que no forme hilos. Esta es una propiedad de los adhesivos con alta pegajosidad y que puede modificarse con una adecuada selección de la resina.

Por otro lado, la compatibilidad de la resina con los demás componentes del adhesivo tiene una gran influencia en las propiedades del mismo, sobre todo en los adhesivos en base copolímero EVA [2, 10]. Entre los factores que dominan la compatibilidad de una resina se incluyen la entalpía de fusión (la cual se relaciona con las interacciones moleculares) y el peso molecular (un menor peso molecular implica una mayor entropía al mezclarse con otros componentes y con ello un mayor poder de disolución). En la práctica, esto se traduce en un mayor rango de compatibilidad de las resinas con alto contenido estructural de anillos no aromáticos (que al interaccionar pobremente generan altos valores de T_g aún poseyendo bajos pesos moleculares) y con mayor contenido de estructuras ramificadas frente a las resinas que poseen mayor contenido de estructuras lineales [2].

Las resinas representan una parte importante del porcentaje en peso de las formulaciones de los adhesivos termofusibles y a menudo son los componentes más caros del adhesivo. Esto hace que, a nivel industrial, entre los factores más influyentes a

la hora de elegir una resina para formular adhesivos termofusibles se encuentren el precio, la creciente presión para utilizar materiales renovables y la disponibilidad de las mismas (Figura I.10) [16].

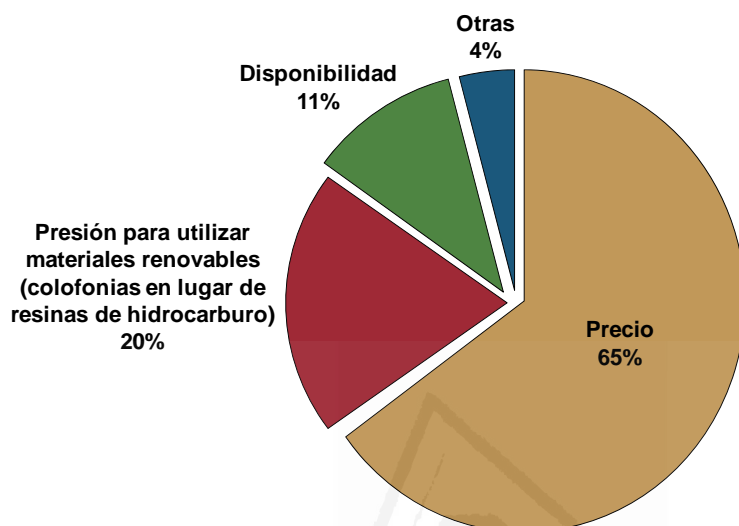


Figura I.10. Factores más influyentes a nivel industrial en la elección de una resina para adhesivos termofusibles [16].

Las principales familias de resinas de uso común en la preparación de adhesivos termofusibles son las resinas derivadas de la colofonia (colofonias modificadas) y las resinas sintéticas o de hidrocarburos (Figura I.11). Se estima que cerca del 95% de los adhesivos termofusibles contienen alguna resina en su formulación, siendo el 41 % ésteres de colofonia y el 46 % resinas de hidrocarburo (Figura I.12) [16].

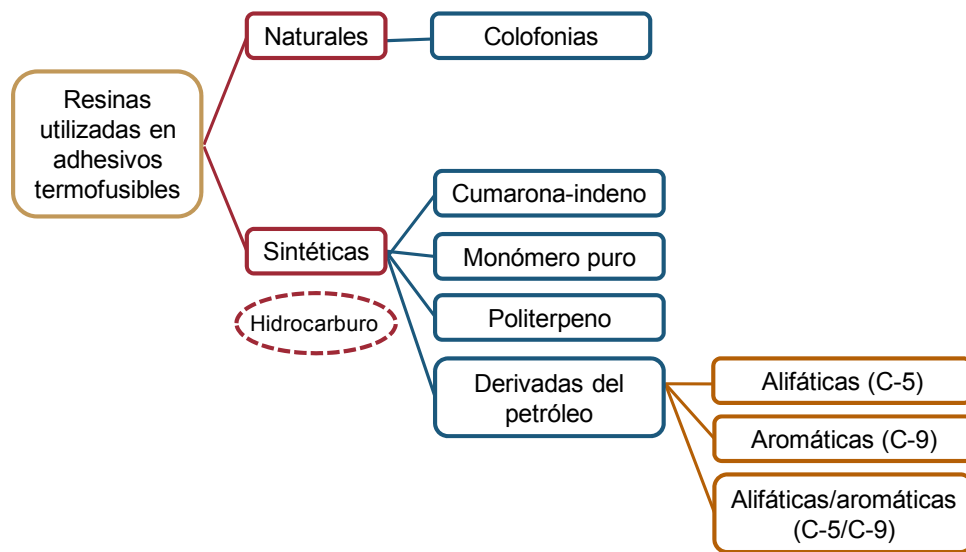


Figura I.11. Familias de resinas más utilizadas en la preparación de adhesivos termofusibles.

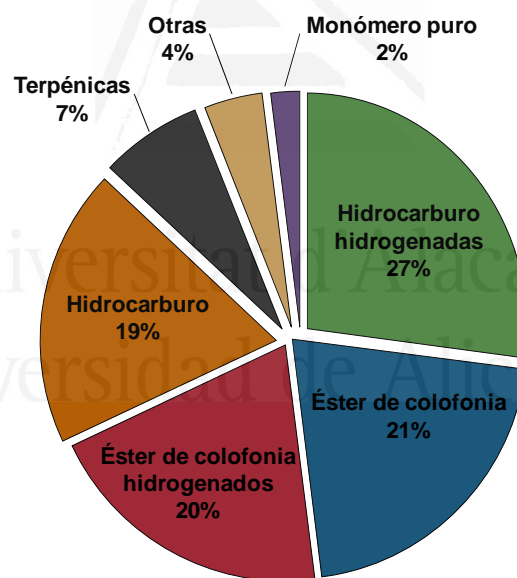


Figura I.12. Resinas más utilizadas en la preparación de adhesivos termofusibles [16].

I.3.2.1. Resinas naturales

Las resinas naturales más utilizadas en la preparación de adhesivos termofusibles son las resinas de colofonia. Son resinas sólidas obtenidas a partir de materiales procedentes de diversos tipos de coníferas y cuya composición y propiedades dependen del tipo de

conífera, de la época de recolección, y de la zona geográfica, entre otras. Se producen por destilación de la trementina, una secreción oleoresinosa, viscosa y pegajosa que exudan los pinos, abetos, cipreses, etc. En este proceso se evaporan los componentes terpénicos volátiles dando lugar al aceite o esencia de trementina (conocido también como aguarrás) quedando como residuo sólido la llamada colofonia (*rosin*), un material sólido semi-transparente cuyo color varía de amarillo a negro y es frágil a temperatura ambiente.

Según el origen de la trementina, se distingue entre goma de colofonia, colofonias de madera y aceite de colofonia. La goma de colofonia o colofonia de miera (*gum rosin*) se obtiene a partir de la secreción oleo-resinosa de ciertas especies de pinos vivos que, por destilación con arrastre de vapor, permite separar la fracción volátil conocida como esencia de trementina o aguarrás. La colofonia de madera (*wood rosin*) se obtiene a partir de troncos de pino cortados y envejecidos en los que, tras eliminar la corteza y la savia, queda una fracción rica en resinas a partir de la cual la trementina es extraída con disolventes alifáticos de bajo punto de ebullición. Finalmente, el aceite de colofonia (*tall oil rosin*) se obtiene por destilación fraccionada del subproducto resultante de la obtención de celulosa para la fabricación de papel, siendo actualmente la principal fuente de esta materia prima [17].

Las resinas de colofonia son mezclas complejas de estructuras terpenoides cuya composición no es siempre totalmente conocida, y que varía en función de la especie arbórea utilizada, de su origen geográfico y de los procedimientos de fabricación y almacenaje, entre otros. En las colofonias se han podido caracterizar distintos constituyentes, de los cuales aproximadamente el 90% son ácidos resínicos y el 10% restante son compuestos neutros, esencialmente alcoholes diterpénicos, sesquiterpenos, aldehídos e hidrocarburos. Los ácidos resínicos son ácidos monocarboxílicos con núcleos alquílicos hidrogenantrénicos (diterpenos) principalmente los ácidos abiético y pimárico. Los ácidos abiéticos (abiético, palústrico, dehidroabiético, etc.) se caracterizan por tener dos dobles enlaces C=C conjugados, mientras que los ácidos pimáricos (pimárico, levopimárico e isopimárico) poseen dobles enlaces C=C no conjugados [41]. Las diferentes estructuras de los ácidos abiéticos se muestran en la Figura I.13.

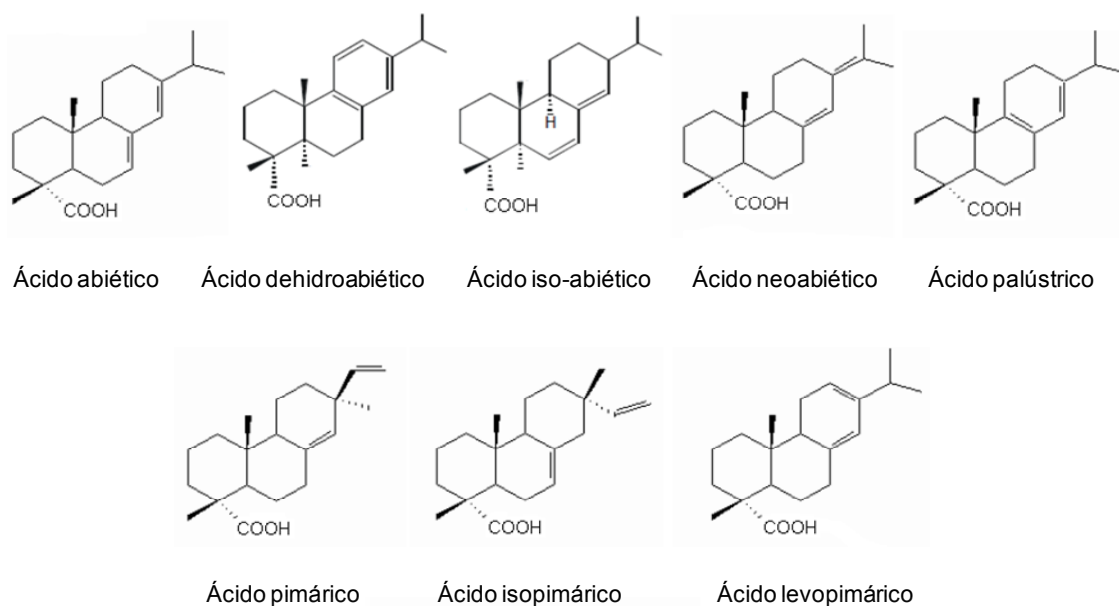


Figura I.13. Fórmulas estructurales de los ácidos resínicos (abiéticos y pimáricos) en las colofonias.

Debido a la presencia de dobles enlaces $C=C$ y grupos carboxílicos, la colofonia posee una alta reactividad y por ello se somete a diversos tratamientos químicos para mejorar su estabilidad térmica y frente a la oxidación, así también como para obtener un amplio rango de puntos de reblandecimiento y viscosidades del fundido. Estos tratamientos se centran en eliminar los dobles enlaces $C=C$ ó en esterificar el grupo carboxilo. Las reacciones en el doble enlace $C=C$ incluyen la isomerización, hidrogenación, deshidrogenación, polimerización y cicloadición Diels Alder. Las reacciones en el grupo carboxilo se basan en la formación de sales, esterificación, hidrogenólisis, amonólisis y descarboxilación.

La hidrogenación es uno de los tratamientos usados para reducir la susceptibilidad de la colofonia a la oxidación. Se realiza sobre los dobles enlaces $C=C$ conjugados, de los cuales uno se hidrogena fácilmente, gracias a que está activado por conjugación, pero el otro es más resistente a la hidrogenación.

La esterificación produce colofonias modificadas con una gran gama de propiedades físicas. La reacción exige altas temperaturas y la adición de alcoholes de bajo peso molecular entre los que destacan el glicerol, el pentaeritritol, el etilenglicol, el metanol y el etanol.

Los ácidos de tipo abiético con dos dobles enlaces $C=C$ se estabilizan mediante polimerización. La colofonia polimerizada se obtiene, a nivel industrial, por la acción de

ácidos inorgánicos ó de haluros alquílicos o metálicos a temperatura ambiente durante un tiempo prolongado. El resultado final es la formación de un dímero heterogéneo cuya susceptibilidad al ataque del oxígeno atmosférico es mucho menor.

I.3.2.2. Resinas sintéticas

Las resinas sintéticas se obtienen mediante reacciones químicas controladas tales como poliadición o policondensación de distintos reactivos, los cuales no poseen las características de una resina por sí solos. También pueden obtenerse por polimerización de monómeros insaturados. Suelen denominarse también como resinas de hidrocarburo y pueden clasificarse según su origen en resinas de cumarona-indeno, resinas de monómero puro, resinas de politerpeno y resinas derivadas del petróleo [42].

Resinas de cumarona-indeno

El material de partida para la producción de resinas de cumarona-indeno es el alquitrán de hulla, uno de los subproductos de la carbonización del carbón. Este proceso, denominado coquización, consiste en una conversión pirolítica del carbón en coque a temperaturas entre 1000-1200°C. Aunque éste es el producto principal (75% en peso), existen distintos subproductos, algunos líquidos a temperatura ambiente, parcialmente recuperables por condensación y extracción de la fase gaseosa liberada durante la pirólisis, entre los que se incluyen el alquitrán crudo (3% en peso) y el benceno (1% en peso). Por razones económicas, el alquitrán de hulla se trata en las refinerías para recuperar los compuestos aromáticos. En la destilación del alquitrán crudo se obtiene el aceite ligero de alquitrán de hulla (0.5-3% en peso), que es la principal fuente para la fabricación de resinas de cumarona-indeno. Esta fracción de aceite ligero posee un punto de ebullición entre 70 y 200 °C y contiene entre 10-40 % en peso de compuestos aromáticos insaturados, 3-10 % de fenoles y del 2-7 % de bases de piridina.

Las resinas de cumarona-indeno están constituidas por compuestos heterocíclicos. En la Tabla I.2 se muestra la composición típica de una corriente de alimentación en la producción de este tipo de resinas y en la Figura I.14 se incluyen las estructuras químicas típicas de los monómeros que las constituyen.

Las resinas de cumarona-indeno son neutras, lo que las hace resistentes al agua, a ácidos y a bases. También presentan una buena estabilidad frente a la corrosión, a la luz

solar y a la temperatura. No son tóxicas y por lo general son baratas. Suelen utilizarse en la fabricación de pinturas y barnices, así como en la formulación de cauchos y adhesivos.

Tabla I.2. Composición típica de la corriente de alimentación en la producción de resinas de cumarona indeno.

Monómero	Proporción (% en peso)
Estireno	2
α -metilestireno	1
Alquilbenceno	30
Viniltolueno	4
Diciclopentadieno	5
Cumarona	7
Indeno	48
Metilindenos y metilcumaronas	3

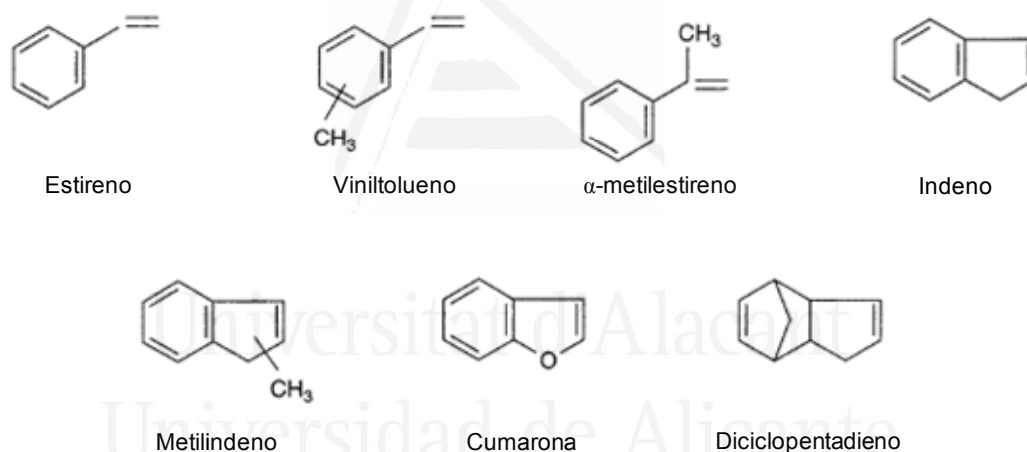


Figura I.14. Monómeros presentes en la corriente de alimentación para la producción de resinas de cumarona-indeno.

Resinas de monómero puro

A diferencia de las resinas basadas en derivados del petróleo o alquitrán de hulla, que son producidas a partir de mezclas con cierto grado de impurezas, existen resinas incoloras producidas a partir de monómeros insaturados como el estireno, el α -metilestireno y viniltoluenos. Estos monómeros pueden ser utilizados solos o como mezclas, a menudo junto a terpenos u otros compuestos alifáticos insaturados, para obtener resinas de monómero puro de altas prestaciones para aplicaciones específicas.

El estireno es sintetizado en grandes cantidades, principalmente para la producción de poliestireno, por alquilación del benceno con etileno en presencia de un catalizador (como el cloruro de aluminio) y posterior deshidrogenación. El α -metilestireno comercial es un subproducto valioso de la producción a gran escala del fenol por oxidación del cumeno a hidroperóxido y posterior separación mediante ácidos. Finalmente, los viniltoluenos son sintetizados mediante la alquilación del tolueno y posterior deshidrogenación. Dicha alquilación produce una mezcla isomérica de *o*-, *m*- y *p*-etiltolueno. Dado que el *o*-etiltolueno experimenta ciclación, es eliminado antes de la deshidrogenación, por lo que tras la destilación, la mezcla contiene 64.5 % de *m*- y 35.5 % de *p*-viniltolueno. En la Figura I.15 se muestran los monómeros utilizados en la preparación de las resinas de monómero puro.

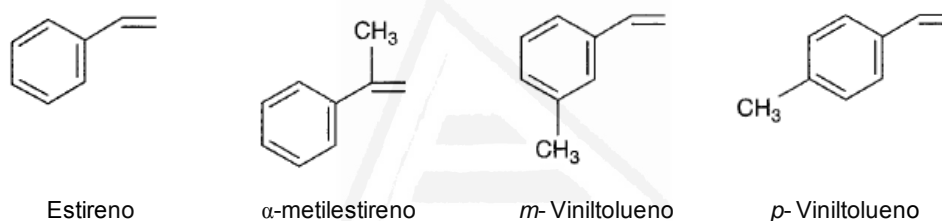


Figura I.15. Monómeros utilizados en la producción de resinas de monómero puro.

Resinas de politerpeno

Las resinas de politerpeno son un grupo de resinas de hidrocarburo cuyas materias primas son monómeros naturales del terpeno obtenidos en la producción del papel ó en la producción de jugos de cítricos. Son consideradas resinas diénicas ya que los monómeros utilizados en su fabricación son dímeros del isopreno como el α -pineno, β -pineno y limoneno (ó pineno) cuyas estructuras se incluyen en la Figura I.16.

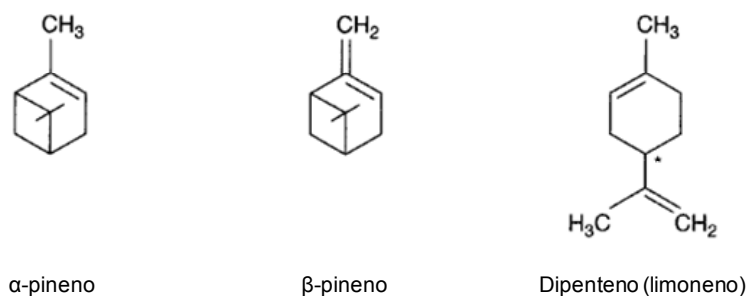


Figura I.16. Monómeros utilizados en la fabricación de resinas de politerpeno.

La polimerización de los monómeros de terpeno se lleva a cabo a 30-50 °C usando AlCl_3 como iniciador y tolueno o xileno como disolventes, en atmósfera inerte para evitar la oxidación de los politerpenos. El punto de reblandecimiento de las resinas puede controlarse mediante la extracción de dímeros y trímeros de bajo peso molecular. Deben añadirse antioxidantes para evitar o retardar la oxidación de la resina. Estas resinas poseen carácter no polar, se encuentran en un amplio rango de colores y presentan una excelente estabilidad térmica. Pueden utilizarse como agentes impartidores de pegajosidad, para mejorar la cohesión, la claridad o el olor del adhesivo termofusible. Las resinas de bajo punto de reblandecimiento (10-85 °C) mejoran las propiedades a bajas temperaturas de los adhesivos en donde se incorporan; las resinas con un punto de reblandecimiento intermedio (100-115 °C) son adecuadas en adhesivos para la unión de polietileno, y las resinas de alta temperatura de reblandecimiento (125-135 °C) son utilizadas cuando se necesitan adhesivos resistentes a altas temperaturas.

Resinas derivadas del petróleo

En cuanto a las resinas de hidrocarburo derivadas del petróleo, dependiendo de la fracción de origen en el refinado del crudo, estas pueden clasificarse en tres grupos principales: alifáticas, alifáticas-aromáticas y aromáticas [17].

El material de partida para la preparación de resinas alifáticas es la fracción C_5 del petróleo, de la que se obtienen la gasolina ligera (nafta) y el gas. Esta fracción contiene moléculas lineales y cíclicas, mono- y diolefinas, pero no contiene compuestos aromáticos. Entre los monómeros lineales destacan el 1,3-pentadieno (*piperileno*) y entre los cíclicos el ciclopentadieno. Debido a la presencia de olefinas y diolefinas en dicha fracción, las resinas alifáticas no consisten simplemente en polímeros de cadena lineal, sino que también contienen estructuras cíclicas, formadas por ciclaciones catiónicas internas. En la Figura I.17 se muestra el mecanismo de formación de una estructura resínica a partir de piperileno.

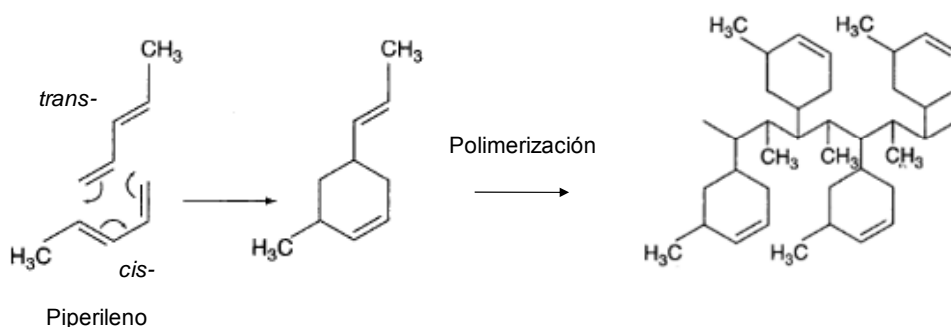


Figura I.17. Mecanismo de formación de un elemento estructural típico de una resina obtenida a partir de piperileno.

Las resinas alifáticas presentan una excelente estabilidad frente al calor, colores muy luminosos y, debido a su baja polaridad, compatibilizan muy bien con ceras parafínicas, polietileno de baja densidad y polipropileno amorfo.

Las resinas aromáticas en cambio, se fabrican a partir de la fracción C₈/C₉ del petróleo, de la que se obtiene la gasolina pesada, y contienen principalmente compuestos aromáticos insaturados como el estireno o el indeno. El indeno aporta rigidez a la cadena polimérica, mientras que los grupos metilo de los anillos aromáticos (del viniltolueno) y de la cadena polimérica (del α-metilestireno) incrementan el impedimento estérico frente a los movimientos de rotación. Cabe resaltar que las resinas de cumarona-indeno se diferencian de las resinas aromáticas C₉ no sólo por la fuente de la materia prima, sino también por la proporción de estructuras del tipo indeno que son más numerosas en las primeras. En la Figura I.18 se muestra un elemento estructural típico de una resina aromática.

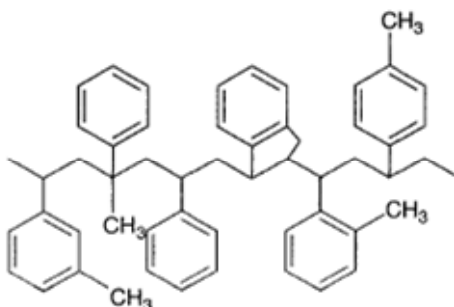


Figura I.18. Elemento estructural típico de una resina aromática.

Las resinas aromáticas incrementan la adhesión, pero tienen un color oscuro, y una estabilidad térmica y propiedades frente al envejecimiento pobres. Pueden modificarse *in*

situ o una vez preparadas, mediante hidrogenación o incorporación de monómeros estirénicos, terpénicos, fenólicos o alifáticos, dando lugar a un amplio rango de temperaturas de reblandecimiento (25 a 170 °C). La hidrogenación elimina olefinas residuales y satura anillos aromáticos, por lo que se reduce el olor y el color de las resinas, además de mejorar su estabilidad térmica [2].

Finalmente, las resinas alifáticas-aromáticas (resinas mixtas C₅/C₉) son híbridos generados por la mezcla de monómeros C₅ y C₉ mediante polimerización por lotes o continua en presencia de catalizadores. También suelen utilizarse monómeros alifáticos como el isobuteno (resinas C₄/C₉). Estas resinas poseen características intermedias entre las resinas alifáticas y las aromáticas. La introducción de estructuras alifáticas en la cadena polimérica principal reduce la rigidez del poliindeno, alterando drásticamente las propiedades de la resina y mejorando su solubilidad y compatibilidad en comparación con las de poliindeno. Un elemento estructural de este tipo de resinas se muestra en la Figura I.19.

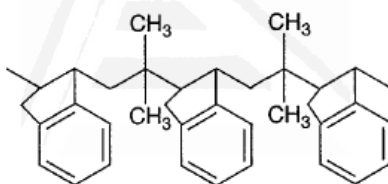


Figura I.19. Elemento estructural típico de una resina alifática-aromática.

I.3.3. Ceras

Las ceras comúnmente utilizadas en adhesivos termofusibles se clasifican en dos grupos, sintéticas y derivadas del petróleo [2, 20].

Las ceras derivadas del petróleo son mezclas de hidrocarburos saturados. Dependiendo de la ruta empleada para separar el crudo, se obtienen diferentes tipos de ceras: microcristalina, intermedia y parafínica. Las ceras más utilizadas para adhesivos termofusibles son las parafínicas o microcristalinas con puntos de fusión entre 60 y 90 °C.

Las ceras parafínicas son fracciones refinadas del crudo del petróleo, compuestas por cadenas lineales hidrocarbonadas escasamente ramificadas y con algunos grupos cíclicos. En estas ceras predominan los n-alcanos, la longitud de la cadena es de 18-40 átomos de carbono y el peso molecular promedio es alto. Estas cadenas hidrocarbonadas facilitan el crecimiento de regiones cristalinas y es precisamente la falta

de cadenas moleculares en las regiones cristalinas lo que provoca la baja fuerza cohesiva de estas ceras. El elevado grado de cristalinidad de las ceras parafínicas puede tener un efecto negativo en las propiedades de flexibilidad a bajas temperaturas de los polímeros a los que se incorporan. Por ello, aunque se utilizan extensamente en recubrimientos debido a que son excelentes aislantes de la humedad, su uso en adhesivos está muy limitado.

Las ceras intermedias son esencialmente similares a las parafínicas, pero la longitud de cadena es cercana a 60 átomos de carbono y el contenido en iso y ciclo alcanos también es superior, alcanzando el 50% respecto al total.

Las ceras microcristalinas son también fracciones refinadas del crudo del petróleo, pero debido a su distribución de cadenas lineales, ramificaciones y grupos cíclicos, presentan proporciones de iso y cicloalcanos del 90 %. Los iso y cicloalcanos producen puntos de fusión inferiores a los de los n-alcanos. Las ceras con elevado contenido en n-alcanos y altos puntos de fusión proporcionan productos con dureza muy alta y tienen una naturaleza menos cristalina que la de las ceras parafínicas. Esto se debe principalmente a que existen muy pocas cadenas lineales y muchas más ramificaciones y grupos cíclicos que en las ceras parafínicas. Son, por lo tanto, más flexibles y más blandas que las ceras parafínicas de similar punto de fusión [20, 43]. Las ceras microcristalinas presentan buenas propiedades de adhesión y cohesión, y son compatibles con copolímeros EVA de bajo contenido en VA.

Las ceras sintéticas incluyen las ceras Fisher-Tropsch (FT), las ceras de polietileno y las ceras especiales. Las ceras FT son las más comunes en las formulaciones de adhesivos termofusibles y se producen a partir del gas de síntesis (CO e H_2) [2]. Pueden clasificarse en oxidadas, no oxidadas o saponificadas. Presentan puntos de fusión más altos que las ceras microcristalinas o las parafínicas y son utilizadas en aplicaciones en las que se requiere una elevada resistencia al calor. Debido a que el punto de reblandecimiento de los adhesivos termofusibles se encuentra cerca del punto de fusión de la cera, incluso pequeñas cantidades de la misma pueden ser suficientes para aumentar el punto de reblandecimiento de los adhesivos termofusibles y se usan para este fin, aunque pueden ejercer una influencia negativa en las propiedades de adhesión y en las propiedades mecánicas.

Las diferencias entre los distintos tipos de cera son más marcadas a elevadas temperaturas. Entre las propiedades favorables que poseen las ceras se encuentran las siguientes:

- reducen los niveles de apelmazamiento del adhesivo durante el almacenamiento;
- afectan a la compatibilidad polímero-resina;
- actúan como disolventes del adhesivo fundido, reduciendo la viscosidad;
- influyen en el punto de fusión del adhesivo termofusible;
- influyen en el tiempo abierto;
- controlan el punto de reblandecimiento, la resistencia al calor y las propiedades a bajas temperaturas;
- disminuyen la adhesión;
- influyen en la dureza del adhesivo termofusible.

Algunos estudios [10] han mostrado que el peso molecular y la distribución de pesos moleculares de una cera tienen una fuerte influencia en la compatibilidad de ésta con otros materiales. Ceras de menor peso molecular y distribución de pesos moleculares más estrecha imparten puntos de nube menores en adhesivos en base EVA por lo que son más compatibles. Por otro lado, los puntos de reblandecimiento y las prestaciones a altas temperaturas dependen fuertemente del grado de cristalinidad de las ceras y de la temperatura a la que cristalizan.

I.3.4. Antioxidantes

Tanto los polímeros como las resinas y las ceras que componen un adhesivo termofusible son susceptibles de sufrir degradación por el calor o por la luz UV. Este proceso de degradación se puede inhibir mediante el uso de antioxidantes.

El mecanismo de autoxidación de polímeros se muestra en la Figura I.20. Bajo la acción de varios agentes externos (luz, calor...) se generan radicales de carbono libres, los cuales reaccionan rápidamente con el oxígeno dando radicales peróxido; estos radicales en ausencia de antioxidantes se estabilizan captando radicales $H\bullet$ del polímero, formando hidroperóxidos, con lo que se crean nuevos radicales de carbono libres [21].

Los hidroperóxidos son bastante estables a temperatura ambiente, pero sin embargo se descomponen en presencia de metales pesados, luz o elevadas temperaturas. Como resultado, se generan radicales hidroxilo y alcoxi los cuales se estabilizan mediante radicales $H\bullet$ del polímero, volviendo a generar radicales de carbono libres.

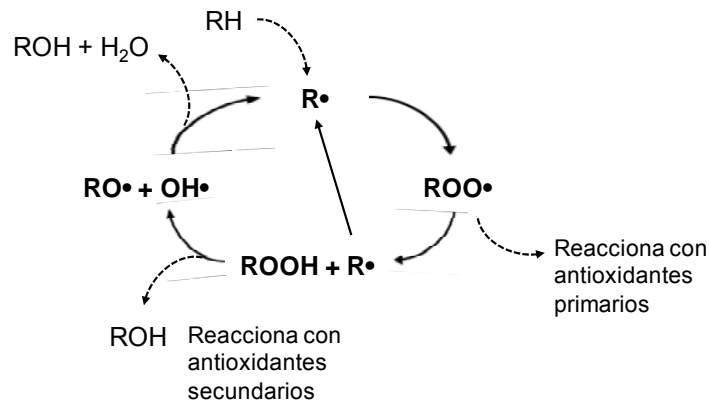


Figura I.20. Proceso de autooxidación y estabilización en polímeros.

Los antioxidantes se pueden clasificar en dos grupos:

- *Primarios*: reaccionan con los radicales peróxido en el primer ciclo de oxidación, para formar hidroperóxidos, inhibiendo la aparición de nuevos radicales libres de carbono. Estos radicales se estabilizan por resonancia, tal y como se muestra en la Figura I.21.
- *Secundarios (fosfitos o tioéteres)*: actúan descomponiendo los hidroperóxidos. Los fosfitos reducen el hidroperóxido a alcohol y se convierten en fosfatos. Los tioéteres también dan alcoholes y sulfóxidos (Figura I.22).

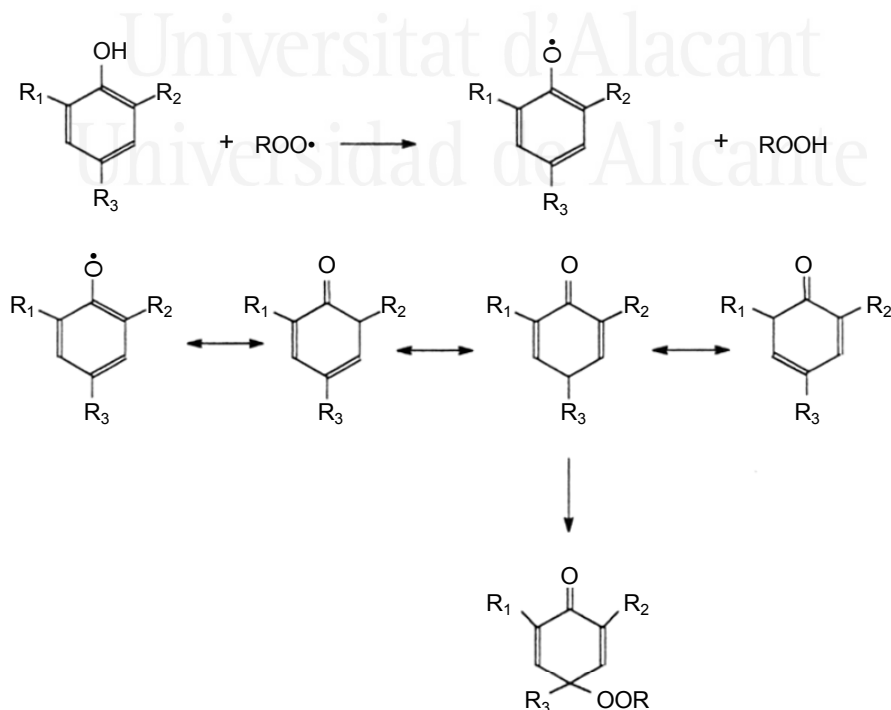


Figura I.21. Mecanismo de actuación de los antioxidantes primarios.

I.4. ANTECEDENTES DEL TRABAJO

Se han realizado diferentes estudios de formulaciones de adhesivos termofusibles de copolímeros EVA de distinto contenido en acetato de vinilo y distinto índice de fluidez, con distintas resinas y/o ceras de distinta naturaleza. Sin embargo, algunas prestaciones como la estabilidad térmica, la flexibilidad a baja temperatura y la resistencia a aceites de los adhesivos en base EVA pueden mejorarse empleando otro tipo de copolímeros, tales como los copolímeros de etileno y acrilato de n-butilo (EBA) [1]. Estos copolímeros son algo menos polares que los copolímeros EVA, tienen una densidad, elongación y resistencia a la tracción generalmente menores que los copolímeros EVA equivalentes de igual porcentaje molar en co-monómero y presentan un punto de reblandecimiento ligeramente mayor.

Son muy pocos los estudios que se han realizado sobre adhesivos termofusibles de copolímeros EBA. La mayoría de las referencias que se han encontrado corresponden a patentes y a publicaciones técnicas, siendo muy escasas las publicaciones científicas.

La primera mención a las formulaciones de adhesivos termofusibles en base EBA es una patente de 1969 donde se describe una formulación en base EBA del 30% en peso de acrilato de n-butilo con resina de éster de pentaeritritol, cera parafínica y polietileno para su aplicación en la encuadernación de libros de tapa dura [3].

En 1987, Brady y Kauffman patentaron una formulación de adhesivo termofusible en base EBA atribuyéndole un excelente balance entre las propiedades a altas y bajas temperaturas sin sacrificar la procesabilidad del adhesivo [5]. A partir de entonces, se han publicado diversos estudios sobre formulaciones de adhesivos termofusibles en base EBA haciendo hincapié en sus ventajas frente a las formulaciones en base EVA. Así por ejemplo se ha mostrado que, mientras las formulaciones de adhesivos en base EVA pueden liberar ácido acético lentamente cuando son sometidas a altas temperaturas, ocasionando la corrosión de las piezas metálicas en contacto con el adhesivo, las formulaciones en base EBA no producen corrosión [2].

Tradicionalmente, los adhesivos termofusibles se han aplicado como gotas, ejerciendo luego presión sobre la unión para distribuir el mismo. Para algunas aplicaciones, este sistema presenta inconvenientes, principalmente debido a la distribución no homogénea de adhesivo, con sobrenadantes o zonas carentes de adhesivo en los bordes de las uniones que causan una estética no deseada o puntos de rotura. Para evitar esta situación, se han buscado adhesivos termofusibles capaces de aplicarse como películas, para lo que ha sido necesario ampliar el tiempo abierto de los mismos. La patente de

Hansen [40] describe un adhesivo en base EVA (IF \geq 400, %VA entre 14 y 35%) al que se añade EBA (IF \geq 400; %BA entre 25 y 40%) y una resina (de politerpeno hidrogenada, de metilestireno o de hidrocarburo) consiguiendo un tiempo abierto de al menos 5 segundos. La ampliación del tiempo abierto también encuentra utilidad en litografía o en joyería, en donde las dos superficies a unir deben ser posicionadas con precisión.

Otros autores [6, 44] también hacen mención a las buenas propiedades de las formulaciones de adhesivos termofusibles en base EBA a las que se añade una resina y una cera sintética (cera Fisher-Tropsch), obteniendo una buena resistencia a altas temperaturas, procesabilidad y flexibilidad y resistencia a bajas temperaturas. Por otro lado, se ha mostrado que la incorporación de polietileno y polipropileno, así como de mezclas de copolímeros EVA y EBA de distinto índice de fluidez, en formulaciones de adhesivos termofusibles producen una disminución de la viscosidad a bajas temperaturas (135-150 °C) lo cual los hace útiles para aplicaciones en las que se requiere una menor temperatura de aplicación [4, 7-9]. En este sentido, Schare [45] propone dos formulaciones en base EBA para aplicaciones en embalaje. Por un lado, un adhesivo en base EBA (35%BA), cera parafínica y una mezcla de resinas de politerpeno y de hidrocarburo alifática a la que se añade un 5% de EVA (28%VA) para preparar un adhesivo con buenas propiedades de adhesión a bajas temperaturas y buena resistencia a grasas y aceites para el embalaje de productos congelados y detergentes. Por otro lado, sugiere una formulación en base EBA (35%BA), cera parafínica y una mezcla de resinas terpeno-fenólica y de éster de colofonia, la cual presenta una baja variación de la viscosidad con la temperatura y una buena adhesión a altas temperaturas, haciéndola útil para el embalaje con cartón corrugado. En este trabajo, se destaca además que si bien los adhesivos en base EBA presentan ventajas frente a sus homólogos en base EVA tales como un tiempo de fraguado menor y una menor variación de la viscosidad y del color Gardner con la temperatura, la adhesión a papel de estraza (*kraft paper*) a temperaturas elevadas (>60°C) es deficiente, tanto bajo esfuerzos de cizalla como bajo esfuerzos de pelado.

Uno de los aspectos claves en la formulación de un adhesivo termofusible es la compatibilidad entre sus componentes, ya que las propiedades óptimas del mismo, por lo general, se alcanzan cuando sus componentes son compatibles entre sí. La compatibilidad o miscibilidad entre polímero y resina depende de la temperatura y es mejor a altas temperaturas, en donde la compatibilidad se manifiesta por la transparencia de la mezcla. Por ejemplo, la compatibilidad de una mezcla EVA-resina depende fundamentalmente de la polaridad del copolímero, que se determina por su contenido en acetato de vinilo y en menor medida por el índice de fluidez o el peso molecular y por otro

lado, por la polaridad de la resina y su distribución de pesos moleculares (menor distribución de pesos moleculares supone mayor compatibilidad). La medida del punto de nube de mezclas binarias y ternarias polímero-resina, polímero-cera y polímero-mezcla de resinas o polímero-resina-cera, tanto con copolímeros EVA como con EBA, llevó a Simons a establecer una forma práctica para la elección de una resina para mejorar la compatibilidad con un determinado polímero, aunque el número de resinas estudiadas fue escaso y no se evaluó la influencia de la proporción de cada componente [12]. Un estudio similar, pero haciendo hincapié en las propiedades reológicas (variación de los módulos en función de la frecuencia y de la temperatura) de formulaciones de adhesivos termofusibles en base EVA/EBA con una cera parafínica y dos tipos de resinas, fue llevado a cabo por Vandermaesen y colaboradores [11]. Otro estudio [10] demostró que a temperatura ambiente, las resinas compatibles con los copolímeros EVA (resina de hidrocarburo aromática modificada y resina de éster de glicerol) ó EBA (resina de éster de glicerol) proporcionaban formulaciones más blandas que con las resinas incompatibles, pero a bajas temperaturas eran las resinas incompatibles las que daban lugar a un adhesivo más blando y flexible que las resinas compatibles. Por tanto, si bien podía generarse separación de fases a altas temperaturas en formulaciones de adhesivos termofusibles con resinas incompatibles, a bajas temperaturas eran precisamente esas resinas incompatibles las que mejores propiedades proporcionaban.

Sin embargo, hasta donde sabemos, no se ha realizado ningún estudio en la literatura científica que analice la incidencia de la formulación de adhesivos termofusibles en base copolímero EBA en sus propiedades de compatibilidad, pegajosidad, propiedades reológicas y adhesivas empleando diferentes cantidades y tipos de resinas, ceras y EVAs, siendo por tanto el objetivo principal de este trabajo de tesis doctoral.

I.5. OBJETIVOS DEL TRABAJO

El origen de este trabajo es un proyecto de investigación realizado para la empresa REPSOL (Móstoles, Madrid) que consistió en analizar la incidencia de la formulación en las propiedades de adhesivos termofusibles en base a un copolímero EBA. Tras su finalización, se seleccionaron algunos parámetros de las formulaciones desarrolladas y se realizó una caracterización físico-química adicional de manera que se pudiera analizar la incidencia de la compatibilidad en las propiedades de los adhesivos termofusibles de copolímeros EBA.

Por ello, el objetivo principal de esta tesis doctoral es estudiar comparativamente las propiedades de adhesivos termofusibles en base EBA, en base EVA y en base EBA/EVA, con resinas de distinta naturaleza química (derivados de colofonia y de hidrocarburo) y diferentes ceras (Fisher Tropsch y microcristalina), tratando de establecer relaciones entre la formulación y las propiedades reológicas, la compatibilidad, la pegajosidad y las propiedades adhesivas.

De manera más concreta, los objetivos específicos de esta tesis doctoral son los siguientes:

1. Estudiar la influencia de la naturaleza de la cera en mezclas binarias EBA-cera y en mezclas ternarias EBA-resina de colofonia de éster de pentaeritritol-cera empleando ceras de distinta naturaleza (cera microcristalina y cera Fisher-Tropsch) en la compatibilidad, pegajosidad, propiedades reológicas y adhesivas de las mismas.
2. Estudiar la compatibilidad de mezclas binarias EBA-resina y de mezclas ternarias EBA-resina-cera con resinas de diferente naturaleza química (resinas de colofonia modificada y resinas de hidrocarburo) y una mezcla de ceras Fisher Tropsch y microcristalina, relacionándola con su compatibilidad, sus propiedades reológicas, de pegajosidad y adhesivas.
3. Estudiar comparativamente formulaciones en base EBA y formulaciones en base EVA (con un contenido en acetato de vinilo del 27 % en peso), con una mezcla de ceras Fisher-Tropsch y microcristalina y una resina polar (éster de pentaeritritol) y otra apolar (politerpeno), haciendo hincapié en la variación de la compatibilidad, las propiedades reológicas, de pegajosidad y adhesivas al variar el copolímero base de la formulación.
4. Estudiar la compatibilidad de mezclas ternarias polímero-resina (éster de pentaeritritol o politerpeno)-cera (Fisher-Tropsch y microcristalina) empleando en lugar de un copolímero, una mezcla de copolímeros EBA del 27% en acrilato de butilo y EVA del 18 o del 27% en acetato de vinilo, relacionándola con su compatibilidad, sus propiedades reológicas, de pegajosidad y adhesivas.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO II

Materiales y técnicas experimentales

II. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

II.1. MATERIALES

En este trabajo se utilizó un copolímero de EBA y dos copolímeros de EVA de diferente contenido en comonomero, una resina natural y cuatro resinas de hidrocarburo de diferente naturaleza química, grado de aromaticidad y polaridad, así como una cera Fisher Tropsch, una cera microcristalina y un antioxidante.

II.1.1. Copolímeros

Para la preparación de las mezclas binarias y de los adhesivos termofusibles (mezclas ternarias) se empleó el copolímero de etileno y acrilato de n-butilo *EBA Alcudia PA27150* (*Repsol, Móstoles, Madrid*) con un contenido en co-monómero acrilato de n-butilo del 27% en peso (7.5% en moles) y un índice de fluidez de 150-175 g/10 min.

También se empleó dos copolímeros de etileno y acetato de vinilo con igual índice de fluidez pero distinto contenido en comonomero: el *EVA Alcudia PA442* (*Repsol, Móstoles, Madrid*) con un contenido en co-monómero de acetato de vinilo del 27% en peso (10.7% en moles) al que se denominó EVA27 y el copolímero *EVA Alcudia PA410* (*Repsol, Móstoles, Madrid*) con un contenido en co-monómero de acetato de vinilo del 18% en peso (7.5% en moles) al que se denominó EVA18.

En la Tabla II.1 se incluyen las principales características de los copolímeros EBA y EVA utilizados en este trabajo, algunas determinadas experimentalmente y otras extraídas de las fichas técnicas de los mismos [46].

Tabla II.1. Características principales de los copolímeros EBA y EVA.

Propiedad	PA27150	PA442	PA410	Método
Índice de fluidez (190°C, 2.16 kg) (g/10 min)	150-175	150	150	ISO 1133
Contenido en co-monómero (% en peso)	27	27	18	Interno
Contenido en co-monómero (% en moles)	7.5	10.7	7.5	Interno
Densidad a 23°C (Kg/m ³)	925	950	937	ISO 1183
Punto de fusión (°C)	76	67	81	Interno
T _g (°C)	-50	-30	-30	DSC
Punto de reblandecimiento anillo-bola (°C)	100	89	100	ASTM E-28
Esfuerzo de tracción a rotura (MPa)	3	5	7.8	ISO 527-2
Alargamiento a rotura (MD/TD) (%)	550	700	648	ISO 527-2
Dureza Shore A	76	74	83	ISO 868

Los copolímeros fueron caracterizados en este trabajo mediante espectroscopia IR-ATR, reología plato-plato, medidas de pegajosidad (*tack*), calorimetría diferencial del barrido (DSC) y análisis dinámico-térmico-mecánico (DMTA).

En la Figura II.1.a se muestra el espectro IR del copolímero de EBA en el que se observan las bandas características del etileno (2917, 2849, 1467, 1378 y 720 cm⁻¹) y del acrilato de n-butilo (1732, 1241 y 1167 cm⁻¹) cuya asignación se incluye en la Tabla II.2.

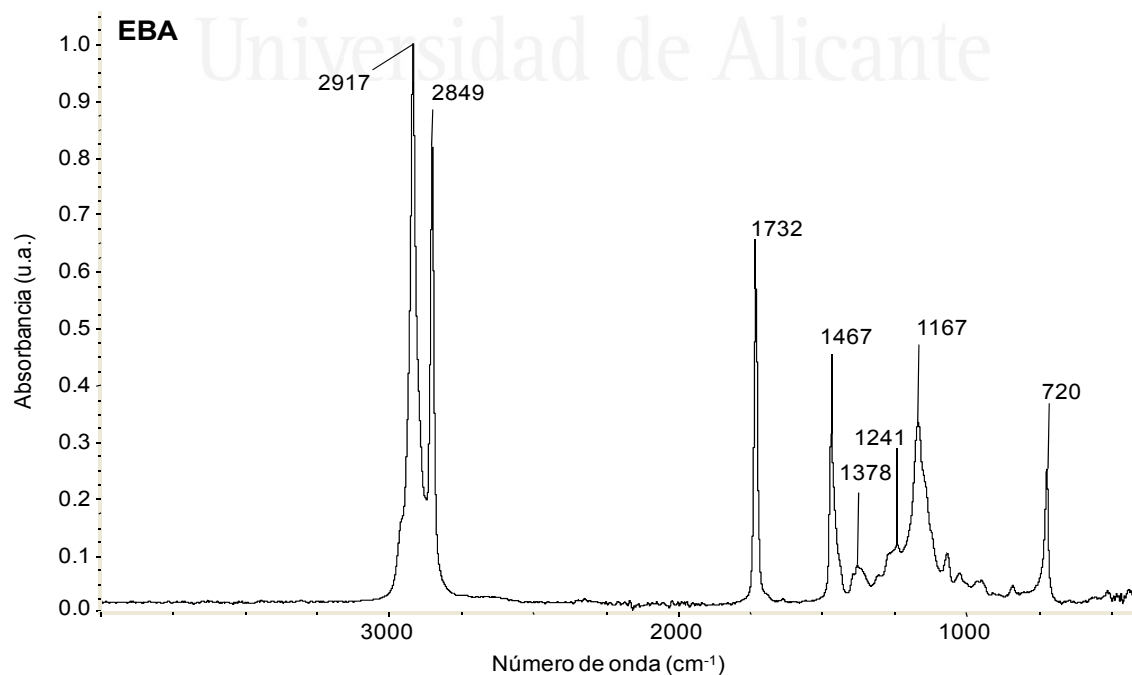


Figura II.1.a. Espectro IR-ATR del copolímero EBA.

Tabla II.2.a. Principales bandas de absorción del espectro IR-ATR del copolímero EBA.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación*
2917, 2849	ν_{si} y ν_{as} -CH ₂ - y -CH ₃ del polietileno
1732	ν C=O de éster
1467	δ_{si} y δ_{as} ip C-H de CH ₂
1378	δ_{si} ip (C-CH ₃)
1241	ν [C-C(O)-O]
1167	ν [-O-C-]
720	δ_{as} ip de (-CH ₂ -) en [CH ₃ -(CH ₂) _{n≥6} -]

* ν_{si} y ν_{as} : tensión (*stretching*) simétrica y asimétrica; δ_{si} ip: flexión simétrica en el plano o flexión de tijera (*scissor*); δ_{as} ip: flexión asimétrica en el plano (*rocking*).

En la Figura II.1.b se muestra el espectro IR-ATR del copolímero EVA27. Se observan las bandas características del etileno (2916, 2849, 1468, 1371 y 720 cm⁻¹), aunque la banda de tensión C=O del éster (1736 cm⁻¹) y la banda de tensión del grupo carbonilo (1236 cm⁻¹) son mucho más intensas que en el copolímero EBA. En la Tabla II.2.b se incluye la asignación de bandas del espectro IR-ATR del EVA27.

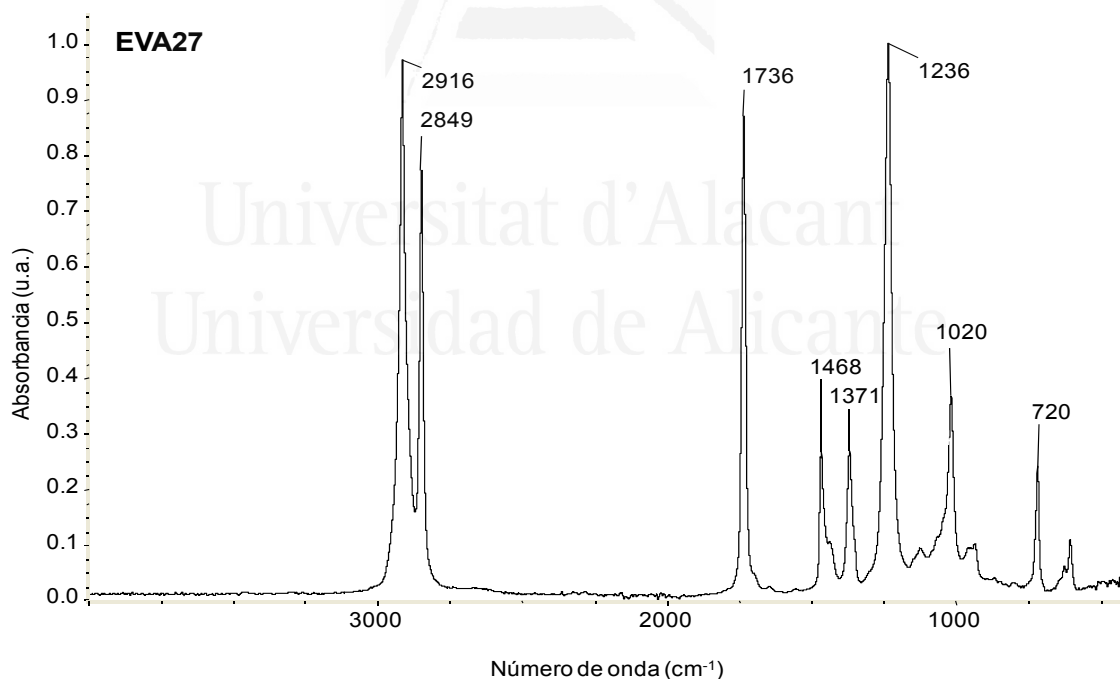


Figura II.1.b. Espectro IR-ATR del copolímero EVA27.

Por otro lado, en la Figura II.1.c se muestra el espectro IR-ATR del copolímero EVA18. Se observan las mismas bandas características que aparecen en el copolímero EVA27, aunque la intensidad de las bandas de los grupos C=O y O-C-O son menores con

respecto a las de los grupos metileno que en el copolímero EVA 27, ya que contiene menor cantidad de grupos acetato de vinilo.

En la Tabla II.2 se incluye la asignación de las bandas más relevantes de los espectros IR-ATR de los copolímeros EVA27 y del EVA18.

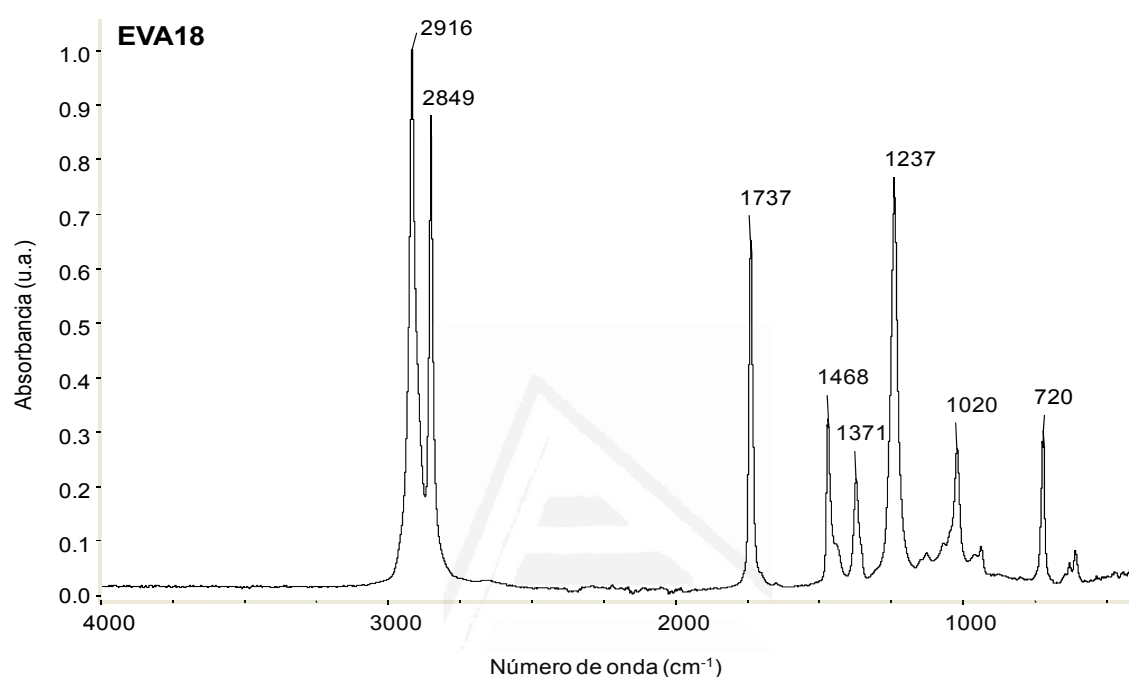


Figura II.1.c. Espectro IR-ATR del copolímero EVA18.

Tabla II.2.b. Principales bandas de absorción de los espectros IR-ATR de los copolímeros EVA27 y EVA18.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
2916, 2849	ν_{si} y ν_{as} -CH ₂ - y -CH ₃ del polietileno
1736-1737	ν C=O de éster
1468, 1371	δ_{si} y δ_{as} ip C-H
1236-1237	ν [C-C(O)-O]
1020	ν [-O-C-]
720	δ_{si} oop C-H (-CH ₂ -) _{n≥6}

* ν_{si} y ν_{as} : tensión (*stretching*) simétrica y asimétrica; δ_{si} ip: flexión simétrica en el plano o flexión de tijera (*scissor*); δ_{as} ip: flexión asimétrica en el plano (*rocking*); δ_{si} oop: flexión simétrica fuera del plano (*twist*).

Las propiedades reológicas de los copolímeros EBA y EVA se estudiaron mediante reología plato-plato. En la Figura II.2 se muestra la variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') en función de la temperatura para los copolímeros EBA, EVA27 y EVA18. Se observa que la componente viscosa a altas temperaturas (150°C) es similar en los tres

copolímeros. Sin embargo, a bajas temperaturas (50°C), mientras que los copolímeros EBA y EVA27 presentan componentes elásticas similares, el copolímero EVA18 muestra un módulo elástico mayor. Los copolímeros EVA presentan un módulo (G_c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso mayor que el del copolímero EBA. En el caso del copolímero EVA27 dicho cruce de módulos se produce a una temperatura (T_c) menor que en el copolímero EBA (Tabla II.3), mientras que en el caso del copolímero EVA18 se produce a una temperatura mayor. Los tres copolímeros muestran un incremento de los módulos ($\Delta G'_c$) muy importante en un intervalo de temperaturas corto (ΔT_c), sobre todo el copolímero EVA18.

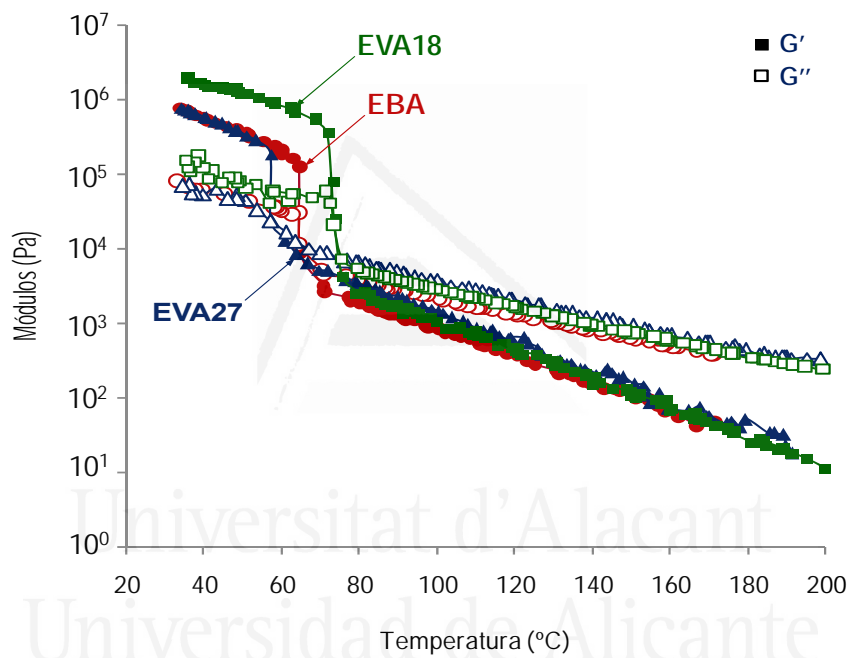


Figura II.2. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') de los copolímeros EBA, EVA27 y EVA18. Experimentos de reología plato-plato.

Tabla II.3. Algunos parámetros reológicos de los copolímeros EBA, EVA27 y EVA18. Reología plato-plato

Copolímero	T_c (°C)	G_c (KPa)	ΔT_c (°C)	$\Delta G'_c$ (KPa)
EBA	65	11	8	164
EVA27	57	23	10	184
EVA18	73	26	11	542

En la Figura II.3 se muestra la variación de la pegajosidad (*tack*) en función de la temperatura para los copolímeros. El copolímero EVA27 presenta un valor máximo de pegajosidad mayor (660 KPa) y a una temperatura también mayor (153°C) que el

copolímero EBA (418 KPa, 145°C). El copolímero EVA18 presenta un máximo de pegajosidad intermedio pero a una temperatura menor (462 KPa y 119°C respectivamente). Si bien los tres copolímeros presentan pegajosidad en un intervalo amplio de temperaturas (75-160°C), la pegajosidad de los mismos es relativamente baja.

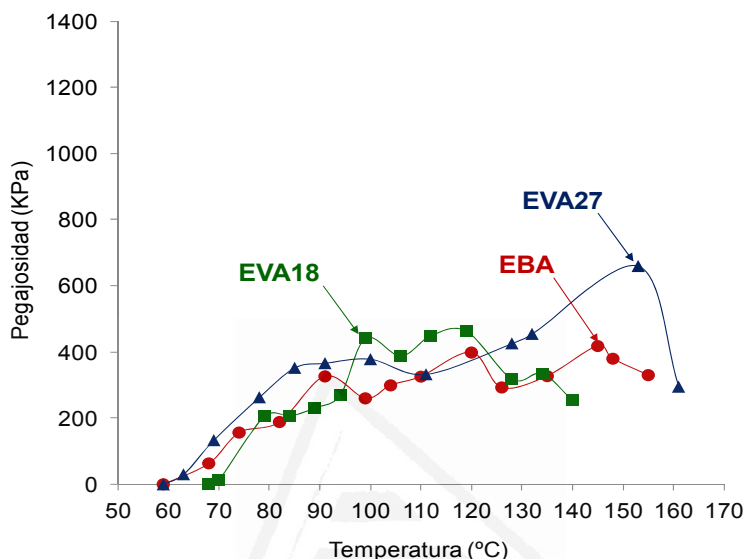


Figura II.3. Variación de la pegajosidad (*tack*) en función de la temperatura para los copolímeros EBA y EVA.

Las propiedades térmicas de los copolímeros se analizaron mediante DSC. En las Figuras II.4.a-c se muestran los termogramas DSC correspondientes al segundo barrido de calentamiento de los copolímeros EBA, EVA27 y EVA18 respectivamente.

En el caso del copolímero EBA, aparece una transición vítrea a -48°C (T_g) seguida de un proceso de fusión que comienza a -5°C y que tiene un máximo a 77°C (T_f), siendo la entalpía de fusión (ΔH_f) de 58 J/g . Para el copolímero EVA27, en cambio, la T_g aparece a -30°C y le sigue un proceso de fusión que comienza a -7°C y que presenta un máximo a 69°C , siendo la entalpía de fusión de 62 J/g . El copolímero EVA18 también muestra una T_g a -30°C , pero en este caso el proceso de fusión comienza a -1°C , presenta un máximo a 86°C y una entalpía de fusión de 73 J/g .

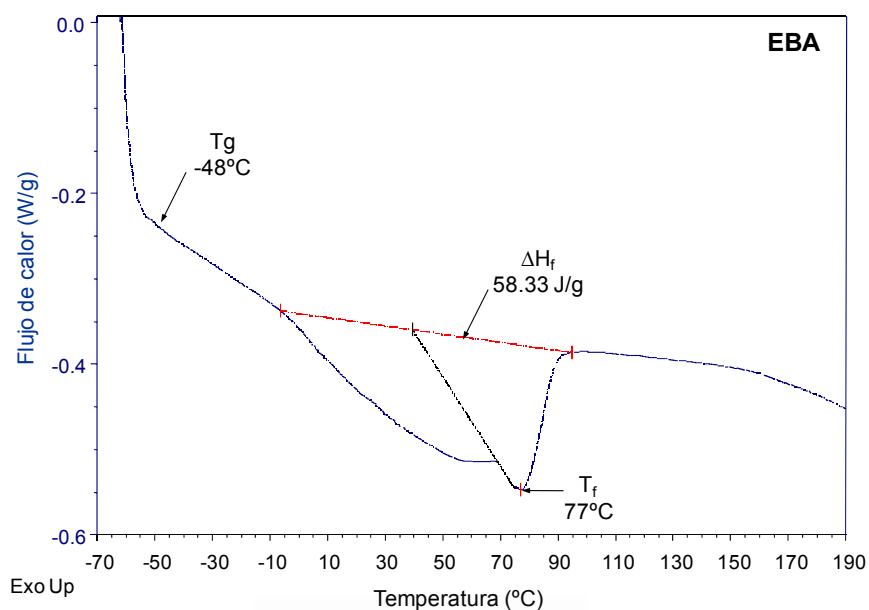


Figura II.4.a. Termograma DSC del copolímero EBA. Segundo barrido de calentamiento.

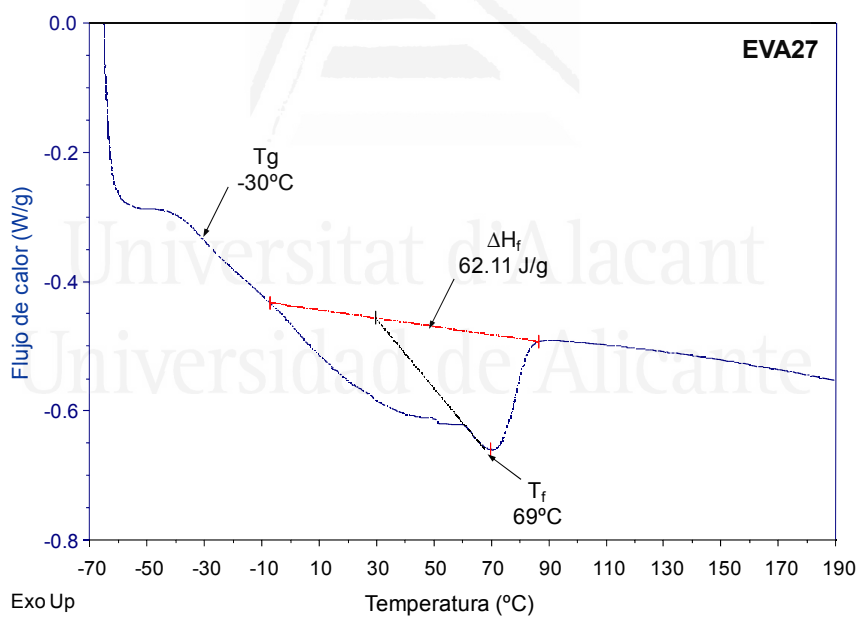


Figura II.4.b. Termograma DSC del copolímero EVA27. Segundo barrido de calentamiento.

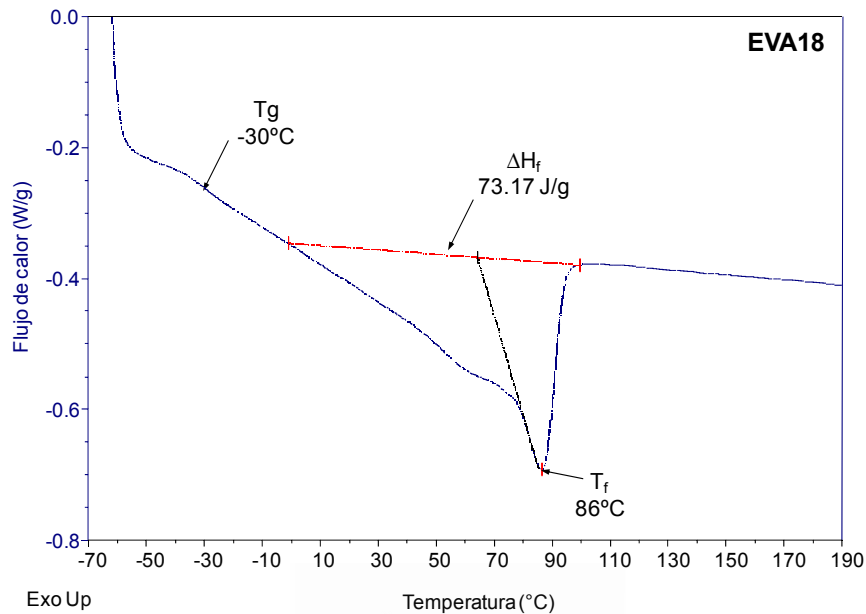


Figura II.4.c. Termograma DSC del copolímero EVA18. Segundo barrido de calentamiento.

El efecto de la temperatura sobre las propiedades viscoelásticas de los copolímeros es relativamente complejo y juega un papel fundamental en las propiedades de los mismos, de ahí que se haya querido profundizar en su estudio mediante análisis dinámico-térmico-mecánico (DMTA). En los polímeros cristalinos un aumento de la temperatura facilita la desaparición de las entidades cristalinas, ocurriendo un cambio de fase desde la estructura ordenada cristalina al estado fundido amorfo. Este cambio corresponde a una transición de primer orden. Cuando el polímero es amorfo no existe esta transición pero existe una temperatura, la temperatura de transición vítrea, a la que tienen lugar cambios esenciales en su comportamiento reológico ya que un material vítreo sólido y relativamente denso se transforma en un material fluido flexible y blando. Los polímeros semicristalinos, que constituyen la mayoría de los polímeros, incluidos los copolímeros EVA y EBA, presentan ambas transiciones las cuales se caracterizan por sus respectivas temperaturas de fusión y transición vítrea [47]. Estos cambios de fase también producen cambios en los valores de los módulos elástico y viscoso del polímero.

En la Figura II.5.a se muestra la variación del módulo de almacenamiento (E'), del módulo de pérdidas (E'') y de la tangente delta con la temperatura para el copolímero EBA. Como era de esperar, el módulo elástico o de almacenamiento decrece conforme aumenta la temperatura mostrando un punto de inflexión a -27°C y un *plateau* cauchoso a partir de 50°C . La curva de variación del módulo de almacenamiento muestra un máximo

que corresponde a la temperatura de mayor disipación de energía (-28°C) y un hombro o segundo máximo poco definido a mayor temperatura (27°C).

La temperatura de transición vítrea del copolímero EBA se puede determinar a partir de la curva de variación de tangente delta frente a la temperatura ya que el máximo de dicha curva se corresponde con la temperatura a la que se disipa mayor energía respecto a la que se almacena, lo que está relacionado con la transición vítrea del copolímero. En el copolímero EBA se diferencian dos máximos de tangente delta (Figura II.5.a). El primero, a -22°C , corresponde a la T_g del acrilato de n-butilo (que en DSC se observa a -48°C) y el segundo, a 25°C , a la T_g del polietileno (que en DSC se observa a -20°C para el LDPE). Esta segunda T_g no se observa en los experimentos de calorimetría diferencial de barrido del copolímero EBA ya que solapa con la fusión.

En el caso del copolímero EVA27, se observa un punto de inflexión en la curva de variación del módulo de almacenamiento (Figura II.5.b) a -17°C , pero el *plateau* cauchoso es mucho más corto que en el caso del copolímero EBA. La curva de variación del módulo de pérdidas o módulo viscoso frente a la temperatura muestra un primer máximo bien diferenciado a -10°C y un hombro poco definido a mayor temperatura (28°C). Por otra parte, el copolímero EVA27 presenta una T_g a -3°C correspondiente al acetato de vinilo y una T_g menos definida sobre los 26°C correspondiente al polietileno, tal y como se observa en la curva de variación de tangente delta frente a la temperatura.

El punto de inflexión en la curva de variación del módulo de almacenamiento del copolímero EVA18 aparece a -17°C (Figura II.5.c), al igual que en el copolímero EVA27. El *plateau* cauchoso del EVA 18 es más largo que el del EVA27 pero más corto que el del EBA. La curva de variación del módulo de pérdidas frente a la temperatura muestra un primer máximo definido a -11°C , seguido de un hombro poco definido alrededor de 35°C . En la curva de tangente delta frente a la temperatura aparece una T_g a 2°C correspondiente al acetato de vinilo y una T_g a 35°C debida al polietileno. En este caso, ambas transiciones presentan valores de tangente delta cercanas a 0.21, indicando una relación entre la energía disipada y la energía almacenada similar para ambas transiciones.

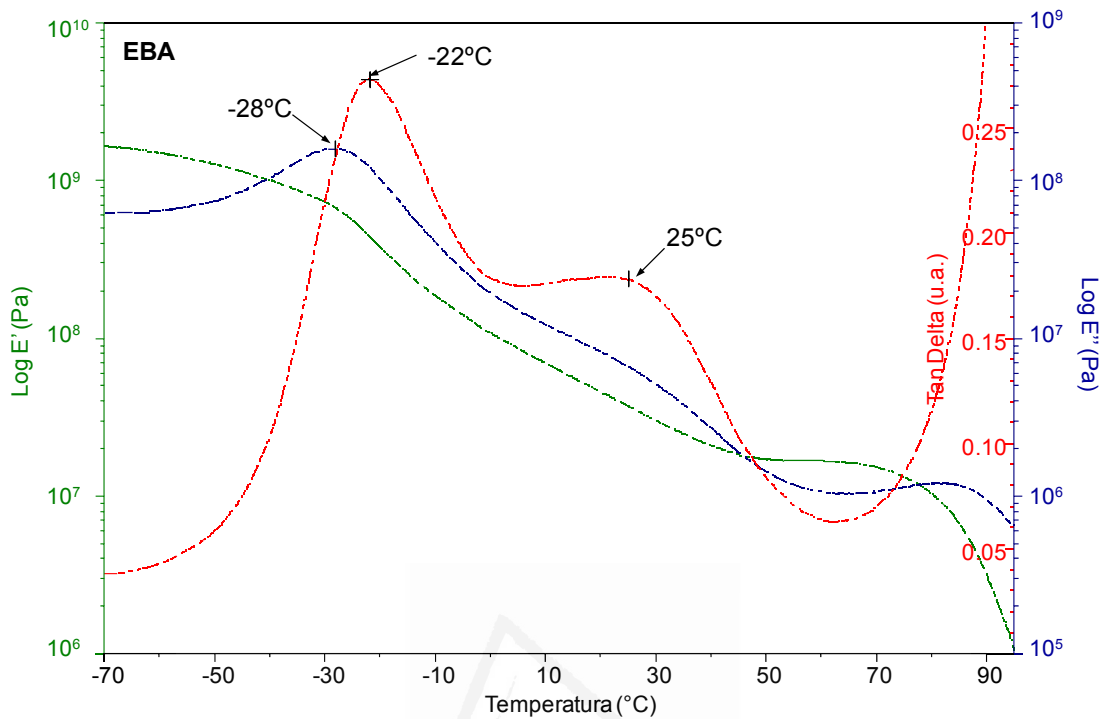


Figura II.5.a. Variación del módulo de almacenamiento (E'), del módulo de pérdidas (E'') y de la tangente delta con la temperatura para el copolímero EBA. Ensayos DMTA.

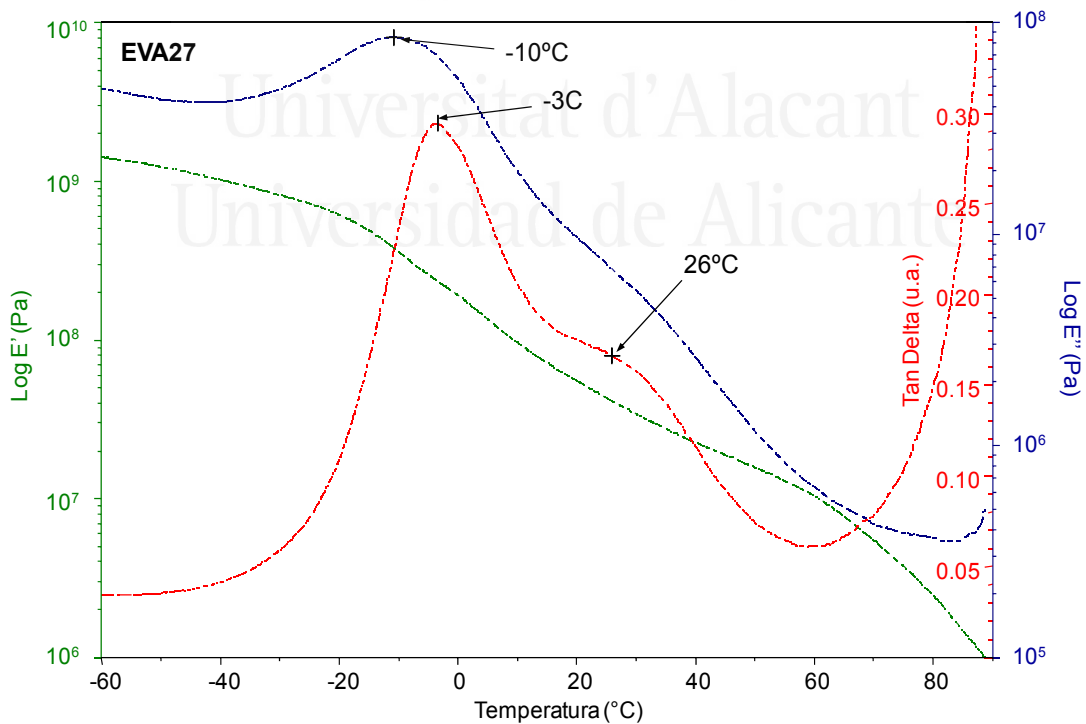


Figura II.5.b. Variación del módulo de almacenamiento (E'), del módulo de pérdidas (E'') y de la tangente delta con la temperatura para el copolímero EVA27. Ensayos DMTA.

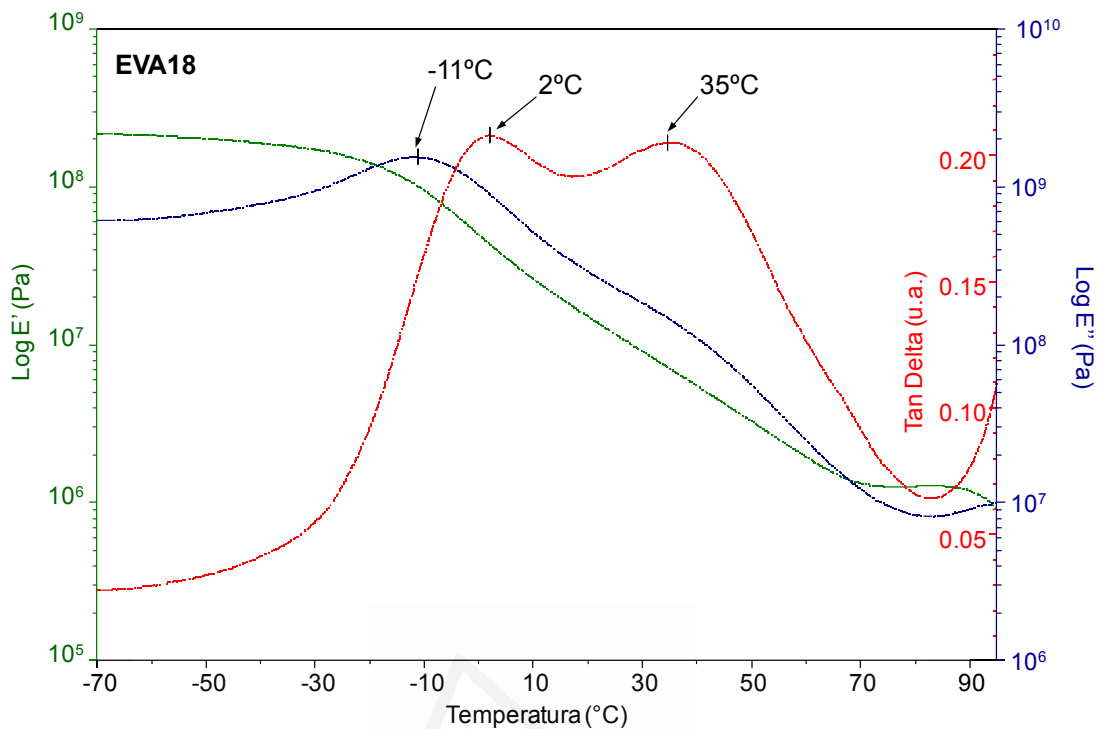


Figura II.5.c. Variación del módulo de almacenamiento (E'), del módulo de pérdidas (E'') y de la tangente delta con la temperatura para el copolímero EVA18. Ensayos DMTA.

II.1.2. Resinas

En este trabajo se utilizó una resina natural y cuatro resinas sintéticas de hidrocarburo. Como resina natural se utilizó una colofonia modificada de éster de pentaeritritol (*Lurefor 100, La Unión Resinera, Madrid*) a la que se denominó RE. Como resinas sintéticas, se utilizaron una resina de politerpeno (*Piccolyte C115, Pinova Inc., Georgia, EEUU*) a la que se denominó Tp, y tres resinas derivadas del petróleo: una alifática (*Escorez 1102, ExxonMobil Chemical, Machelen, Bélgica*) a la que se denominó Al; una aromática (*Kristalex F85, Eastman, Capelle aan den IJssel, Holanda*) a la que se denominó Ar; y una cicloalifática-aromática (*Escorez 5600, ExxonMobil Chemical, Machelen, Bélgica*) a la que se denominó CyAr. En la Figura II.6 se muestra un esquema de las resinas utilizadas así como su nombre comercial y la nomenclatura empleada en este estudio.

En la Tabla II.4 se resumen algunas de las propiedades de las resinas empleadas en este trabajo extraídas a partir de sus correspondientes fichas técnicas [48-50].

Las resinas empleadas en este trabajo fueron caracterizadas mediante espectroscopia IR-ATR, medidas de pegajosidad y calorimetría diferencial del barrido (DSC).

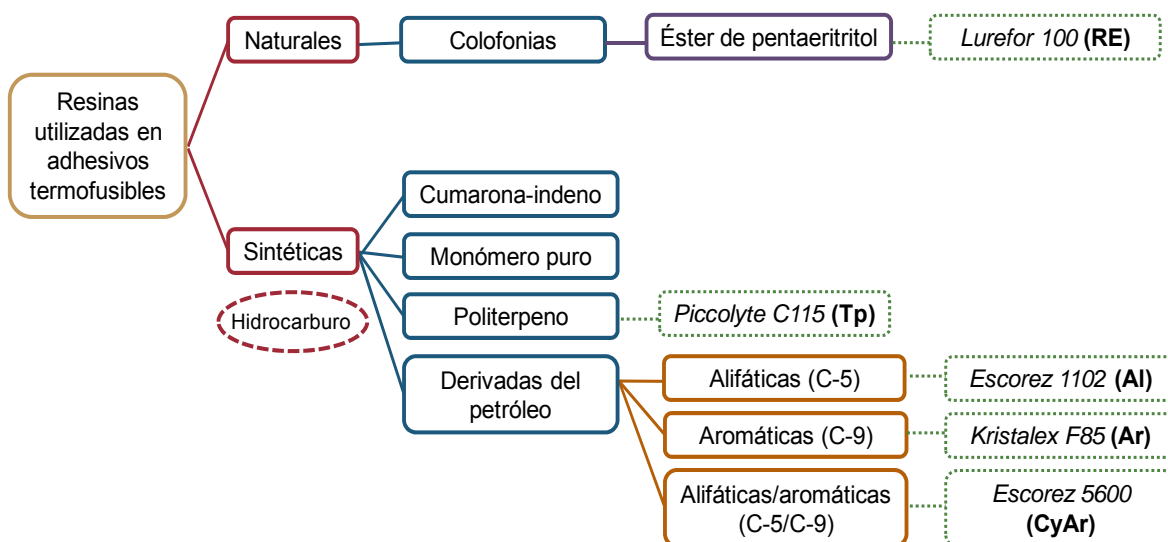


Figura II.6. Nombres comerciales y nomenclatura empleada en este estudio para las resinas.

Tabla II.4. Características principales de las resinas empleadas en este trabajo.

Propiedad	RE	Tp	Al	Ar	CyAr
Pto. Reblandecimiento (°C) ⁽¹⁾	99	112-118	100	86	103
Índice de acidez	12	-	-	-	-
Índice de aromaticidad ⁽²⁾	-	-	-	-	9.8
Color Gardner ⁽³⁾	3	4	-	<1	-
Índice amarilleamiento (YI) ⁽⁴⁾	-	-	37	≤2	-
Peso molecular (Mn) (g/mol)	-	-	1270	650	500
Viscosidad Brookfield	275 (170°C)	-	3000	200	850
Tg (°C) ⁽⁵⁾	57	64	49	38	56

(1) Anillo y bola. ExxonMobil Test Method (ETM) E-24 basado en normas ASTM.

(2) Porcentaje de protones aromáticos. Método ETM E-50 basado en normas ASTM.

(3) 50% en tolueno.

(4) Índice de amarilleamiento. 50% en tolueno. Método ETM E-13, basado en normas ASTM.

(5) Valor experimental obtenido en este trabajo empleando DSC.

En la Figura II.7.a se muestra el espectro IR-ATR de la resina de colofonia de éster de pentaeritritol (RE) en el que se observan las bandas de tensión del enlace C-H (2927, 2867 cm^{-1}) de grupos metilo y metileno, las bandas de tensión C=O (1727 cm^{-1}) y C-O (1236, 1171 cm^{-1}) de éster, y las bandas de tensión C-O (1123, 1104 cm^{-1}), tensión O-H (3512 cm^{-1}) y flexión O-H (1460, 1384 cm^{-1}) de alcoholes.

El espectro IR-ATR de la resina de hidrocarburo de politerpeno (Tp) se muestra en la Figura II.7.b. Como bandas características aparecen las bandas de tensión C-H (2921, 2867 cm^{-1}) de grupos metilo y metileno, la banda de flexión asimétrica de grupos metilo solapada con la banda de flexión de grupos metileno (1454 cm^{-1}) y la banda de flexión simétrica de grupos metilo (1375 cm^{-1}).

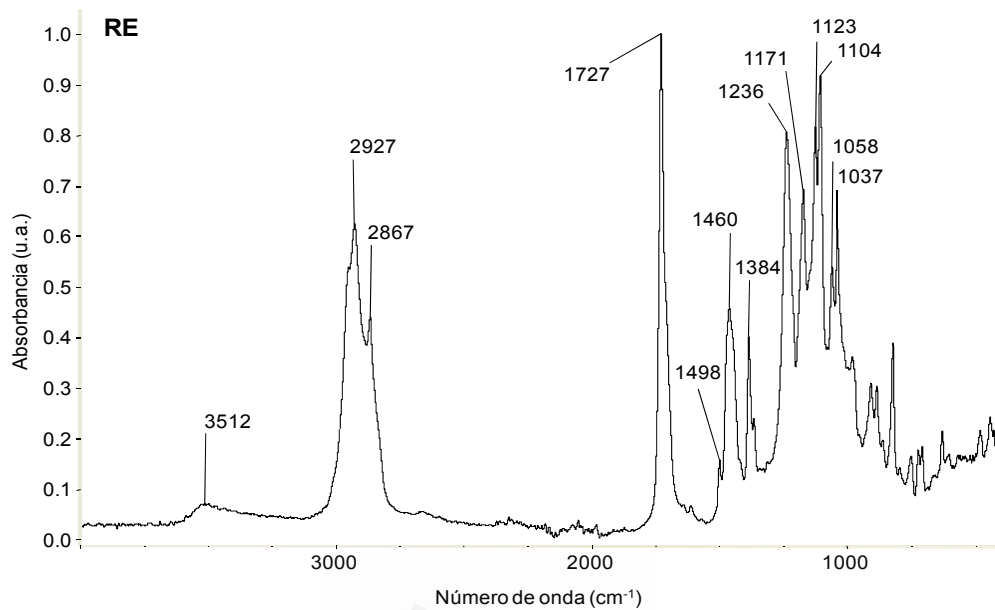


Figura II.7.a. Espectro IR-ATR de la resina de colofonia de éster de pentaeritritol (RE).

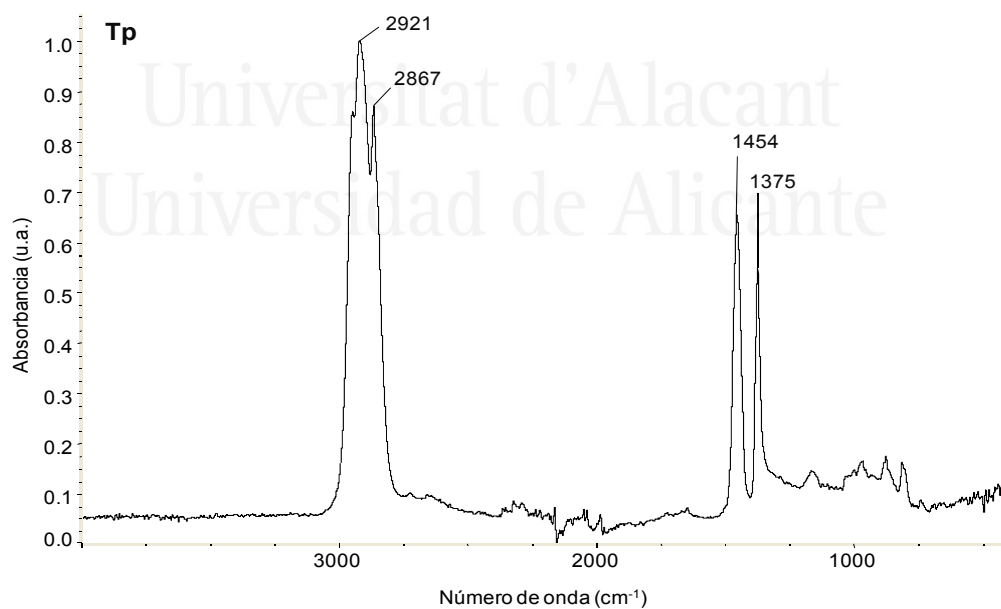


Figura II.7.b. Espectro IR-ATR de la resina de hidrocarburo de politerpeno (Tp).

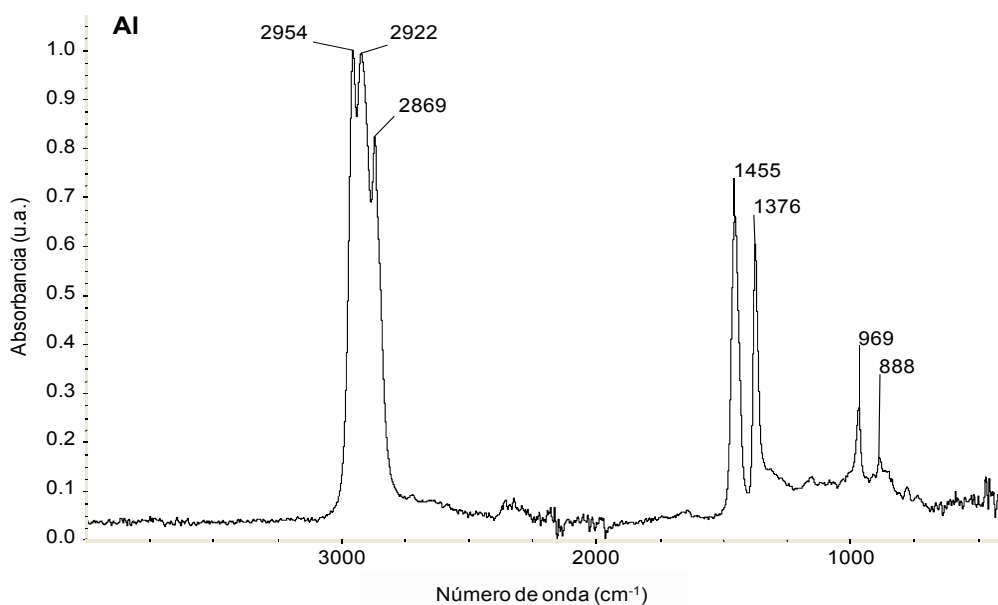


Figura II.7.c. Espectro IR-ATR de la resina de hidrocarburo alifática (AI).

En la Figura II.7.c se muestra el espectro IR-ATR de la resina de hidrocarburo alifática que muestra las bandas características de tensión C-H (2954, 2922, 2869 cm⁻¹) de grupos metilo y metileno, de flexión en el plano de grupo metilo y de flexión fuera del plano de grupos metileno (1455, 1376 cm⁻¹) y de tensión C-C (1604, 1454 cm⁻¹) y flexión C-H fuera del plano (969, 888 cm⁻¹) de hidrocarburos alifáticos.

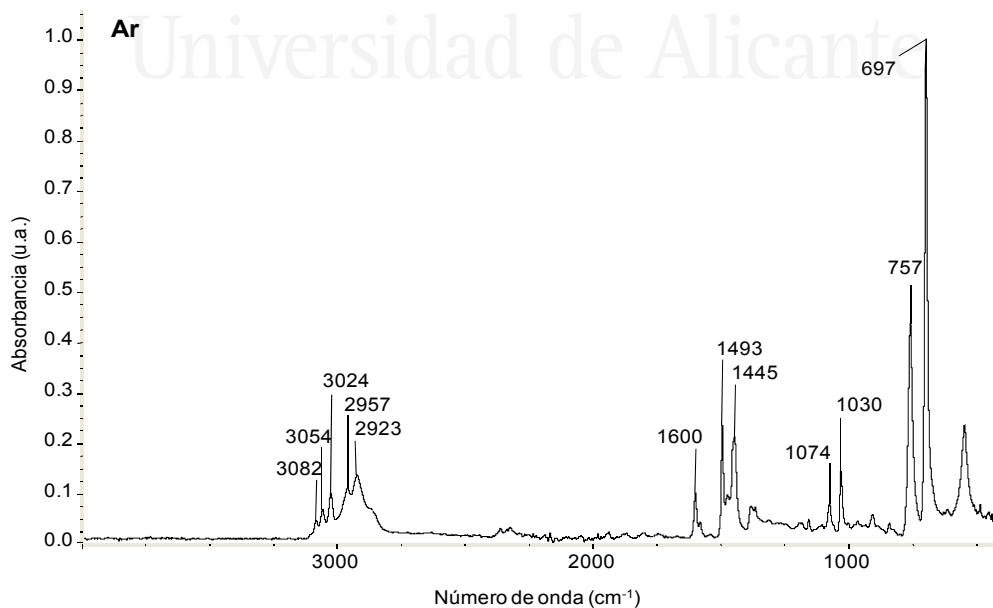


Figura II.7.d. Espectro IR-ATR de la resina de hidrocarburo aromática (Ar).

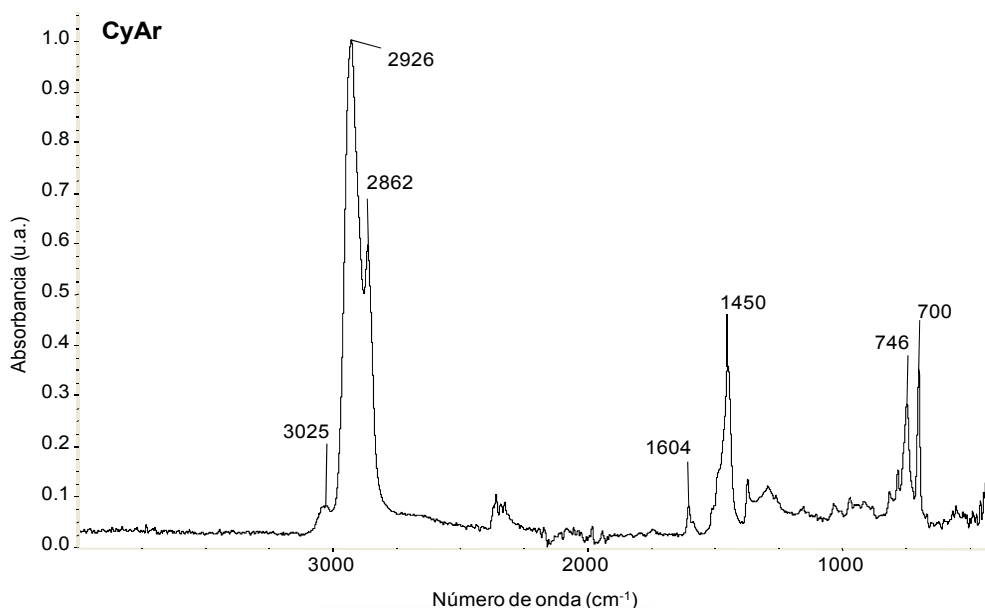


Figura II.7.e. Espectro IR-ATR de la resina de hidrocarburo cicloalifática-aromática (CyAr).

En la Figura II.7.d se muestra el espectro IR-ATR de la resina de hidrocarburo aromática que presenta las bandas características de tensión C-H ($2957, 2923 \text{ cm}^{-1}$) y de flexión asimétrica (1445 cm^{-1}) de grupos metilo y las bandas de tensión C-H ($3082, 3054, 3024 \text{ cm}^{-1}$), tensión C-C ($1600, 1493 \text{ cm}^{-1}$), flexión C-H en el plano ($1074, 1030 \text{ cm}^{-1}$) y flexión fuera del plano ($757, 697 \text{ cm}^{-1}$) de compuestos aromáticos.

Finalmente, la Figura II.7.e muestra el espectro IR-ATR de la resina de hidrocarburo cicloalifática-aromática que muestra las bandas de tensión C-H ($3025, 2926, 2862 \text{ cm}^{-1}$) y de flexión H-C-H (1450 cm^{-1}) de cicloalcanos y las bandas de tensión C-C (1604 cm^{-1}) y flexión C-H fuera del plano ($746, 700 \text{ cm}^{-1}$) de compuestos aromáticos.

En la Figura II.8 se muestra la variación de la pegajosidad con la temperatura para las cinco resinas empleadas en este trabajo. La resina de colofonia de éster de pentaeritritol (RE) posee una elevada pegajosidad en el intervalo de $95\text{-}145^\circ\text{C}$ y el mayor máximo de pegajosidad entre todas las resinas estudiadas. Entre las resinas de hidrocarburo, el mayor máximo de pegajosidad lo muestra la resina de hidrocarburo alifática (Al), seguida por la resina la resina de hidrocarburo aromática (Ar). Las resinas de hidrocarburo cicloalifática-aromática (CyAr) y de politerpeno (Tp), no solo presentan un menor máximo de pegajosidad sino que además éste se produce a mayor temperatura que para las otras resinas (Tabla II.5).

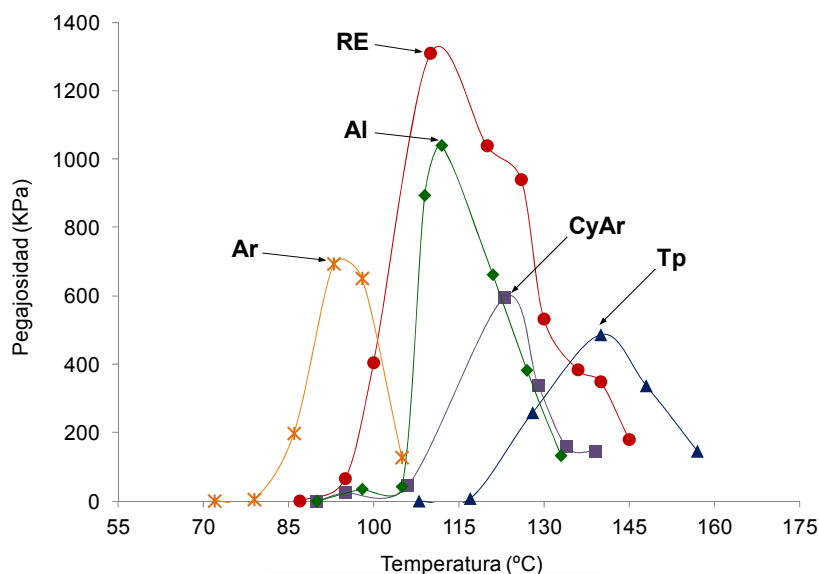


Figura II.8. Variación de la pegajosidad (*tack*) con la temperatura para las resinas.

Tabla II.5. Valores de máxima pegajosidad y temperatura de las resinas.

Resina	Máx. Pegajosidad (KPa)	T (°C)
RE	1309	110
Tp	486	140
AI	1040	112
Ar	693	93
CyAr	595	123

En la Figura II.9 se incluyen los termogramas DSC de las resinas correspondientes al segundo barrido de calentamiento. Debido a su estructura amorfa, no aparecen procesos de fusión. Para el cálculo de la temperatura de transición vítrea se utilizó el criterio del punto de inflexión del termograma DSC. La resina de colofonia de éster de glicerol (RE) tiene una temperatura de transición vítrea de 57°C (Tabla II.6) y va acompañada de una relajación entálpica [51]. La resina de hidrocarburo de politerpeno (Tp) muestra una temperatura de transición vítrea a 64°C y en el caso de la resina de hidrocarburo alifática (AI), se observa por un lado la transición vítrea a 49°C y por otro una relajación estructural a 106°C, esto es, por encima de su temperatura de reblandecimiento (100°C), la cual debe de estar relacionada con dicho proceso. Las resinas de hidrocarburo aromática (Ar) y cicloalifática-aromática (CyAr) muestran temperaturas de transición vítrea de 38 y 52°C respectivamente.

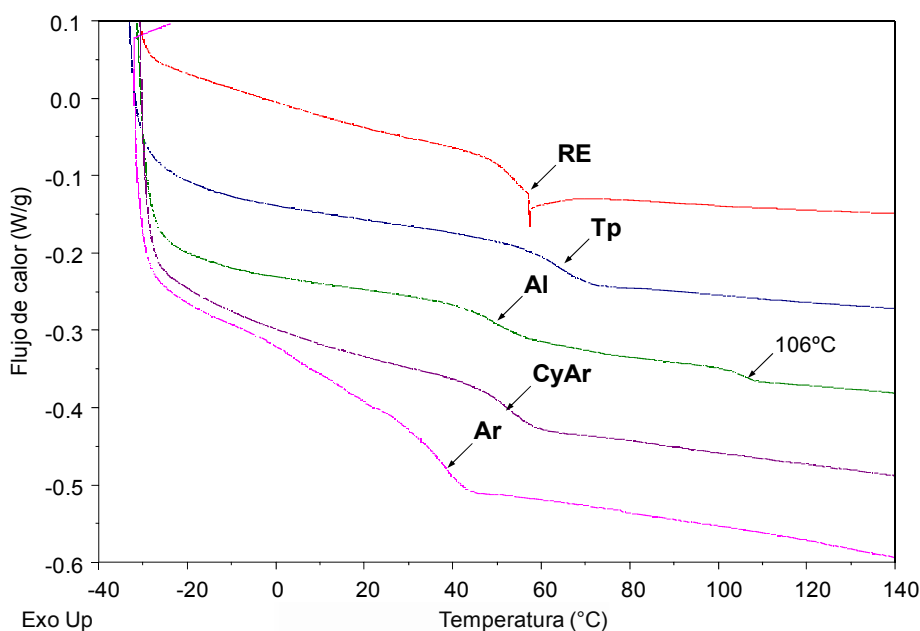


Figura II.9. Termogramas DSC de las resinas. Segundo barrido de calentamiento.

Tabla II.6. Temperaturas de transición vítrea de las resinas. Experimentos de DSC.

Resina	T _g (°C)
RE	57
Tp	64
Al	49
Ar	38
CyAr	52

II.1.3. Ceras

En este trabajo se utilizaron dos ceras de diferente naturaleza química, la cera microcristalina de alto punto de fusión Ibercer 3080 (*Iberceras Specialties S.L.U., Madrid, España*) y la cera Fischer-Tropsch Sasolwax H1 (*Iberceras Specialties S.L.U., Madrid, España*). En la Tabla II.7 se incluyen las principales características de las ceras extraídas de sus correspondientes fichas técnicas.

Tabla II.7. Características principales de las ceras.

Propiedad	Microcristalina	Fischer-Tropsch	Método
Punto de fusión	75-85°C	96-100°C	ASTM D 127
Penetración aguja a 25°C	22 (1/10 mm)	10 (1/10 mm)	ASTM D 1321
Color Gardner	5	-	ASTM D 1544
Color	Amarillo claro	Blanco	Visual
Viscosidad Brookfield	10-15 mPa.s (100°C)	6-10 mPa.s (135°C)	ASTM D 3236
Peso molecular	-	880 Dalton	Interno

Las ceras empleadas en este trabajo fueron caracterizadas mediante espectroscopia IR-ATR, reología plato-plato y calorimetría diferencial del barrido (DSC).

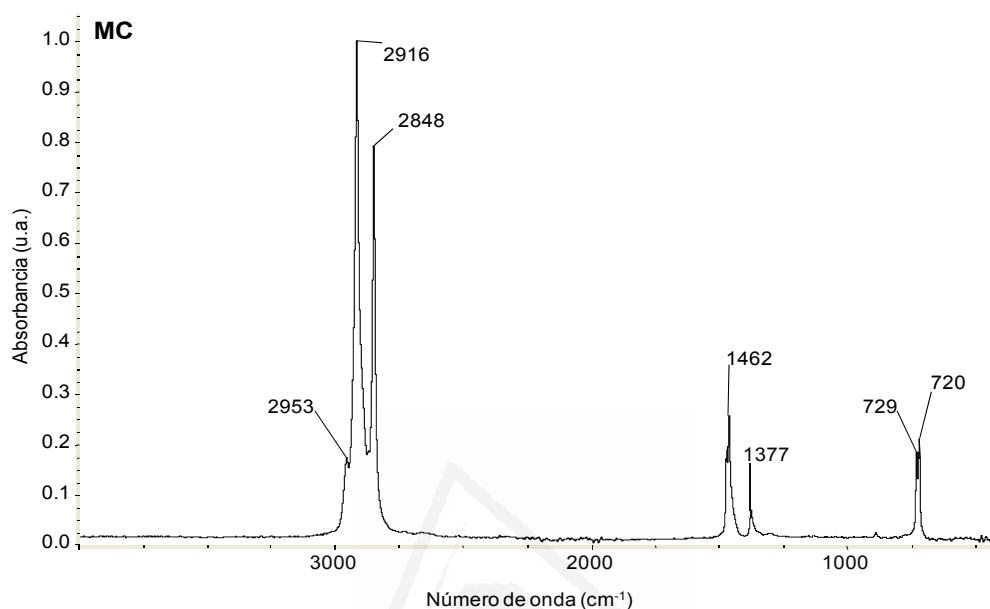


Figura II.10.a. Espectro IR-ATR de la cera microcristalina MC.

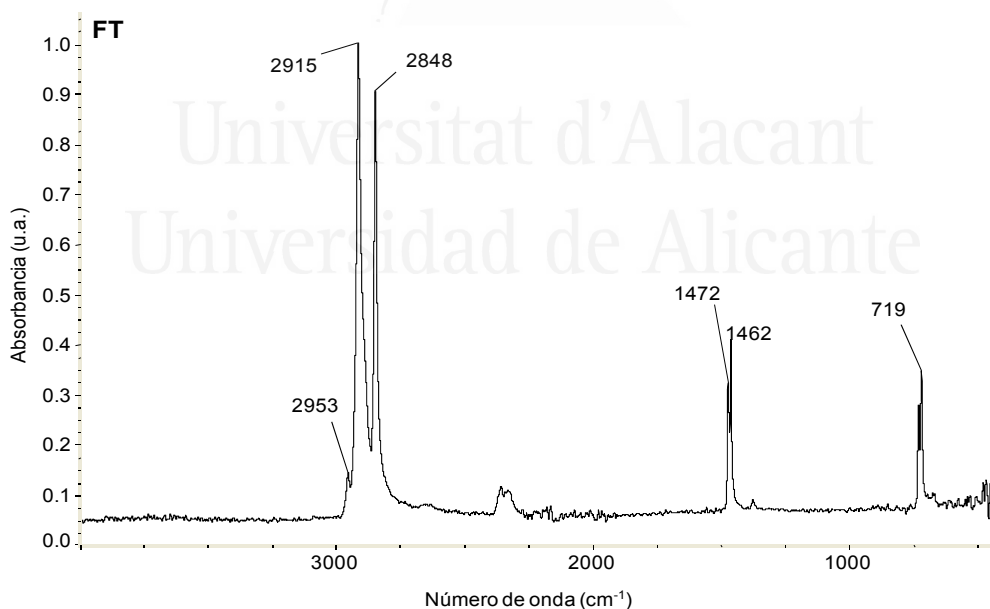


Figura II.10.b. Espectro IR-ATR de la cera Fischer-Tropsch FT.

En la Figura II.10.a se muestra el espectro IR-ATR de la cera microcristalina (MC) en donde se observan las bandas características de las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de grupos metilo y metileno (2953, 2916 y 2848 cm⁻¹), las bandas de flexión simétrica y asimétrica de grupos metilo solapada con la banda de flexión simétrica en el

plano de los grupos metileno (1462 y 1377 cm^{-1}), y las bandas de flexión simétrica (doblete) fuera del plano de enlaces C-H de cadenas hidrocarbonadas con más de seis átomos de carbono (729 y 720 cm^{-1}).

En la Figura II.10.b se muestra el espectro IR-ATR de la cera Fischer-Tropsch (FT). Al igual que en la cera microcristalina, se observan las bandas características de las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de los grupos metilo y metileno (2953, 2915 y 2848 cm^{-1}), las bandas de flexión simétrica y asimétrica de los grupos metilo solapada con la banda de flexión simétrica en el plano de los grupos metileno (1472 y 1462 cm^{-1}) y las dos bandas de flexión simétrica fuera del plano de enlaces C-H de cadenas hidrocarbonadas con más de seis átomos de carbono (719 cm^{-1}).

En la Tabla II.8 se resume la asignación de las bandas más relevantes de los espectros IR-ATR de las ceras microcristalina (MC) y Fisher-Tropsch (FT).

Tabla II.8. Principales bandas de absorción del espectro IR-ATR de las ceras MC y FT.

Número de onda (cm^{-1})	Asignación*
2953, 2916, 2848	ν_{si} y ν_{as} $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$
1462, 1377	δ_{si} y δ_{as} $-\text{CH}_3$ solapada con δ_{si} ip $-\text{CH}_2-$
729, 720	δ_{si} oop C-H ($-\text{CH}_2-$) _{n≥6}

* ν_{si} y ν_{as} : tensión (*stretching*) simétrica y asimétrica; δ_{si} ip: flexión simétrica en el plano o flexión de tijera (*scissor*); δ_{as} ip: flexión asimétrica en el plano (*rocking*); δ_{si} oop: flexión simétrica fuera del plano (*twist*)

En las Figuras II.11.a y 11.b se muestra la variación de los módulos elástico y viscoso en función de la temperatura para las ceras microcristalina y Fischer-Tropsch respectivamente. En ambas ceras el módulo elástico es mayor que el módulo viscoso en todo el intervalo de temperaturas y la variación de los módulos no es continua. Esto se debe a que al ser ambos materiales muy poco viscosos a la temperatura de ensayo, la medida de los módulos a altas temperaturas muestra mucho ruido mientras que a bajas temperaturas, la rápida contracción de la muestra por su enfriamiento hace que el plato superior deje de tocar la muestra y resbale.

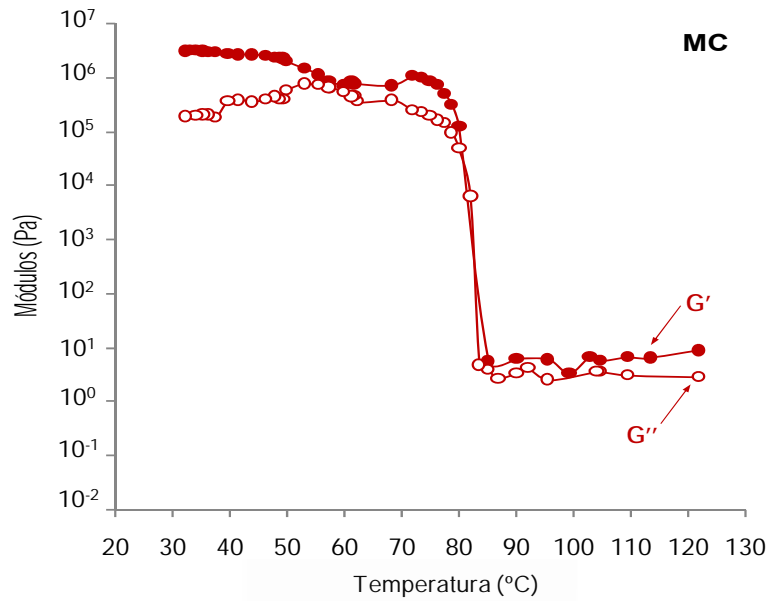


Figura II.11.a. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') para la cera microcristalina MC. Experimentos de reología plato-plato.

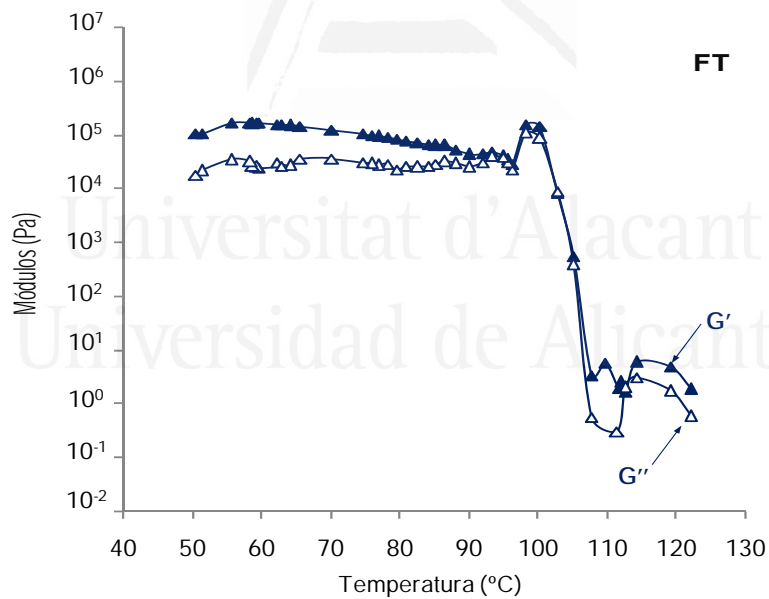


Figura II.11.b. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') para la cera Fischer-Tropsch FT. Experimentos de reología plato-plato.

En la Figura II.12.a se muestran los termogramas DSC de enfriamiento (150 a -30°C) y de calentamiento (-30 a 150°C) de la cera microcristalina MC. Por un lado, se observa un proceso de cristalización durante el enfriamiento con un primer pico de cristalización a 74°C , una temperatura de cristalización de 49°C y una entalpía de cristalización de 187

J/g. Durante el posterior calentamiento, aparece una fusión a 54°C con una entalpía de fusión de 170 J/g.

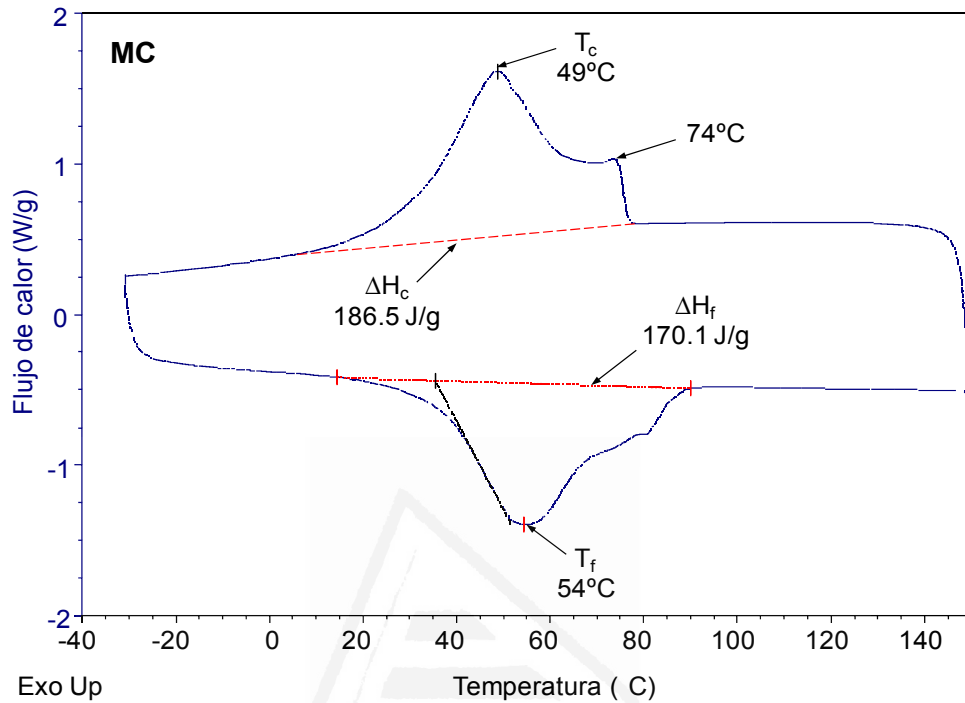


Figura II.12.a. Termograma DSC de la cera microcristalina MC. Enfriamiento y segundo barrido de calentamiento.

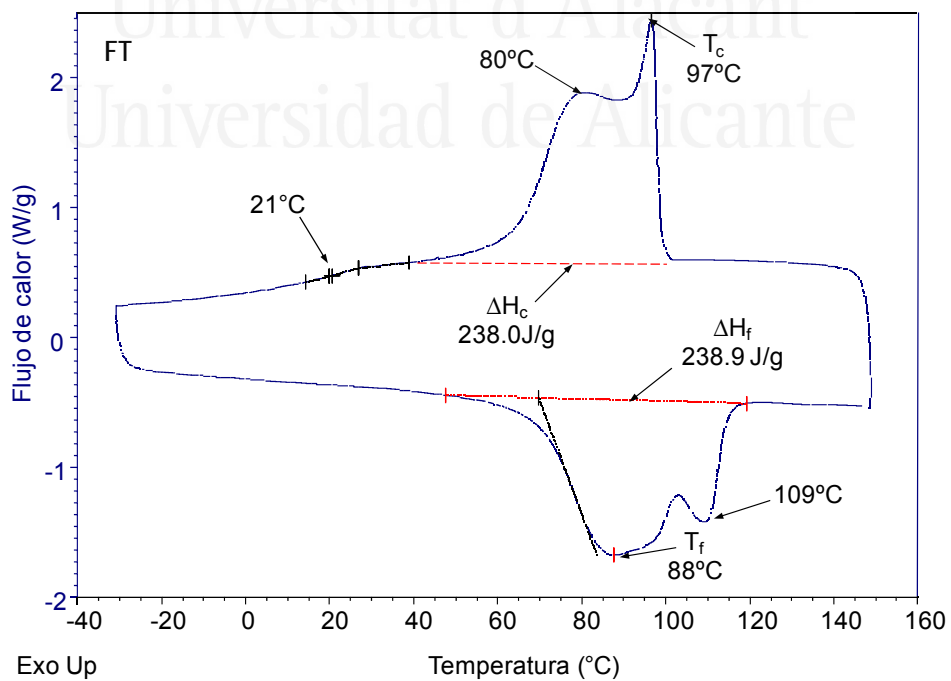


Figura II.12.b. Termograma DSC de la cera Fischer-Tropsch FT. Enfriamiento y segundo barrido de calentamiento.

En la Figura II.12.b se muestran los termogramas DSC de enfriamiento y de calentamiento de la cera Fischer-Tropsch. A 97°C aparece un proceso de cristalización acompañado de un segundo pico a 80°C con una entalpía de cristalización total de 238 J/g. A la cristalización le acompaña una relajación estructural a 21°C. En el barrido de calentamiento posterior aparece una fusión a 88°C con una entalpía de fusión de 239 J/g además de un segundo pico de fusión a 109°C. La existencia de dos picos de fusión y de cristalización puede indicar dos dominios de diferente peso molecular en la cera FT.

II.1.4. Antioxidante

Para mejorar la estabilidad térmica y evitar el envejecimiento de los adhesivos termofusibles, en todas las formulaciones se adicionó el antioxidante *Irganox 1010* (BASF, Basel, Suiza). Se trata de un antioxidante fenólico estéricamente impedido de uso común en plásticos, fibras sintéticas, elastómeros, adhesivos, ceras, aceites y grasas. Sus características principales extraídas de la ficha técnica se incluyen en la Tabla II.9 [52].

Tabla II.9. Características principales del antioxidante Irganox 1010.

Propiedad	Valor
Fórmula química	$C_{73}H_{108}O_{12}$
Nombre químico	Pentaeritritol tetraqui[3-(3,5-di-terbutil-4-hidroxifenil)propionato]
Punto de inflamación (°C)	297
Intervalo de fusión (°C)	110-125
Peso molecular (g/mol)	1178
Densidad (20°C)	1.15 g/mol

II.2. PREPARACIÓN DE LOS ADHESIVOS TERMOFUSIBLES

Para la preparación de los adhesivos termofusibles se recubrió un cristizador de vidrio Pyrex de 11.5 cm de diámetro con un recipiente descartable de aluminio del mismo diámetro que el cristizador. Éste se colocó sobre una placa calefactora precalentada entre 90 y 120°C adicionando la cera o mezcla de ceras en su interior. Una vez fundida la cera, se elevó la temperatura de la placa calefactora a 120-130°C a la vez que se añadió la resina y el antioxidante. Tras el reblandecimiento y tras conseguir una mezcla homogénea de las ceras y la resina, se añadió el copolímero EBA, EVA o las mezclas de

ambos agitando manualmente y elevando progresivamente la temperatura hasta 170°C. Finalmente, cuando el copolímero fundió y se mezcló homogéneamente con la resina, las ceras y el antioxidante, se tapó el cristalizador con una tapa de vidrio Pyrex de 4 bocas, introduciendo una corriente de nitrógeno (para evitar la oxidación), un termómetro (para controlar la temperatura de la mezcla) y una varilla de agitación de media luna (9 cm de diámetro y 3 cm de alto). Se utilizó un agitador Heidolph RZR-2000 (*Heidolph Instruments, Kelheim, Alemania*) y la agitación se mantuvo durante 1 hora a 80 rpm a una temperatura de 180°C. Finalmente, el adhesivo se dejó solidificar a temperatura ambiente en el mismo recipiente de aluminio. Para la preparación de las mezclas binarias polímero-cera y polímero-resina, se siguió el mismo procedimiento. En la Figura II.13 se incluye el montaje experimental utilizado en este trabajo para la preparación de los adhesivos termofusibles y de las mezclas binarias.

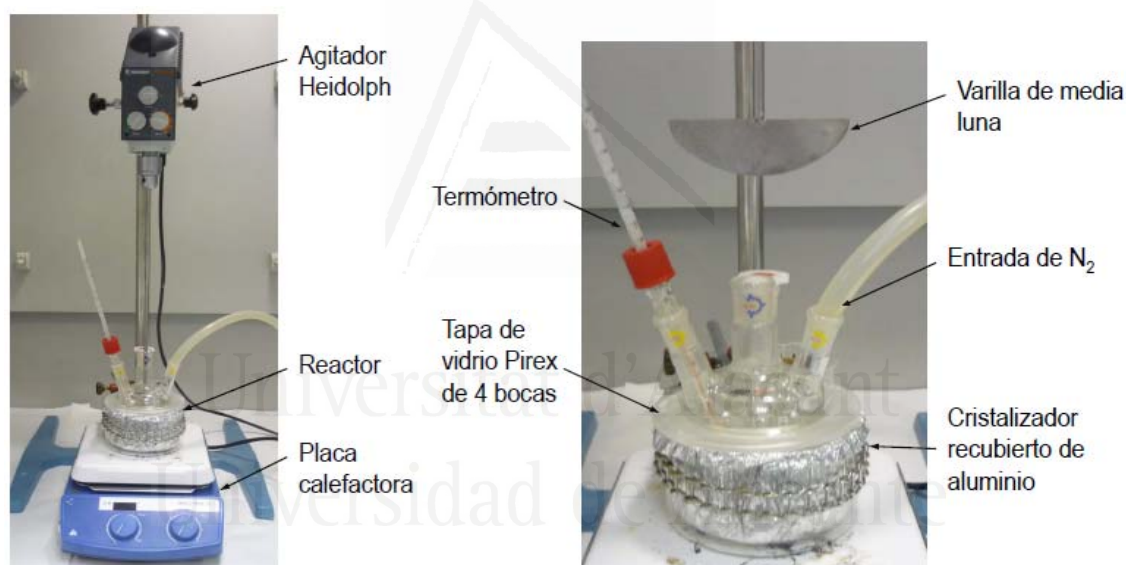


Figura II.13. Montaje experimental empleado en este trabajo para la preparación de los adhesivos termofusibles y las mezclas binarias.

II.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

II.3.1. Espectroscopia IR-ATR

La caracterización química de los distintos componentes de las formulaciones de los adhesivos termofusibles se llevó a cabo mediante espectroscopia IR-ATR. Se utilizó un espectrómetro IR Bruker Tensor 27 (*Bruker Optik, Ettlinger, Alemania*) con prisma de

diamante. Se promediaron 100 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} empleando un ángulo de incidencia del haz IR de 45° . El rango de longitudes de onda que se analizó fue de $600\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

II.3.2. Propiedades reológicas

II.3.2.1. Viscosidad Brookfield

La viscosidad Brookfield de los adhesivos termofusibles se midió con un viscosímetro Brookfield RD DV-I acoplado a un dispositivo Brookfield Thermosel (*Brookfield Engineering Laboratories Inc., Stoughton, EEUU*). Este dispositivo permite fundir los adhesivos que son sólidos a temperatura ambiente y realizar las medidas a temperaturas controladas. La viscosidad Brookfield de los adhesivos termofusibles se midió a 160 y 180°C , las temperaturas habitualmente utilizadas en la aplicación de este tipo de adhesivos. Las medidas se realizaron siguiendo la norma ASTM D3236-88. El rango de velocidades de cizalla empleado en las medidas fue desde 0.17 a 34 s^{-1} y se utilizó el vástago SC4-27.

Para realizar las medidas se introdujo la muestra sólida de adhesivo en el recipiente cilíndrico del Thermosel y, cuando estaba totalmente fundida, se introdujo el vástago SC4-27 y se esperó 15 minutos para estabilizar la temperatura empezando a medir de menor a mayor velocidad de cizalla hasta que el viscosímetro se salía de escala. Para obtener el valor de la viscosidad en $\text{mPa}\cdot\text{s}$ se multiplicó el valor del par de fuerzas obtenido en el viscosímetro por un factor de conversión recogido en las tablas que se suministran con el equipo.

II.3.2.2. Reología plato-plato

La reometría plato-plato es un ensayo reológico oscilatorio termomecánico [53]. El ensayo consiste en realizar barridos de temperatura en la muestra, manteniendo constantes la frecuencia y la deformación.

La Figura II.14 muestra la evolución habitual de los módulos G' (módulo de almacenamiento o elástico) y G'' (módulo de pérdidas o viscoso) en un material viscoelástico (típicamente un polímero) [21]. El punto G_c define la zona de cohesión del polímero y determina la transición desde un material predominantemente elástico a un material predominantemente viscoelástico. Las propiedades dinamo-mecánicas de un

polímero termoplástico están marcadas por dos transiciones [20], una entre el estado vítreo y el estado elastomérico que viene determinada por la T_g , y otra al estado fundido que viene marcada por la temperatura de fusión (T_m). En un polímero semicristalino, el tramo entre T_g y T_m (región elastomérica) es mayor y está situado a un módulo superior que en un polímero amorfo, debido a que los cristales en el polímero semicristalino refuerzan la estructura polimérica proporcionando valores de módulo altos. En un polímero amorfo, la región elastomérica es menor por lo que el material fluye a una temperatura más baja. En la práctica, esta zona define la región en la cual un polímero puede ser utilizado como adhesivo termofusible siendo deseables polímeros que maximicen la diferencia entre T_g y T_m y que tengan un módulo lo suficientemente alto como para soportar las tensiones que sufre una unión adhesiva. Cuando un adhesivo termofusible se aplica a una superficie y se une a otra, la temperatura del mismo disminuye, el adhesivo comienza a perder propiedades viscosas y a ganar propiedades elásticas. La zona de superposición de los módulos elástico y viscoso en función de la temperatura proporciona información cuantitativa de la rapidez con la que el proceso ocurre, siendo deseable una importante variación del módulo en un intervalo corto de temperatura.

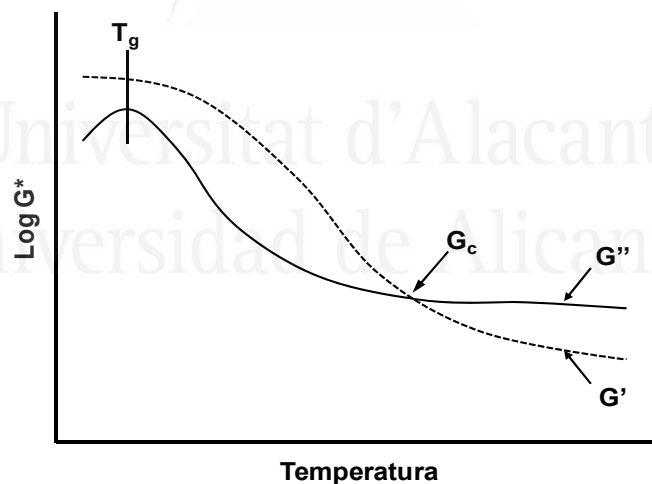


Figura II.14. Variación de los módulos elástico y viscoso con la temperatura en un polímero [21].

Las propiedades reológicas de los adhesivos y de las materias primas, se determinaron en un reómetro de esfuerzo controlado Bohlin CS50 (*Bohlin Instruments Ltd., Gloucestershire, Inglaterra*), utilizando un sistema de medida LNG SFT PP20 con geometría de platos paralelos y un plato superior de 20 mm de diámetro (Figura II.15). El rango de temperaturas empleado fue de 200 a 30°C con una velocidad de enfriamiento de 5 °C/min y una frecuencia de oscilación de 1 Hz. La distancia entre platos (*gap*) se

mantuvo en 0.4 mm y se fijó a una temperatura de 170°C. Una vez alcanzada dicha temperatura en el plato inferior, se colocó una pequeña cantidad de muestra sobre el mismo y se bajó el plato superior hasta conseguir el *gap* deseado, quitando el material sobrante con la ayuda de una espátula. Se realizaron al menos dos medidas para cada muestra para comprobar la reproducibilidad de las mismas.



Figura II.15. Reómetro Bohlin CS50 (izquierda), plato Peltier (centro) y vástago LNG SFT PP20 (derecha).

II.3.3. Propiedades térmicas/compatibilidad

Una consideración importante a la hora de analizar cualquier mezcla de polímeros es su grado de miscibilidad o solubilidad. Mezclas inmiscibles (ó incompatibles) forman múltiples fases y la composición de cada fase corresponde esencialmente a la de cada componente individual. Los materiales miscibles se mezclan completamente en todas las proporciones formando una única fase. Las mezclas de polímeros parcialmente miscibles son las más habituales, de manera que son miscibles en proporciones determinadas y presentan separación de fases para otras proporciones [54].

El método más utilizado para evaluar la compatibilidad de adhesivos termofusibles es la medida del punto de nube. El principio del método se basa en la transición de una mezcla compatible (transparente) a una mezcla incompatible (opaca) al ir bajando la temperatura. La temperatura a la cual se pierde la transparencia de la mezcla se denomina punto de nube. Una disminución del punto de nube de una mezcla con respecto a los valores de punto de nube de las materias primas que la forman indica compatibilidad entre los componentes de la mezcla.

Por otro lado, la temperatura de transición vítrea de las mezclas poliméricas se afecta fuertemente por su grado de separación de fases, por lo que su determinación es de gran utilidad para estudiar la compatibilidad de las mismas. En general, la presencia de una única T_g comprendida en el intervalo de temperaturas de los componentes individuales evidencia una alta compatibilidad. Si la mezcla es completamente incompatible, las T_g s de la mezcla serían iguales a las T_g s de los componentes puros.

El método más utilizado para calcular las temperaturas de transición vítrea de las mezclas de polímeros es la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Sin embargo, en ciertos casos es difícil identificar dichas transiciones, por lo que en este estudio se ha utilizado, además, el análisis dinámico-térmico-mecánico (DMTA). En este tipo de ensayo, la T_g puede medirse por el punto de inflexión de las curvas de variación de E' (módulo de almacenamiento), por el máximo de E'' (módulo de pérdidas) o por el máximo de $\tan \delta$ frente a la temperatura (Figura II.16) [55].

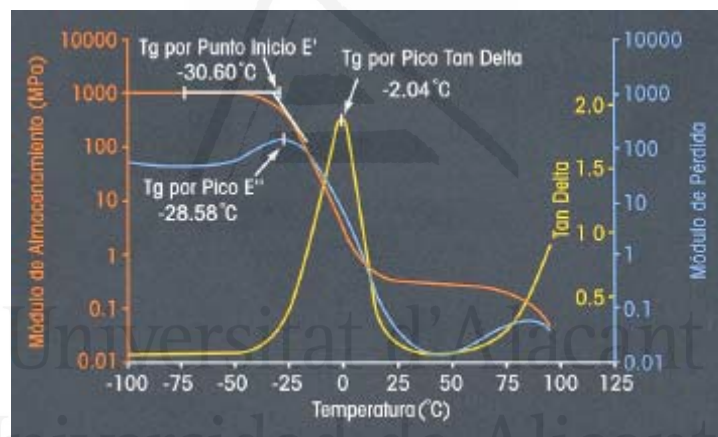


Figura II.16. Métodos de cálculo de la T_g de un adhesivo sensible a la presión a partir de las curvas obtenidas con DMTA [55].

De forma complementaria, se evaluó la compatibilidad de los adhesivos termofusibles mediante la medida del punto de reblandecimiento de gota (*drop point*) ya que algunos estudios [56] muestran que la temperatura de reblandecimiento de mezclas ternarias polímero-resina-cera se encuentra entre la temperatura de reblandecimiento de las ceras y la del copolímero, evidenciándose una mayor compatibilidad cuanto menor es la temperatura de reblandecimiento de la mezcla.

II.3.3.1. Medida del punto de nube

Para la medida del punto de nube se utilizó un método sencillo y de uso común en la industria [6]. Se calentó la muestra hasta fundirla y verla transparente, y, a continuación, se introdujo un termómetro ASTM 2C dentro de la masa fundida. Una vez se alcanzó una temperatura estable, se retiró el termómetro, dejando en el bulbo una pequeña cantidad de muestra (aprox. 1 g) y midiendo la temperatura a la que se perdía la transparencia de la muestra, esto es, el punto de nube.

Aunque se trata de un método en el que la determinación del punto de nube depende de la habilidad del operario, por lo que no está libre de cierta subjetividad, es sencillo, barato y presenta elevada reproducibilidad.

II.3.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se empleó un calorímetro diferencial de barrido DSC Q100 (*TA Instruments, Lukens Drive, New Castle, UK*). La muestra (9-10 mg) se colocó en un crisol de aluminio cerrado herméticamente, junto con un crisol de referencia vacío y ambos se introdujeron en el horno del equipo DSC haciendo pasar una corriente de nitrógeno seco (50 ml/min) para evacuar los volátiles que se desprenden durante el experimento. En primer lugar se equilibró la muestra a -60°C y se realizó un calentamiento desde -60°C a 150°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min para eliminar la historia térmica y las relajaciones estructurales de la muestra. A continuación se realizó un enfriamiento a 10°C/min desde 150°C a -60°C y posteriormente se efectuó un segundo calentamiento a 10°C/min desde -60°C a 200°C. A partir del termograma DSC del barrido de enfriamiento se determinaron las temperaturas y entalpías de cristalización de las ceras, y a partir de los termogramas DSC del segundo barrido de calentamiento se determinaron tanto las temperaturas de transición vítrea como las entalpías y temperaturas de fusión de los adhesivos.

II.3.3.3. Análisis dinámico-térmico-mecánico (DMTA)

Se empleó un analizador dinámico térmico-mecánico DMA Q800 (*TA Instruments, Lukens Drive, New Castle, UK*). Se utilizó una geometría de flexión en dos puntos "single cantilever" (Figura II.17 derecha), con una amplitud de deformación de 64 µm y una

fuerza mínima inicial de 1 N. El barrido de temperaturas se realizó entre -80°C y 150°C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

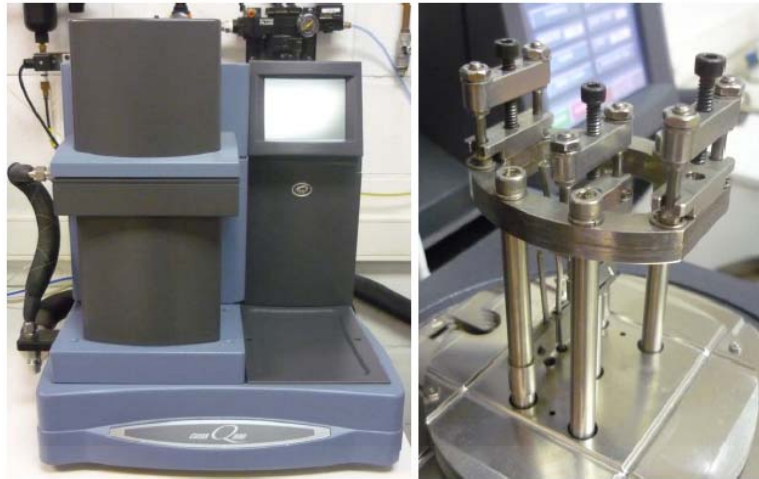


Figura II.17. Analizador dinámico termomecánico DMA Q800 (izquierda) y mordaza de flexión en dos puntos (derecha).

II.3.3.4. Medida del punto de reblandecimiento

La temperatura de reblandecimiento de las materias primas y de los adhesivos se midió con un calorímetro Mettler Toledo FP900 Thermosystem (Mettler Toledo GmbH Schwerzenbach, Alemania) equipado con una célula de punto de gota FP83 (Figura II.18 izquierda).

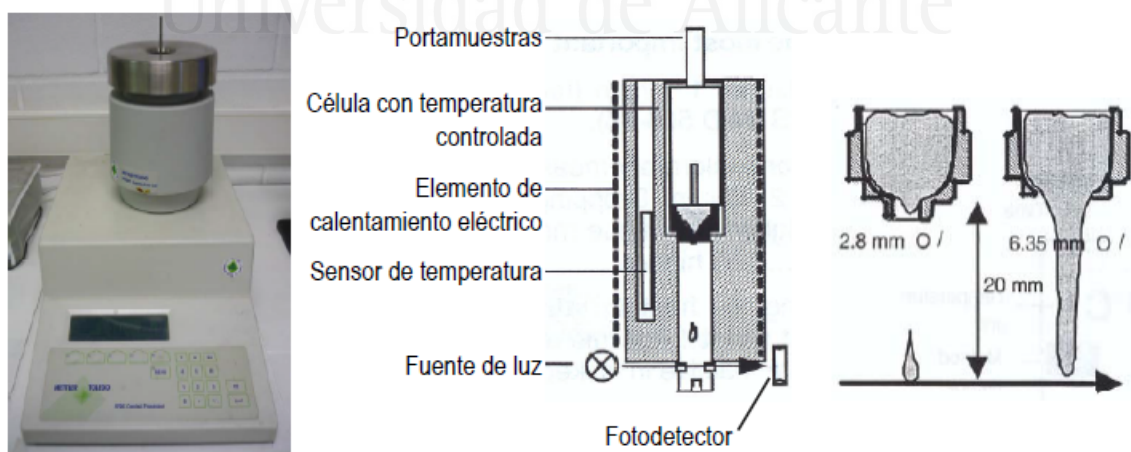


Figura II.18. Calorímetro Mettler Toledo FP900 (izquierda), esquema del funcionamiento (centro) y portamuestras (derecha).

Para medir el punto de reblandecimiento de los copolímeros EBA y EVA, y de los adhesivos termofusibles se utilizó un portamuestras en forma de copa con una abertura inferior de 6.35 mm de diámetro, mientras que para medir el punto de gota de las ceras y de las resinas, se utilizó un portamuestras similar pero con una abertura inferior de 2.8 mm de diámetro (Figura II.18 derecha). Se realizó un primer barrido de calentamiento de exploración a una velocidad de 5°C/min y posteriormente otro barrido a 1°C/min comenzando 5°C antes de la temperatura de gota obtenida durante el primer barrido de calentamiento

II.3.4. Pegajosidad

La pegajosidad (*tack*) de los adhesivos se evaluó a diferentes temperaturas. Esta propiedad es muy importante en los adhesivos termofusibles pues la temperatura a la cual se da el máximo de la curva de pegajosidad en función de la temperatura se sitúa muy cerca de la mínima temperatura de uso de los mismos. Para la medida de la pegajosidad, en este trabajo se utilizó un método basado en los ensayos para medir el *probe tack* en adhesivos sensibles a la presión, usando un vástago y condiciones de medida similares pero introduciendo la muestra en una cámara aislada térmicamente de modo que las medidas se pudieran realizar a una temperatura controlada.

Se utilizó un equipo de análisis de textura TA.XT2i Texture Analyzer (*Stable Microsystems, Surrey, Inglaterra*). La muestra se colocó en una cámara aislada térmicamente recubierta de aluminio, cuya temperatura se puede controlar gracias a dos termopares, uno en contacto con la muestra y otro en el interior de dicha cámara (Figura II.19). La medida de la pegajosidad se realizó a diferentes temperaturas entre 35 y 200°C, determinándose la temperatura de medida mediante el termopar colocado en contacto con la muestra.

Para la medida de la pegajosidad se utilizó un vástago cilíndrico de acero inoxidable de 3 mm de diámetro (con superficie de contacto lisa) – Figura II.19 -, siendo las condiciones experimentales del ensayo las siguientes:

- Velocidad de acercamiento del vástago a la muestra : 0.1 mm/s
- Fuerza aplicada a la muestra: 5 N
- Tiempo de aplicación de la fuerza: 1 s
- Velocidad de separación del vástago de la muestra: 1 mm/s

Las muestras fueron preparadas depositando unos 2 g de adhesivo sobre una placa de acero (7x7x0.01 cm), la cual se calentó a 180°C, dejándose enfriar posteriormente sobre una superficie lisa para conseguir un espesor de película homogéneo.



Figura II.19. Equipo Texture Analyzer TA.XT2i (izquierda) y vástago usado para medir la pegajosidad (derecha).

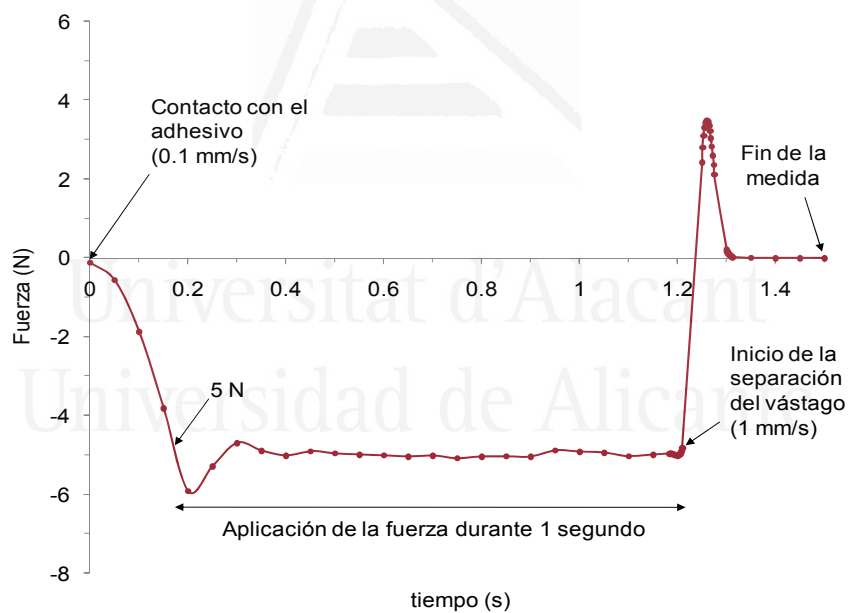


Figura II.20. Curva típica de una medida de pegajosidad de un adhesivo termofusible.

En la Figura II.20 se muestra una curva de medida de pegajosidad para uno de los adhesivos termofusibles usados en este trabajo. El máximo de la curva de fuerza frente al tiempo a una temperatura dada se toma como la pegajosidad a esa temperatura. Representando la pegajosidad en función de la temperatura se obtiene un máximo al que se ha denominado máximo de pegajosidad. Sin embargo, a partir de las curvas de fuerza

en función del tiempo se puede obtener información adicional [57, 58], cinco parámetros principalmente (Figura II.21):

- Trabajo de adhesión = $A_T = A_1 + A_2$
- Grado de cohesión = $[(A_T - A_2) / A_2] \times 100$.
- Máximo de la curva = pegajosidad a esa temperatura.
- Pendiente inicial de la curva: relacionada con la adhesión inicial.
- Distancia hasta la separación del vástago de la muestra: relacionada con la formación de hilos.

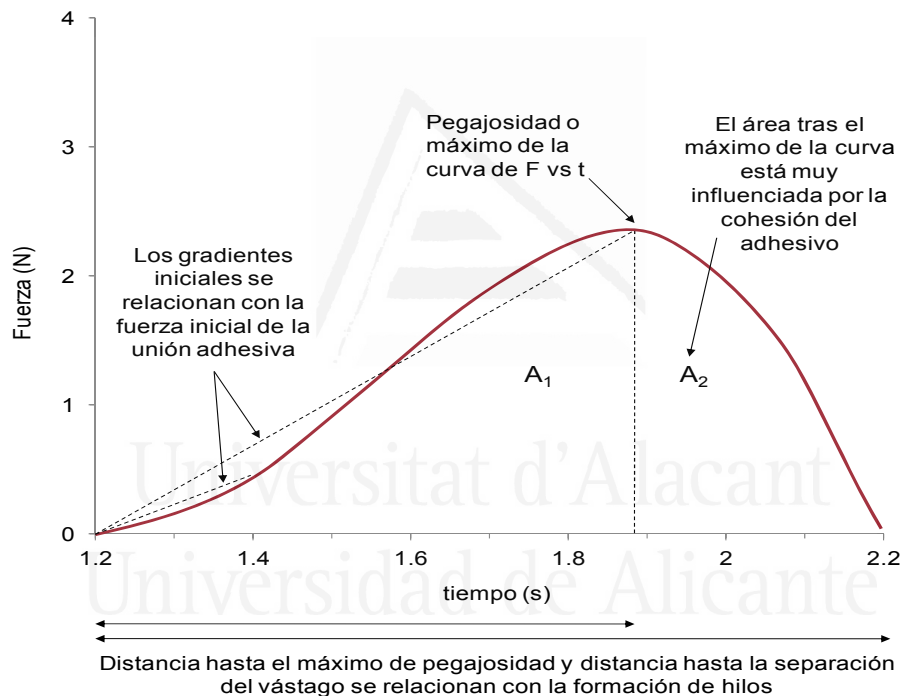


Figura II.21. Parámetros que se pueden obtener de las curvas de pegajosidad de cintas, adhesivos y sellantes [58].

II.3.5. Adhesión

La adhesión de los adhesivos termofusibles se determinó mediante ensayos de pelado en T y de cizalla simple.

II.3.5.1. Ensayos de pelado en T

Las propiedades adhesivas bajo esfuerzos de pelado en T fueron evaluadas en uniones adhesivas canvas-adhesivo-canvas y film de polipropileno-adhesivo-film de polipropileno.

El canvas es un tipo de lienzo utilizado en pintura y posee un lado pintado y otro sin pintar (Figura II.22 izquierda). Se seleccionó por tratarse de un material poroso con textura similar a la de muchos cartones y cantos de libros que se suelen pegar con adhesivos termofusibles. Para realizar las uniones adhesivas con canvas se utilizaron probetas de dimensiones de 30x150 mm y no se realizó ningún tratamiento superficial, usándose el lado sin pintar del canvas.

El film de polipropileno también presenta dos lados de diferente textura, uno rugoso y otro liso (Figura II.22 centro) y se seleccionó por ser un material apolar habitual en la unión de cajas de envase alimentario. Para realizar las uniones adhesivas con film de polipropileno, se utilizó el lado rugoso y probetas de dimensiones 15x80 mm que fueron sometidas a un tratamiento superficial con antorcha de plasma (Figura II.22 derecha) empleando una velocidad de tratamiento de 1 m/min y una distancia entre la boquilla del plasma y la muestra de 5 mm. Inmediatamente después del tratamiento se aplicó el adhesivo y se realizaron las uniones adhesivas.



Figura II.22. Probetas de canvas (izquierda), probetas de film de polipropileno (centro) y equipo de tratamiento con antorcha de plasma (derecha).

El adhesivo se aplicó con una espátula a 180°C (la temperatura se controló mediante un dispositivo Brookfield Thermosel) sobre una de las dos probetas a unir y a continuación se sometió a una presión de 0.88 MPa, para las uniones con canvas, y de 0.29 MPa, para las uniones con film de polipropileno, durante 10 segundos; la presión se aplicó mediante una prensa hidráulica.

Los ensayos de pelado en T se efectuaron 1 hora después de realizar las uniones adhesivas, empleándose una máquina universal de ensayos Instron 4411 (*Instron Ltd., Buckinghamshire, Inglaterra*) a una velocidad de pelado de 10 mm/min. . Los valores obtenidos son la media aritmética de 5 réplicas y el tipo de fallo de las uniones adhesivas se determinó visualmente.

II.3.5.2. Ensayos de cizalla

Para evaluar las propiedades de adhesión bajos esfuerzos de cizalla de los adhesivos termofusibles se realizaron ensayos de cizalla simple. Para ello se prepararon uniones adhesivas aluminio flexible-adhesivo-aluminio flexible empleando probetas de dimensiones 30x150x1 mm.

Antes de realizar las uniones adhesivas se preparó la superficie de las probetas de aluminio mediante un tratamiento de abrasión mecánica consistente en un lijado de la superficie con estropajo de fibra verde (*Scotch Brite*[®]) para aumentar la rugosidad superficial, seguido de limpieza con isopropanol para eliminar restos sólidos del tratamiento, dejando evaporar el disolvente durante 30 minutos.

Una vez realizado el tratamiento superficial, se aplicó una gota de adhesivo a 180°C en una de las probetas a unir y a continuación se colocó la otra encima aplicando un peso de 2 Kg (equivalente a una presión de 65.3 KPa) durante 10 segundos. La temperatura de aplicación del adhesivo se controló mediante un dispositivo Brookfield Thermosel. Las uniones se dejaron enfriar durante 1 hora a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo se realizaron los ensayos de cizalla en una máquina universal de ensayos Instron 8516 (*Instron Ltd., Buckinghamshire, Inglaterra*), a una velocidad de separación de las mordazas de 10 mm/min. Los valores obtenidos son la media aritmética de 5 réplicas y el tipo de fallo de las superficies separadas se determinó visualmente.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO III

Resultados experimentales y discusión

III.1. INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DE LA CERA EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES EN BASE EBA

III.1.1. ANTECEDENTES

Las ceras se añaden a los adhesivos termofusibles para reducir su apelmazamiento durante el almacenamiento y para reducir la viscosidad en estado fundido. Afectan la compatibilidad polímero-resina, el punto de fusión y punto de reblandecimiento, el tiempo abierto y la dureza del adhesivo, además de que pueden disminuir su adhesión. Si bien existen numerosos estudios sobre la influencia de la naturaleza y cantidad de cera en formulaciones de adhesivos termofusibles basadas en copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), no se ha encontrado en la literatura evidencia de ningún estudio sobre la influencia de la adición de cera en las propiedades viscoelásticas y en la compatibilidad de adhesivos termofusibles basados en copolímeros de etileno y acrilato de butilo (EBA).

Sí existen, en cambio, numerosas patentes en las que se muestra que la adición de ceras de diferente naturaleza imparte propiedades específicas a las formulaciones de adhesivos termofusibles en base EBA. En 1971 Flanagan y colaboradores [3] describen en una patente un adhesivo termofusible compuesto de un copolímero EBA, una resina, una cera parafínica y una cera de polietileno el cual presenta una buena flexibilidad para su utilización en el encuadernado de libros de tapa dura. Por otro lado, en la patente de Brady y colaboradores [5] se describe un adhesivo termofusible compuesto de

copolímero EBA, resina terpeno-fenólica y una cera sintética de elevado punto de fusión, adecuado para el embalaje automatizado a alta velocidad de cajas de cartón. Este adhesivo, además, mostraba una buena adhesión a papel de estraza en un amplio intervalo de temperaturas (-18°C a 70°C), excelente estabilidad térmica y una viscosidad que se mantenía constante tras largos periodos de calentamiento (72 horas a 175°C), mientras que formulaciones homologas con un copolímero EVA producían adhesivos de baja fluidez y con menor estabilidad frente a la temperatura. Por otra parte, Stauffer y colaboradores [4] mezclaron un copolímero EBA con bajo índice de fluidez, una resina de hidrocarburo alifática o cicloalifática hidrogenada y una cera sintética de elevado punto de fusión para obtener adhesivos termofusibles de baja densidad que podían reciclarse. Liedermoooy y colaboradores [6] demostraron que usando un copolímero EBA de índice de fluidez de al menos 600 g/10 min, una resina terpeno-fenólica y una cera Fisher-Tropsch de bajo punto de fusión, se obtenía un adhesivo termofusible aplicable a relativamente bajas temperaturas y con un buen balance de propiedades a bajas y altas temperaturas. En una patente posterior [9], estos mismos autores afirman que utilizando un copolímero EBA de índice de fluidez de al menos 850 g/10 min, una resina de colofonia y una cera microcristalina o parafínica, se obtenía un adhesivo que, además de poder ser aplicado a relativamente bajas temperaturas, presentaba una mayor resistencia a bajas temperaturas y una buena adhesión a sustratos difíciles de unir como las poliolefinas.

Los pocos estudios encontrados en la literatura que analizan el efecto de la adición de una cera a un adhesivo termofusible en base copolímero EBA proporcionan conclusiones poco claras. Wielinski y colaboradores [1] estudiaron la compatibilidad de mezclas binarias EBA-cera mediante la medida de su punto de nube usando tres copolímeros EBA de igual contenido en peso de comonomero (35%) pero diferente índice de fluidez (40, 110 y 400 g/10 min) y tres ceras de diferente naturaleza química (parafínica, microcristalina y Fisher-Tropsch), encontrando que la compatibilidad no dependía del índice de fluidez del copolímero EBA pero si de la naturaleza de la cera, obteniéndose una mejor compatibilidad con la cera parafínica, seguida por la microcristalina y por último por la Fisher-Tropsch. Simons y colaboradores [12] analizaron la compatibilidad de mezclas binarias y ternarias de mezclas de copolímeros EBA y EVA, resinas de diferente naturaleza química y una cera parafínica mediante medidas del punto de nube concluyendo que con las resinas incompatibles, la compatibilidad de las mezclas ternarias dependía tanto de la cera como de la naturaleza de la resina, mientras que cuando la resina era relativamente compatible, la cera determinaba la compatibilidad del adhesivo. La influencia de la adición de una cera a un adhesivo termofusible en base

copolímero EBA fue también analizada por Honiball y colaboradores [10] quienes establecieron que la estructura de la cera, su peso molecular, su distribución de pesos moleculares y su cristalinidad jugaban un papel determinante en las propiedades adhesivas (sobre todo en el *set time* o tiempo de solidificación) y en las propiedades a altas temperaturas, debido a que afectaban a la compatibilidad del adhesivo.

Los estudios indicados en el párrafo anterior se centran en la determinación de la compatibilidad del copolímero EBA con las ceras, pero escasamente analizan las propiedades reológicas ni las adhesivas, especialmente cuando se utilizan ceras de diferente naturaleza o en diferentes proporciones. Por ello, uno de los objetivos de este capítulo es estudiar la influencia de la adición de una cera microcristalina, una cera Fisher-Tropsch y de una mezcla de ambas a una mezcla binaria copolímero EBA-resina de colofonia de éster de pentaeritritol en sus propiedades reológicas, térmicas, de compatibilidad y adhesivas. Adicionalmente, se ha estudiado la influencia de la adición de distintas cantidades de las ceras en las propiedades de los adhesivos termofusibles en base copolímero EBA.

III.1.2. FORMULACIONES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES

Para estudiar la influencia de la naturaleza de la cera en las propiedades de los adhesivos termofusibles de copolímero EBA, se prepararon adhesivos termofusibles mezclando 39.80% en peso de copolímero EBA, 39.80% en peso de resina, 19.90% en peso de cera y 0.50% en peso de antioxidante. Se compararon las formulaciones adhesivas con cera microcristalina (MC), cera Fisher-Tropsch (FT) y una mezcla de 12.14% en peso de cera Fischer-Tropsch y 7.76% en peso de cera microcristalina (FT+MC). Se utilizó un copolímero de etileno y acrilato de butilo (EBA) con un contenido en comonomero del 27% en peso y una resina de colofonia de éster de pentaeritritol (RE).

Para estudiar la influencia de la cantidad de cera en la formulación de los adhesivos termofusibles de copolímero EBA, se varió la proporción polímero-resina-cera de 39.80/39.80/19.90 a 33/33/33, utilizando una mezcla de 12.14% en peso de cera Fischer-Tropsch y 7.76% en peso de cera microcristalina.

En la Tabla III.1.1 se describe la nomenclatura y composición de las formulaciones adhesivas.

Tabla III.1.1. Nomenclatura y formulación de los adhesivos termofusibles.

Adhesivo	Componente (% en peso)				
	EBA	Resina	FT	MC	Antiox.
BF	39.8	39.8	19.9	-	0.5
BM	39.8	39.8	-	19.9	0.5
BFM	39.8	39.8	12.1	7.8	0.5
BFM33	33.0	33.0	20.0	13.0	1.0

III.1.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1.3.1. Naturaleza de la cera y de la mezcla de ceras en adhesivos termofusibles en base EBA

Una formulación típica de un adhesivo termofusible incluye un polímero, una resina y una cera. Las ceras microcristalinas se utilizan en la formulación de adhesivos termofusibles en base copolímero EVA, pero carecen del tiempo de solidificación corto que se precisa para algunas aplicaciones en embalaje a alta velocidad. También se suelen utilizar ceras parafínicas, aunque estas afectan adversamente a las propiedades a altas temperaturas de los adhesivos termofusibles en base a poliolefinas, además de que proporcionan tiempos de solidificación largos. Sin embargo, la adición de ceras sintéticas, como las ceras de polietileno o las ceras Fisher-Tropsch, proporcionan tiempos de solidificación cortos y buenas propiedades a altas temperaturas aunque son poco elásticas y se vuelven frágiles a bajas temperaturas [10]. Dado que la incidencia de la naturaleza de la cera en las propiedades de adhesivos termofusibles de copolímeros EBA se ha estudiado escasamente en la literatura existente, en este apartado se analiza la adición de una cera microcristalina, una cera Fisher-Tropsch ó una mezcla de ambas a una mezcla binaria copolímero EBA-resina de éster de pentaeritritol.

La caracterización reológica de los adhesivos se llevó a cabo mediante medidas de viscosidad Brookfield y reología plato-plato.

Los polímeros empleados en la formulación de adhesivos termofusibles suelen tener un elevado peso molecular, por lo que es necesario adicionar resinas y ceras para disminuir su viscosidad [43]. Estas reducen la densidad de enmarañamiento del polímero y por tanto la viscosidad. La adición de la cera además disminuye la viscosidad del polímero al actuar como lubricante reduciendo la fricción interna entre las cadenas del polímero [59].

Si bien en la mayoría de los sistemas poliméricos el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, las ramificaciones y el entrecruzamiento afectan la viscosidad [60], algunos estudios [61,62] señalan que las variables más importantes que determinan la viscosidad de un adhesivo termofusible son la cantidad de polímero, la cantidad de cera y el índice de fluidez del polímero.

En la Figura III.1.1.a se muestra la variación de la viscosidad Brookfield con la velocidad de cizalla medida a 160°C para los adhesivos en base EBA que contienen ceras de distinta naturaleza química. El adhesivo con cera microcristalina (BM) es el que mayor viscosidad muestra, seguido por el adhesivo con cera Fisher-Tropsch (BF). Esto se debe a que la cera FT posee una estructura lineal, una distribución de pesos moleculares estrecha y un menor peso molecular que la cera MC (la cual es altamente ramificada). En ambos casos se observa pseudoplasticidad a bajas velocidades de cizalla, sobre todo para el adhesivo BM, indicando la presencia de interacciones entre los componentes del adhesivo que son eliminadas al aumentar la velocidad de cizalla. Cuando se utiliza una mezcla de ceras microcristalina y Fischer-Tropsch (adhesivo BFM), la viscosidad es menor que cuando se utilizan las ceras individuales y la pseudoplasticidad es mucho menos significativa, lo que indica un cambio en la miscibilidad de los componentes del adhesivo termofusible.

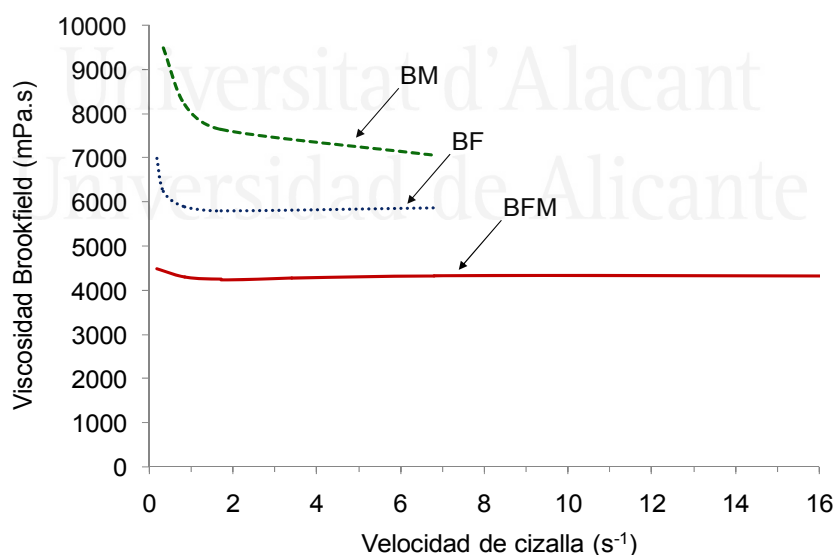


Figura III.1.1.a. Variación de la viscosidad Brookfield con la velocidad de cizalla a 160°C para los adhesivos EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza.

Como se observa en la Figura III.1.1.b, al aumentar la temperatura a 180°C la viscosidad de los tres adhesivos disminuye notablemente mostrando valores similares, lo

cual indica que la inmiscibilidad entre los componentes de las mezclas adhesivas con un solo tipo de cera disminuye al aumentar la temperatura. La pseudoplasticidad de los adhesivos con un solo tipo de cera desaparece debido a la pérdida de las interacciones causantes de la misma al elevar la temperatura. Cuando se utiliza la mezcla de ceras, en cambio, la pseudoplasticidad del adhesivo aumenta al aumentar la temperatura. Esto puede significar un aumento de las interacciones entre sus componentes fruto de un aumento de la compatibilidad de los mismos.

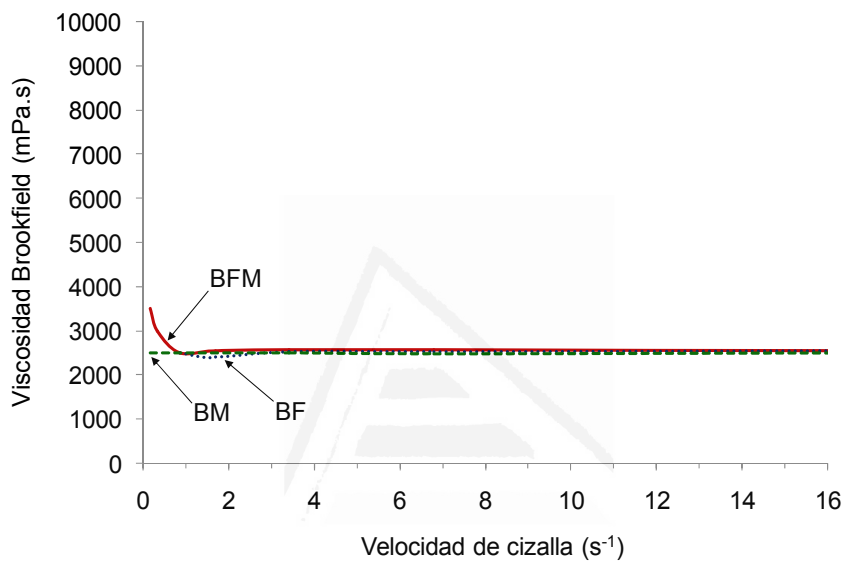


Figura III.1.1.b. Variación de la viscosidad Brookfield con la velocidad de cizalla a 180°C para los adhesivos EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza.

La utilización de una mezcla de ceras en lugar de una única cera, produce una menor variación de la viscosidad con la temperatura. Esto puede ser ventajoso en términos de la aplicación del adhesivo ya que una mayor variación de la viscosidad con la temperatura, implica una mayor contracción del adhesivo al enfriarse lo cual puede generar mayores tensiones en la interfase adhesivo-sustrato y carencia de adhesivo en los bordes de la unión adhesiva [45].

Los experimentos de reología plato-plato mostraron diferencias significativas en la variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') en función de la temperatura en los adhesivos EBA al variar la naturaleza de la cera. Como se observa en la Figura III.1.2.a, ambos módulos decrecen al aumentar la temperatura y se observa un cruce entre los mismos, pero tanto el punto de cruce de módulos (G_c) como la temperatura a la que se produce (T_c) varían al variar la naturaleza de la cera (Tabla III.1.2). El punto de cruce de los módulos elástico y viscoso se relaciona con el tiempo abierto del adhesivo termofusible [60], por lo que la cera microcristalina proporciona al adhesivo EBA un

tiempo abierto mayor que la cera Fisher-Tropsch. El adhesivo con mezcla de ceras, al poseer un mayor porcentaje de cera Fisher-Tropsch, posee un tiempo abierto ligeramente mayor que el del adhesivo BF. Esto está de acuerdo con la bibliografía que muestra que el tiempo abierto de los adhesivos termofusibles es más corto cuando se emplean materiales de mayor punto de fusión [62], en nuestro caso, la cera FT.

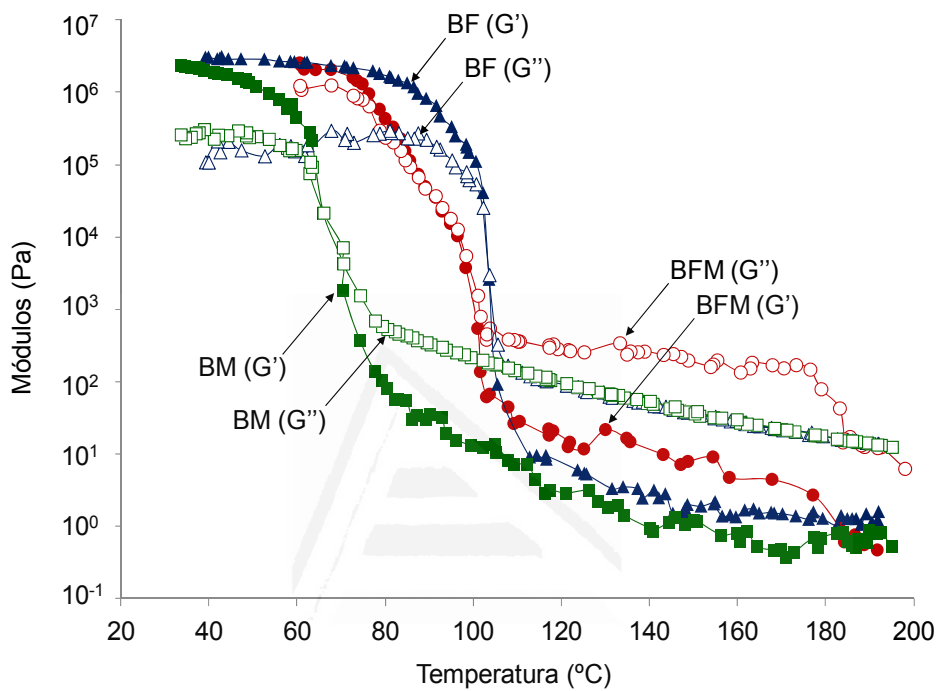


Figura III.1.2.a. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función de la temperatura para los adhesivos EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza.

Tabla III.1.2. Resultados de la reología plato-plato de los adhesivos EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza.

Adhesivo	T_c (°C)	G_c (kPa)	ΔT_c (°C)	$\Delta G'_c$ (Pa)
BF	104	3	36	1990
BM	66	22	31	1542
BFM	91	37	40	2060

La región en la que se produce el cruce de los módulos elástico y viscoso ($\Delta G'_c$) determina el tiempo de solidificación del adhesivo, siendo preferible un gran incremento de módulos en un intervalo relativamente corto de temperaturas de modo que las propiedades finales del adhesivo se alcancen rápidamente y el módulo final sea lo suficientemente alto como para soportar las tensiones que sufren las uniones adhesivas. En este sentido, se produce un mayor incremento de módulos en un intervalo de

temperaturas relativamente corto con la utilización de una mezcla de ceras que con la utilización de una cera Fisher-Tropsch o una cera microcristalina.

Por otro lado, en concordancia con lo obtenido en la medida de la viscosidad Brookfield, el módulo viscoso es mayor, luego la viscosidad es menor, para el adhesivo BFM que para los adhesivos con un solo tipo de cera.

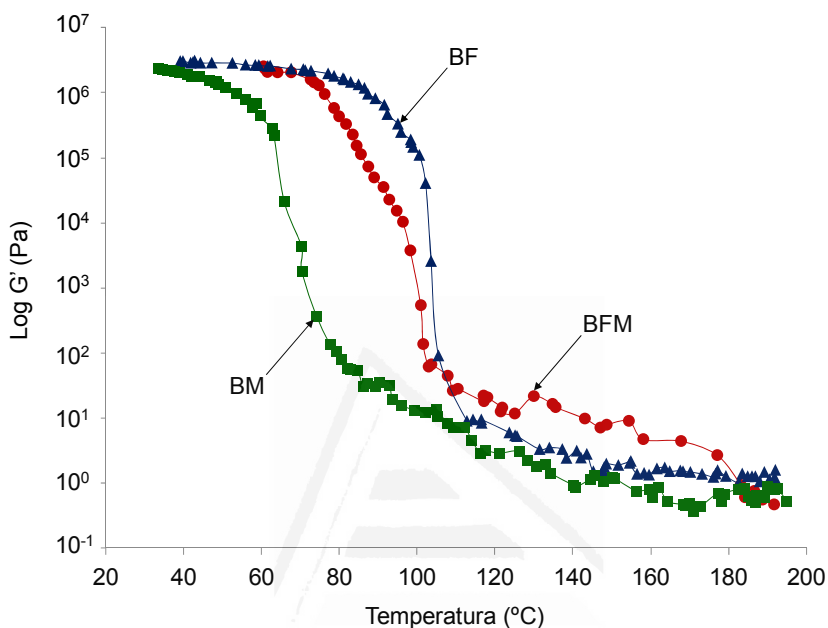


Figura III.1.2.b. Variación del módulo elástico (G') en función de la temperatura para los adhesivos en base EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza.

Si se compara la variación del módulo elástico en función de la temperatura para los tres adhesivos (Figura III.1.2.b), se produce un incremento del módulo elástico al disminuir la temperatura debido al paso de comportamiento esencialmente viscoso a elástico en los adhesivos. Una vez que la mezcla está totalmente solidificada, el módulo elástico es alto (10^6 Pa aproximadamente) y se mantiene casi constante conforme se disminuye la temperatura hasta temperatura ambiente. El salto de módulos es más marcado (se produce en un intervalo de temperaturas más corto) y se da a temperaturas más altas en los adhesivos BFM y BF, para los que el módulo final se alcanza antes que para el adhesivo BM.

La pegajosidad de los adhesivos termofusibles en base EBA también se afecta por la naturaleza de la cera, como se observa en la Figura III.1.3. La pegajosidad máxima (máximo en la curva de pegajosidad en función de la temperatura) es mayor en el adhesivo con cera microcristalina, aunque aparece a menor temperatura que para los otros adhesivos. El adhesivo BM muestra además una pegajosidad considerable (≥ 200

KPa) se mantiene en un intervalo de temperaturas relativamente corto. Cuando se utiliza, en cambio, la cera Fisher-Tropsch, la pegajosidad máxima es baja y se produce a altas temperaturas, mientras que con la mezcla de ceras (adhesivo BFM) se obtiene una pegajosidad máxima elevada y un intervalo de temperaturas con pegajosidad considerable mayor (Tabla III.1.3).

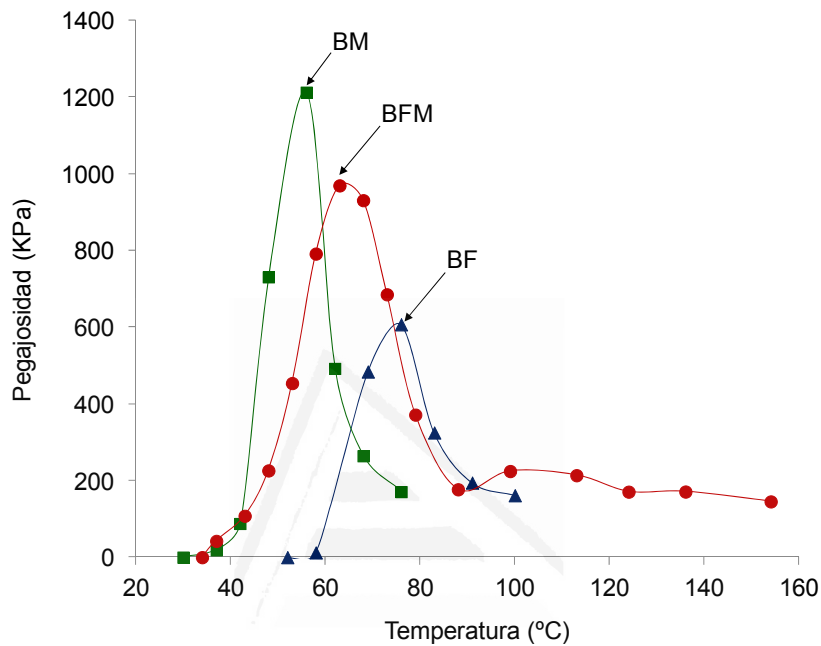


Figura III.1.3. Variación de la pegajosidad con la temperatura para los adhesivos en base EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza.

Tabla III.1.3. Valores de pegajosidad y de temperatura de máxima pegajosidad de los adhesivos en base EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza.

Adhesivo	Pegajosidad máxima	T _{peg. máx.} (°C)
BF	607	76
BM	1212	56
BFM	969	63

Debido a que el punto de reblandecimiento de los adhesivos termofusibles se encuentra cerca del punto de fusión de la cera, incluso pequeñas cantidades de la misma pueden ser suficientes para aumentar el punto de reblandecimiento de los adhesivos termofusibles, aunque pueden ejercer una influencia negativa en las propiedades de adhesión y en las propiedades mecánicas del adhesivo. Por otra parte, los puntos de reblandecimiento y las prestaciones a altas temperaturas también dependen del grado de cristalinidad de las ceras y de la temperatura a la que cristalizan [62]. Como se indicó en el Capítulo II de este trabajo, la cera Fisher-Tropsch presenta una temperatura de

cristalización mayor y una entalpía de cristalización mayor que la cera microcristalina. Por tanto, la mayor cristalinidad de la cera FT, cuyo contenido en material amorfo es menor que en la cera microcristalina, provoca un mayor punto de reblandecimiento en el adhesivo BF seguido por el adhesivo BFM (Tabla III.1.4).

Algunos estudios [62] apuntan que, si bien existe un aumento gradual de la viscosidad de un adhesivo termofusible conforme se aumenta el peso molecular de la cera, no tiene porque suceder lo mismo con el aumento del punto de fusión de la cera ó la temperatura de reblandecimiento del adhesivo. En los adhesivos de este capítulo se cumple que la cera de mayor punto de fusión (cera FT) es la que menor viscosidad y mayor temperatura de reblandecimiento aporta a los adhesivos termofusibles.

Tabla III.1.4. Valores del punto de reblandecimiento de las materias primas y de los adhesivos en base EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza.

Materias primas/Adhesivos	Pto. Reblandecimiento (°C)
EBA	133
Resin	112
FT	113
MC	85
BF	115
BM	86
BFM	108

Las ceras sintéticas, como la cera Fisher-Tropsch, poseen por lo general un elevado punto de fusión y un elevado peso molecular por lo que mejoran la resistencia al calor de las formulaciones adhesivas. Sin embargo, el elevado peso molecular puede dar lugar a cierta incompatibilidad con los demás componentes del adhesivo por lo que a menudo, para conseguir las propiedades óptimas, se suelen adicionar mezclas de ceras derivadas del petróleo como las ceras parafínicas o microcristalinas [62]. Esto se ha corroborado en este trabajo mediante estudios de compatibilidad.

La compatibilidad de los adhesivos termofusibles en base EBA se estudió mediante medidas del punto de nube y análisis dinámico-térmico-mecánico (DMTA).

En la Tabla III.1.5 se incluyen los puntos de nube de las materias primas, de las mezclas binarias EBA/cera Fisher-Tropsch (EBA/F), EBA/cera microcristalina (EBA/M) y EBA/resina (EBA/resina), así como los de los correspondientes adhesivos termofusibles. El principio del método consiste en la transición de una mezcla compatible (transparente) a una mezcla incompatible (opaca) al ir bajando la temperatura. La temperatura a la cual se pierde la transparencia de la mezcla se denomina punto de nube. Una disminución del punto de nube de una mezcla con respecto a los de las materias primas que la forman

indica compatibilidad entre los componentes de la mezcla. En el caso de las resinas, estas no presentan punto de nube debido a que pasan directamente de ser líquidos viscosos a sólidos claros (incluso traslúcidos) y frágiles cuando se enfrían [10]. Tampoco se pudo medir el punto de nube de la mezcla binaria EBA/resina de éster de pentaeritritol (EBA/resina) por presentar un aspecto demasiado brillante.

Tabla III.1.5. Valores del punto de nube de las materias primas y de los adhesivos en base EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza.

Materias primas/Adhesivos	Punto de nube (°C)
EBA	65
Resina	-
FT	96
MC	79
EBA/F	100
EBA/M	74
EBA/FM	97
EBA/resina	-
BF	94
BM	75
BFM	89

La mezcla binaria EBA/F muestra un punto de nube mayor que el de sus componentes, por lo que es claramente incompatible. La mezcla binaria EBA/M, en cambio, muestra un punto de nube menor que el de la cera sola, por lo que es compatible. Cuando se utiliza la mezcla de ceras (binaria EBA/FM), el punto de nube de la mezcla es parecido al de la cera FT, por lo que la incompatibilidad de la mezcla EBA/cera Fisher-Tropsch disminuye al añadir un pequeño porcentaje de cera microcristalina. Una tendencia similar se observa en las mezclas ternarias EBA/resina/cera. Por un lado, la resina de éster de pentaeritritol parece tener un efecto compatibilizante puesto que su incorporación a la mezcla EBA/F disminuye el punto de nube del adhesivo BF. Lo mismo sucede al incorporar resina a la mezcla binaria EBA/FM (adhesivo BFM). Por otra parte, la cera microcristalina es más compatible con el copolímero EBA que la cera Fisher-Tropsch, y la adición de una mezcla de ceras Fisher-Tropsch y microcristalina proporciona una compatibilidad intermedia.

La compatibilidad también se estudió mediante ensayos dinámico-térmico-mecánicos (DMTA). Esta técnica es lo suficientemente sensible como para detectar transiciones correspondientes a movimientos moleculares locales, como las transiciones β , que son imposibles de detectar con otras técnicas de análisis térmico. Estas transiciones secundarias son debidas a movimientos de grupos laterales, segmentos cortos de

cadena, etc., y su análisis es importante para caracterizar la dinámica de los movimientos moleculares de los polímeros [63]. En este trabajo, el análisis de las curvas de variación de tangente delta frente a la temperatura (Figura III.1.4.a y b) ha permitido mostrar las transiciones α y β . Las transiciones α aparecen a altas temperaturas (T_α) y se deben a los movimientos de las zonas de la cadena principal debidos a que los cristalitas comienzan a fundir. Se asocian a la fase cristalina y en este estudio estaría influenciada por las ceras empleadas en la formulación de los adhesivos. Las transiciones β , en cambio, se asocian a los movimientos de las ramificaciones de la cadena en la fracción amorfa [64, 65]. Si los componentes de una mezcla polimérica son miscibles, se observa una sola relajación estructural. Por el contrario, mezclas inmiscibles muestran separación de fases correspondiente a relajaciones estructurales separadas. Cuanto más cerca se encuentren las relajaciones estructurales de cada fase respecto a la de los componentes puros, menor es la compatibilidad de la mezcla.

En la Figura III.1.4.a se muestra la variación de tangente delta con la temperatura para las mezclas binarias EBA/resina, EBA/cera microcristalina y EBA/cera Fisher-Tropsch. El copolímero EBA es muy compatible con la resina de éster de pentaeritrol, pues sólo se observa una relajación estructural en la mezcla. Sin embargo, la compatibilidad EBA/cera es menor, pues tanto en la mezcla con la cera microcristalina como con la cera Fisher-Tropsch, se observan dos relajaciones estructurales. Dado que la mayor diferencia de temperaturas entre las relajaciones α y β corresponde a la mezcla EBA/F, se puede concluir que la cera Fisher-Tropsch es más incompatible con el copolímero EBA que la cera microcristalina.

En la Tabla III.1.6 se resumen algunos resultados de DMTA obtenido tanto para las mezclas binarias como para los adhesivos en base EBA con ceras de distinta naturaleza, y en la Figura III.1.4.b se muestra la variación de la tangente delta con la temperatura para dichos adhesivos. El adhesivo con cera microcristalina (BM) es el que menor diferencia de temperatura entre relajaciones estructurales presenta, por lo que es el más compatible, seguido del adhesivo con mezcla de ceras (BFM). En el caso del adhesivo BF, los máximos de tangente delta son anchos y están pocos definidos, pero de acuerdo con los resultados de DMTA de las mezclas binarias y de los puntos de nube de todas las formulaciones, es el más incompatible.

Por otro lado, el valor de tangente delta está relacionado con el grado de interacción entre los componentes de una mezcla polimérica, de forma que cuanto menor es la tangente delta, mayor es la interacción entre componentes. Así, un menor valor de tangente delta indica una mayor cohesión pero una menor flexibilidad en la mezcla [60]. Tanto en las mezclas binarias (Figura III.1.4.a) como en los adhesivos (Figura III.1.4.b),

las formulaciones con cera Fisher-Tropsch muestran los menores valores de tangente delta, indicando una elevada cohesión pero una menor flexibilidad que en las otras mezclas binarias y adhesivos.

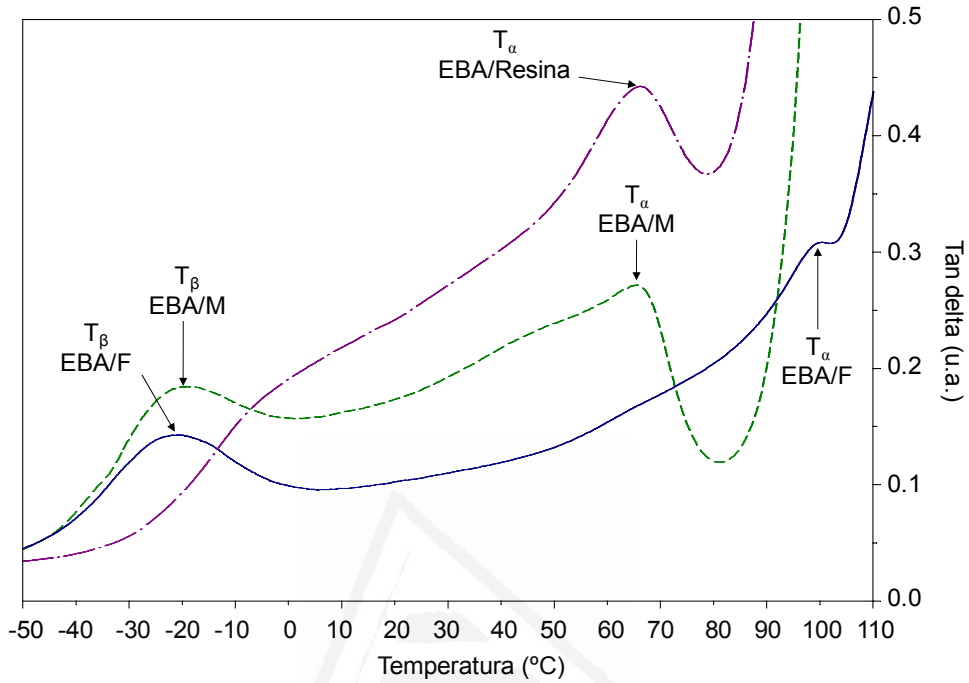


Figura III.1.4.a. Variación de la tangente delta frente a la temperatura para las mezclas binarias de copolímero EBA. Estudios DMTA.

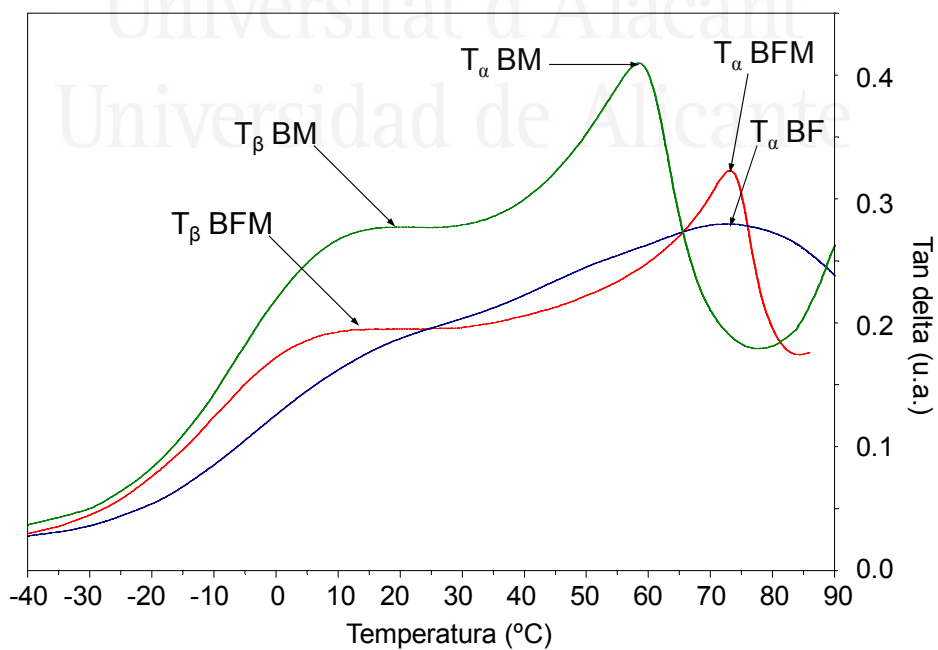


Figura III.1.4.b. Variación de la tangente delta frente a la temperatura para los adhesivos en base EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de diferente naturaleza. Estudios DMTA.

Tabla III.1.6. Algunos resultados de DMTA de las mezclas binarias y de los adhesivos en base EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza.

Mezclas binarias/ternarias	T_{β} (°C)	$\text{Tan } \delta_{\beta}$ (u.a.)	T_{α} (°C)	$\text{Tan } \delta_{\alpha}$ (u.a.)
EBA/MC	-19	0.18	66	0.27
EBA/FT	-23	0.14	99	0.31
EBA/Resin	-	-	66	0.44
BF	-	-	73	0.28
BM	19	0.28	59	0.41
BFM	14	0.19	73	0.32

Las propiedades de adhesión de los adhesivos termofusibles en base EBA conteniendo ceras o mezclas de ceras de distinta naturaleza se evaluaron en uniones a diferentes sustratos.

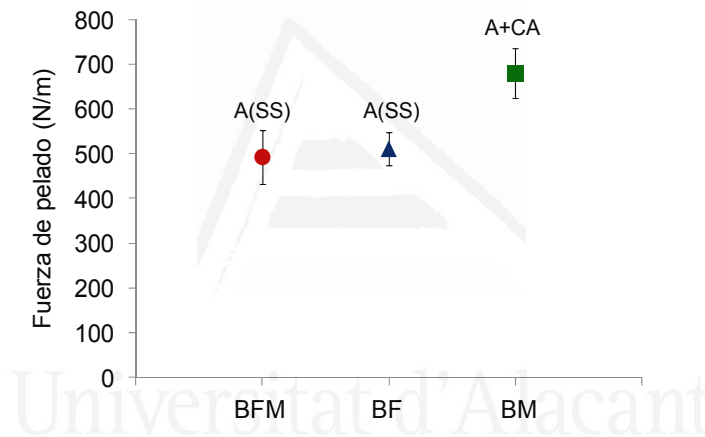


Figura III.1.5. Fuerzas de pelado en T de uniones film de polipropileno-adhesivo-film de polipropileno. Influencia de la naturaleza de la cera y de la mezcla de ceras. Tipos de fallo: A(SS) (adhesión tipo *stick-slip*); A (adhesión); CA (cohesión del adhesivo).

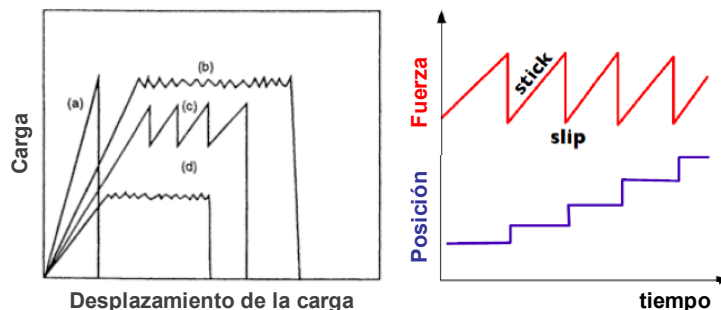


Figura III.1.6. Comportamiento característico del crecimiento de grietas y resistencia a la fractura en uniones con fallo *stick-slip* (izquierda, c), y variación típica de la fuerza y la posición respecto al tiempo para dicho fenómeno (derecha) [66, 67].



Figura III.1.7. Aspecto de una unión film de polipropileno-adhesivo-film de polipropileno que presenta fallo de adhesión de tipo *stick-slip*.

En la Figura III.1.5 se muestran los resultados de los ensayos de pelado en T de uniones film de polipropileno-adhesivo-film de polipropileno. La mayor adhesión se obtiene con la formulación con cera microcristalina, siendo el tipo de fallo mayoritario mixto de adhesión y cohesión del adhesivo. Por otro lado, tanto el adhesivo BF como el adhesivo BFM presentan una adhesión menor y parecida entre ambos. Además, en ambos casos el tipo de fallo observado es tipo “*stick-slip*” (SS). El fallo *stick-slip* supone un crecimiento de las grietas discontinuo durante la realización del ensayo de pelado (Figura III.1.6), lo que se debe a que la grieta no se propaga dentro de la película de adhesivo, sino hacia el exterior de la unión, de modo que a cada fractura le sigue una etapa de deformación del material y una nueva etapa de fractura [66, 67]. En este caso, la fuerza de pelado se calcula mediante la media de los inicios de fractura repetitivos. En la Figura III.1.7 se muestra el aspecto de una unión realizada con film de polipropileno y adhesivo termofusible que presenta un fallo de adhesión tipo *stick-slip* tras realizarse el ensayo de pelado en T.C

Como se ha indicado anteriormente, las ceras Fisher-Tropsch son poco elásticas y se vuelven frágiles a bajas temperaturas [10]. Si se tiene en cuenta que tanto las propiedades a altas temperaturas como la flexibilidad de las ceras se transmiten a los adhesivos [43], la adición de la cera Fisher-Tropsch en la formulación adhesiva en base EBA vuelve al adhesivo más frágil, ocasionando una disminución de la adhesión y la aparición del fallo tipo *stick-slip*.

En la Figura III.1.8 se muestran los resultados de los ensayos de cizalla simple en uniones aluminio-adhesivo-aluminio. Como en el caso de las uniones a film de

polipropileno y de acuerdo con lo hallado en la bibliografía [43], una mejora en la adhesión no tiene que corresponderse con una mejora en la compatibilidad del adhesivo. Sin embargo, en el caso de las uniones a aluminio, sí se cumple esta tendencia. La mayor adhesión se obtiene con el adhesivo con cera microcristalina, seguido por el adhesivo con mezcla de ceras. En ambos casos el tipo de fallo mayoritario es mixto de adhesión y cohesión del adhesivo. El adhesivo con cera Fisher Tropsch (BF), que es el más incompatible, es el que presenta menor adhesión a aluminio, siendo el tipo de fallo mayoritario de adhesión.

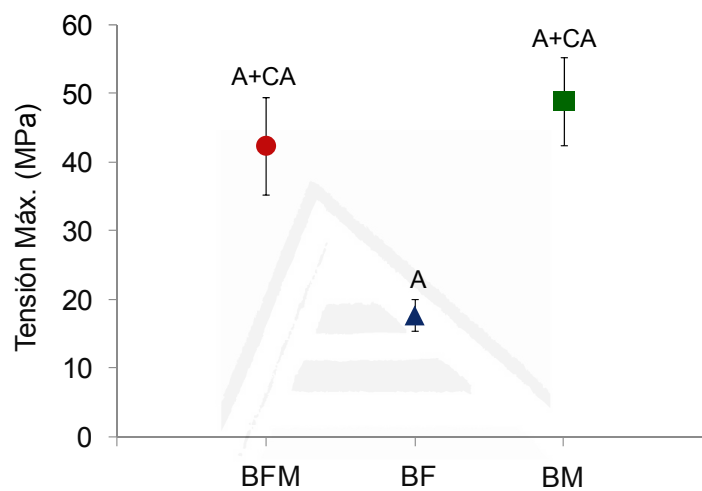


Figura III.1.8. Adhesión a cizalla en uniones aluminio-adhesivo-aluminio. Influencia de la naturaleza de la cera y de la mezcla de ceras. Tipos de fallo: A (adhesión); CA (cohesión del adhesivo).

III.1.3.2. Cantidad de la mezcla de ceras microcristalina y Fischer-Tropsch en adhesivos termofusibles en base EBA

Se ha estudiado la influencia del diferente contenido de la mezcla de ceras Fisher-Tropsch y microcristalina en mezclas binarias EBA/resina de éster de pentaeritritol en las propiedades de las mismas. Para ello, se prepararon dos formulaciones con un contenido en ceras de uso común en la industria consistentes mezclas ternarias polímero/resina/cera en proporciones 40:40:20 (formulación BFM) y 33:33:33 (formulación BFM33). En ambos casos, la proporción entre las ceras Fisher-Tropsch y microcristalina fue del 61% y 39% en peso respectivamente.

En la Figura III.1.9 se muestra la variación de la viscosidad Brookfield medida a 160 y 180°C para los adhesivos BFM y BFM33. Al aumentar en el contenido de ceras se produce una marcada disminución de la viscosidad del adhesivo, tanto a 160°C como a 180°C. Además, a 160°C se produce un incremento de la pseudoplasticidad del adhesivo BFM33 debido a que un aumento del contenido en ceras facilita una mayor dilución de los demás componentes del adhesivo y con ello un aumento de las interacciones entre los mismos.

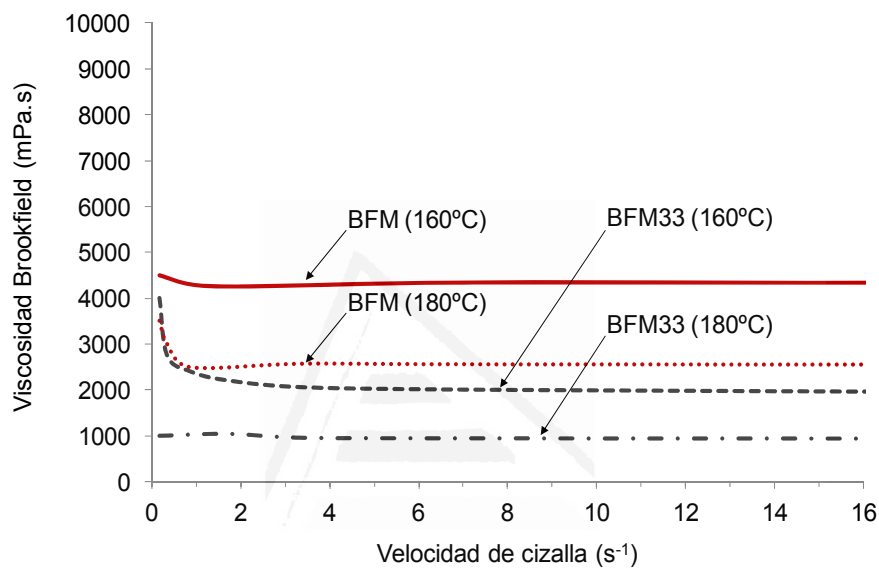


Figura III.1.9. Variación de la viscosidad Brookfield con la velocidad de cizalla a 160°C y 180°C para los adhesivos en base EBA con distinto contenido en mezcla de ceras.

Las propiedades reológicas se estudiaron también mediante reología plato-plato. En la Figura III.1.10 se muestran las curvas de variación del módulo elástico (G') y del módulo viscoso (G'') con la temperatura para los adhesivos BFM y BFM33. El incremento del contenido en ceras produce un incremento en la fracción cristalina del adhesivo, lo que hace que el incremento de módulos sea menor y se produzca en un intervalo de temperaturas mucho más corto (Tabla III.1.7). Por otro lado, si bien la temperatura de cruce de los módulos elástico y viscoso no varía de forma significativa, el módulo en el cruce disminuye al aumentar el contenido de ceras en el adhesivo. Además, las diferencias entre el módulo elástico y el módulo viscoso a bajas temperaturas aumentan al aumentar el contenido en ceras. Esta variación en el comportamiento reológico de los adhesivos al no variar la naturaleza de sus componentes sino su proporción, puede relacionarse con la alteración de la compatibilidad del adhesivo, facilitada por un aumento de la cantidad absoluta de cera Fisher-Tropsch en el mismo, de forma que una

disminución de la compatibilidad origina cambios reológicos más significativos durante la solidificación del adhesivo.

Tabla III.1.7. Resultados de reología plato-plato de los adhesivos en base EBA con distinto contenido en mezcla de ceras.

Adhesivo	T_c (°C)	G_c (KPa)	ΔT_c (°C)	$\Delta G'_c$ (Pa)
BFM33	102	1	25	1540
BFM	91	37	40	2060

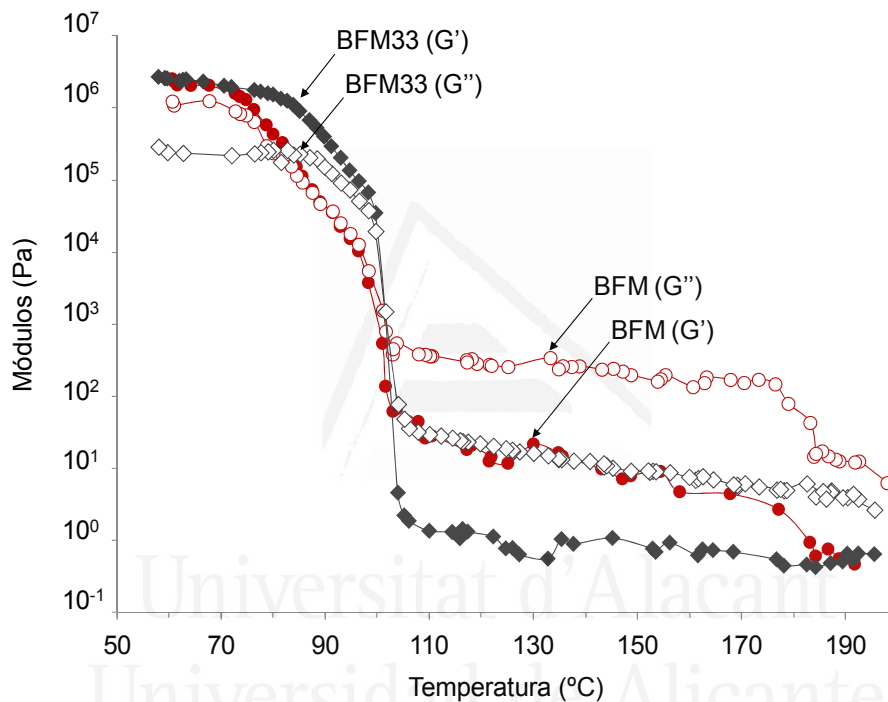


Figura III.1.10. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función de la temperatura para los adhesivos en base EBA con distinto contenido en mezcla de ceras.

En la Figura III.1.11 se muestra la variación de la pegajosidad frente a la temperatura para los adhesivos BFM y BFM33 y en la Tabla III.1.8 se resumen los resultados del ensayo. Se observa una disminución drástica de la pegajosidad del adhesivo al aumentar el contenido en ceras, debido a que las regiones amorfas, normalmente blandas, contribuyen a la pegajosidad y a la flexibilidad del adhesivo [32]. Al aumentar la cantidad de ceras, disminuye la cantidad de resina y de copolímero, por lo que aumenta la proporción de regiones cristalinas frente a las regiones amorfas y por eso la pegajosidad disminuye.

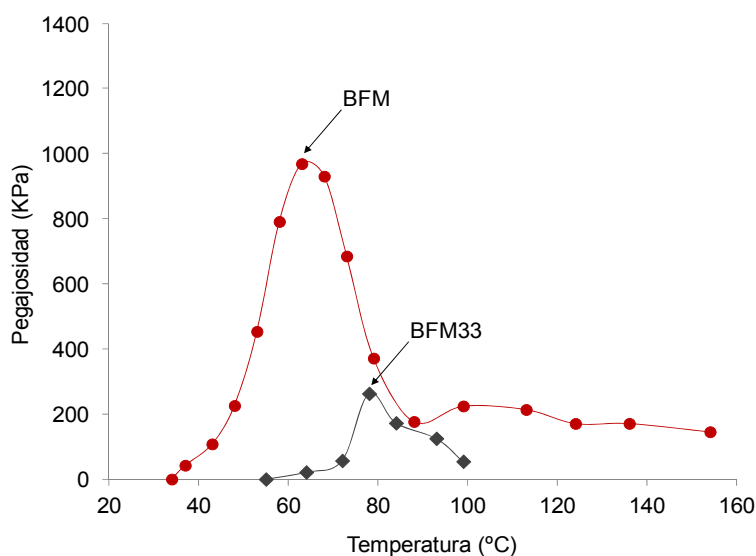


Figura III.1.11. Variación de la pegajosidad con la temperatura para los adhesivos en base EBA con distinto contenido en mezcla de ceras.

Tabla III.1.8. Valores de pegajosidad y de temperatura de máxima pegajosidad de los adhesivos en base EBA con distinto contenido en ceras.

Adhesivo	Pegajosidad máx. (KPa)	T _{peg. máx.} (°C)
BFM33	263	78
BFM	969	63

El aumento de la proporción de cera Fisher-Tropsch, de elevado punto de fusión, gran cristalinidad y baja compatibilidad en las mezclas EBA/cera y EBA/resina/cera, provoca el aumento del punto de reblandecimiento y del punto de nube, como se indica en la Tabla III.1.9. Por tanto, el adhesivo BFM33 es ligeramente menos compatible que el adhesivo BFM.

Tabla III.1.9. Valores del punto de nube y del punto de reblandecimiento de los adhesivos en base EBA con distinto contenido en mezcla de ceras.

Adhesivo	Pto. Reblandecimiento	Punto de nube (°C)
BFM33	111	93
BFM	108	89

La compatibilidad de los adhesivos también se estudio mediante DMTA. En la Figura III.1.12 se muestran las curvas de variación de tangente delta frente a la temperatura para los adhesivos BFM y BFM33 y en la Tabla III.1.10 se resumen los principales resultados. Existe una diferencia de 66°C entre las transiciones α y β para el adhesivo

BFM33 y de 59°C para el adhesivo BFM, por lo que el incremento del contenido de ceras disminuye ligeramente la compatibilidad del adhesivo en base EBA. Además de que los máximos de tangente delta se desplazan a temperaturas algo mayores para el adhesivo BFM33 que para el BFM y la cohesión del adhesivo BFM3 es algo mayor (menor valor de tangente delta).

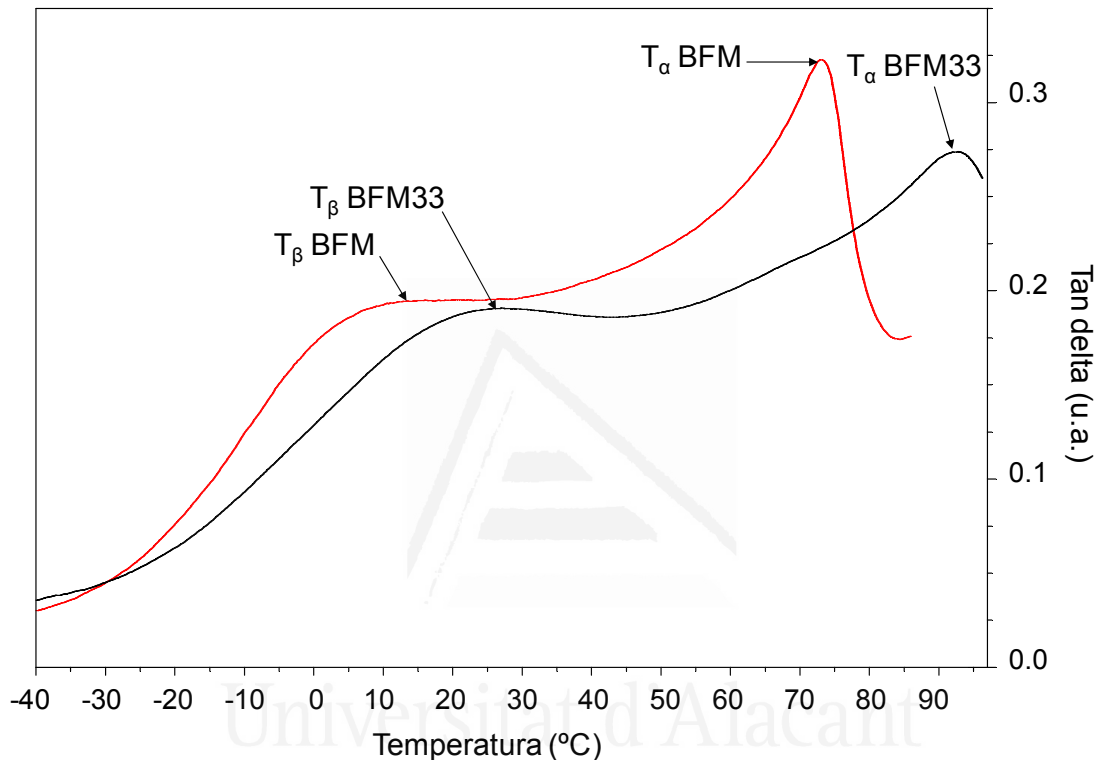


Figura III.1.12. Variación de la tangente delta frente a la temperatura para los adhesivos en base EBA con distinto contenido en mezcla de ceras. Estudios DMTA.

Tabla III.1.10. Algunos resultados de DMTA de los adhesivos en base EBA con distinto contenido en mezcla de ceras.

Adhesivo	T _β (°C)	Tan δ _β (u.a.)	T _α (°C)	Tan δ _α (u.a.)
BFM33	27	0.19	93	0.27
BFM	14	0.19	73	0.32

Algunos estudios [68] proponen la utilización de las temperaturas de cristalización de los componentes puros para explicar las diferencias de compatibilidad entre polímeros con algunas ceras, basándose en la co-cristalización del polímero y la cera. En la Figura III.1.12 se muestra el termograma DSC correspondiente al enfriamiento del copolímero EBA, la cera microcristalina y la cera Fisher-Tropsch. Esta última cristaliza antes que el copolímero EBA, por lo que en el adhesivo a bajas temperaturas, la cera Fisher-Tropsch

crystaliza alrededor del copolímero EBA, actuando como una carga. La cera microcristalina, en cambio, posee una temperatura de cristalización cercana a la del copolímero EBA por lo que el copolímero solidifica a la misma temperatura que la cera. Este proceso de co-cristalización permite que el copolímero EBA refuerce a la cera y favorece una mayor compatibilidad en el sistema, por lo que la cera Fisher-Tropsch es menos compatible con el copolímero EBA que la cera microcristalina.

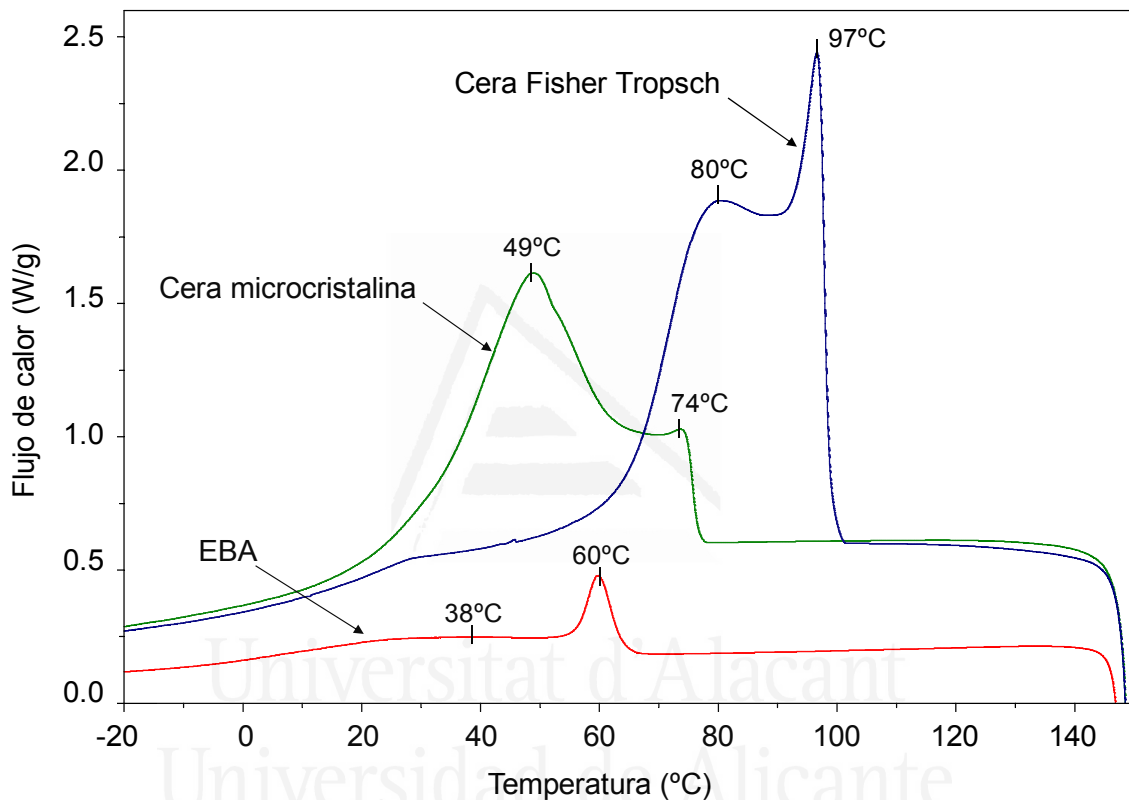


Figura III.1.13. Curva DSC correspondiente al enfriamiento del copolímero EBA, la cera microcristalina y la cera Fisher-Tropsch.

En algunos casos, los componentes de bajo peso molecular de un adhesivo termofusible, como las ceras y las resinas, tienden a migrar a la superficie del mismo al enfriarse. Esto provoca una disminución de la energía superficial y con ella una disminución de la mojabilidad del sustrato por el adhesivo [69]. Así, si bien la viscosidad del adhesivo BFM33 es menor que la del adhesivo BFM, lo que podría proporcionar una mejor mojabilidad de la superficie del sustrato, la adhesión tanto a canvas como a aluminio disminuye drásticamente al incrementar el contenido en ceras (Figuras III.1.14 y III.1.15), debido probablemente a la migración de ceras a la superficie del sustrato.

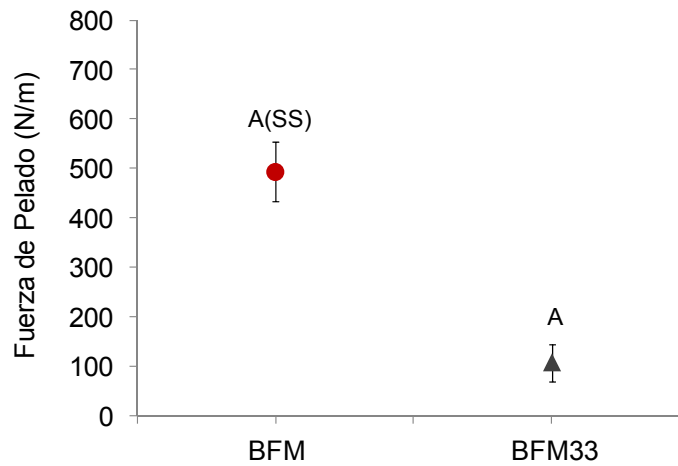


Figura III.1.14. Fuerzas de pelado en T de uniones canvas-adhesivo-canvas. Influencia del contenido en mezcla de ceras.

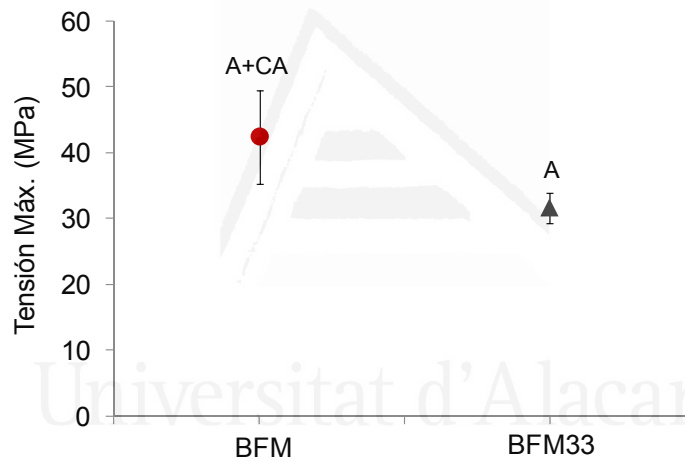


Figura III.1.15. Adhesión a cizalla de uniones aluminio-adhesivo-aluminio. Influencia del contenido en mezcla de ceras.

III.1.4. CONCLUSIONES

En una formulación adhesiva en base copolímero EBA y resina de éster de pentaeritritol, la naturaleza de las ceras añadidas influye en las propiedades reológicas, térmicas, de compatibilidad y adhesivas.

La cera microcristalina, debido a su alto contenido en material amorfo (alta ramificación y porcentaje de iso y cicloalcanos), imparte una mayor viscosidad y pseudoplasticidad a bajas temperaturas (160°C), un mayor tiempo abierto y un mayor máximo de pegajosidad que la cera Fisher-Tropsch. Además, es más compatible con el

copolímero EBA y la resina que la cera Fischer-Tropsch, incrementando la adhesión tanto a sustratos apolares (como el polipropileno) y polares (como el aluminio).

La cera Fisher-Tropsch posee un elevado punto de fusión y alta cristalinidad, debido al alto contenido de alcanos lineales. Cuando se añade a mezclas binarias EBA/resina, aporta pseudoplasticidad a bajas temperaturas, menor viscosidad y menor máximo de pegajosidad que la cera microcristalina. Debido a su alta cristalinidad, posee un elevado punto de fusión y dota al adhesivo de una mayor temperatura de reblandecimiento, una mayor cohesión y una menor flexibilidad. Sin embargo, es menos compatible con el copolímero EBA y la resina que la cera microcristalina y los adhesivos que la contienen muestran una adhesión menor tanto a polipropileno como a aluminio.

La utilización de una mezcla de 61% en peso de cera Fisher-Tropsch y 39% en peso de cera microcristalina, disminuye en mayor medida la viscosidad del adhesivo que al adicionar las ceras por separado y aporta pseudoplasticidad a altas temperaturas. También acorta el tiempo de solidificación del adhesivo, aumenta la pegajosidad en un intervalo amplio de temperaturas, mejora la compatibilidad y proporciona buenos resultados de adhesión.

El aumento del contenido de mezcla de ceras Fisher-Tropsch y microcristalina del 20% en peso al 33% en peso, utilizando la misma proporción de EBA y de resina de éster de pentaeritritol, produce una marcada disminución de la viscosidad, la pegajosidad y la adhesión. Sin embargo, no se modifica el tiempo abierto aunque se acorta el tiempo de solidificación del adhesivo y se incrementa la pseudoplasticidad a bajas temperaturas (160°C). Además, un aumento del contenido de mezcla de ceras disminuye ligeramente la compatibilidad del adhesivo.

Por otro lado, se ha mostrado que la utilización de la técnica de DMTA es útil para estudiar la compatibilidad de adhesivos termofusibles en base EBA, resina y ceras, siendo más precisa que otros métodos de evaluación de la compatibilidad como la medida del punto de nube.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.2. INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DE LA RESINA EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES EN BASE EBA

III.2.1. ANTECEDENTES

En 1989 Wielinski [1] publicó un estudio en el que analizó la compatibilidad de mezclas binarias de dos copolímeros EBA (28 y 35% en peso de acrilato de butilo y 40 g/10 min de índice de fluidez) y resinas de diferente naturaleza mediante la medida del punto de nube, encontrando que los copolímeros EBA eran más compatibles con resinas de hidrocarburo alifáticas y terpeno-fenólicas que los copolímeros EVA de contenido en comonomero similar. Señaló además, que el copolímero EBA era más compatible con una mayor variedad de resinas que el EVA.

En un estudio similar, Simons [12] analizó la compatibilidad de mezclas binarias y ternarias de formulaciones en base EVA y EBA, con cera parafínica y resinas de diferente naturaleza, estableciendo un método práctico para la selección de resinas basado en la medida del punto de nube. Halló que los copolímeros EBA mostraban, en general, mayor tolerancia por las resinas alifáticas que los copolímeros EVA con un contenido en comonomero similar e incluso mayor, y que la compatibilidad del copolímero EBA con las resinas alifáticas aumentaba al aumentar el peso molecular de la resina. Sin embargo, el estudio no incluye análisis reológicos ni de adhesión de dichas formulaciones.

Por otro lado, Vandermaesen y colaboradores [11] estudiaron las propiedades reológicas de adhesivos termofusibles en base EVA ó EBA, cera parafínica y dos resinas de diferente naturaleza, concluyendo que la mezcla ternaria polímero/resina/cera era una mezcla semicristalina a temperatura ambiente, con una fase amorfa EVA-EBA/resina y una fase cristalina PE/cera, de forma que por debajo del punto de fusión, la fase cristalina incrementaba el módulo de la mezcla y las propiedades elásticas estaban controladas por la cantidad de polímero (independientemente de la naturaleza de la resina), pero por encima del punto de fusión una mayor concentración de resina incrementaba las fuerzas de pelado aunque disminuía el intervalo de temperaturas de uso del adhesivo.

Otro estudio [10] mostró que, mientras a temperatura ambiente las resinas compatibles con el copolímero EVA (resina de hidrocarburo aromática modificada y resina de colofonia de éster de glicerol) ó EBA (resina de colofonia de éster de glicerol) daban lugar a adhesivos más blandos que las resinas incompatibles, a temperaturas menores eran las resinas incompatibles las que daban lugar a adhesivos más blandos y flexibles. Así, aunque pueden producirse problemas de separación de fases a elevadas temperaturas en adhesivos con resinas incompatibles, a bajas temperaturas son las resinas incompatibles las que mejoran las propiedades en general.

Se han publicado algunas patentes atribuyendo propiedades específicas a formulaciones adhesivas en base EBA con determinadas resinas y ceras. La primera de ellas [3] data de 1971 y describe una formulación en base EBA con resina de éster de pentaeritritol, cera parafínica y polietileno con excelentes propiedades de deformación permanente, siendo adecuada para su utilización en el encuadernado de libros. Más tarde, en 1987, Brady y Kauffman [5] patentaron una formulación en base EBA, resina terpeno-fenólica y cera sintética a la que atribuyeron un excelente balance entre las propiedades a altas y bajas temperaturas sin sacrificar su procesabilidad.

Hasta donde sabemos, no existen en la literatura estudios sistemáticos sobre la influencia de la naturaleza de la resina en las propiedades de adhesivos termofusibles en base EBA por lo que el objetivo de este capítulo es analizar las propiedades reológicas, térmicas, de pegajosidad, compatibilidad y adhesivas de formulaciones en base EBA (27% en peso de acrilato de butilo y 150 g/10 min de índice de fluidez), mezcla de ceras microcristalina y Fisher-Tropsch y cinco resinas de diferente naturaleza: una resina de colofonia de éster de pentaeritritol y cuatro resinas de hidrocarburo de politerpeno, alifática, aromática y cicloalifática-aromática.

III.2.2. FORMULACIONES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES

Para estudiar la influencia de la naturaleza de la resina, se prepararon y caracterizaron diferentes adhesivos conteniendo 39.8% en peso de EBA, 7.8% en peso de cera microcristalina (MC), 12.1% en peso de cera Fisher-Tropsch (FT), 0.5% en peso de antioxidante y 39.8% en peso de resina. Se usaron diferentes resinas: una resina de colofonia de éster de pentaeritritol (RE), una resina de politerpeno (Tp), una resina de hidrocarburo alifática (Al), una resina de hidrocarburo aromática (Ar) y una resina de hidrocarburo cicloalifática-aromática (CyAr). En la Tabla III.2.1 se resume la composición de las formulaciones de los adhesivos usadas en este capítulo.

Tabla III.2.1. Composición de los adhesivos termofusibles.

Adhesivo	Componente (%en peso)				
	EBA	Resina	FT	MC	Antiox.
EBA-RE	39.8	39.8 (RE)	12.1	7.8	0.5
EBA-Tp	39.8	39.8 (Tp)	12.1	7.8	0.5
EBA-Al	39.8	39.8 (Al)	12.1	7.8	0.5
EBA-Ar	39.8	39.8 (Ar)	12.1	7.8	0.5
EBA-CyAr	39.8	39.8 (CyAr)	12.1	7.8	0.5

III.2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la mayoría de las formulaciones de adhesivos termofusibles la resina es el ingrediente en mayor proporción. Se añade principalmente para reducir la viscosidad del adhesivo, diluir la red de enmarañamiento del polímero (que ablanda el adhesivo) y ajustar la temperatura de transición vítrea (T_g) de la fase amorfa del adhesivo. Mediante la adición de otros ingredientes, también pueden afectar dramáticamente la mojabilidad, pegajosidad, tiempo abierto, velocidad de solidificación y resistencia al calor de los adhesivos termofusibles [2].

La viscosidad de una mezcla polimérica depende de la solubilidad de sus componentes y por ello se afecta por el peso molecular, la distribución de pesos moleculares y el grado de entrecruzamiento de los mismos. Las resinas son materiales amorfos de elevada T_g y bajo peso molecular. Actúan como disolventes sólidos de los demás componentes del adhesivo siendo mayor su poder disolvente cuanto menor es su capacidad para empaquetarse y mayor es el número de interacciones que presentan con los demás ingredientes del adhesivo.

En la Figura III.2.1.a se muestra la variación de la viscosidad Brookfield medida a 160°C en función de la velocidad de cizalla para los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza. Las formulaciones con las resinas menos polares y con mayor capacidad de empaquetamiento (menor contenido en anillos y menor entrecruzamiento), es decir las resinas de politerpeno y aromática, presentan una viscosidad mayor al ser la solubilidad de sus componentes menor. Las formulaciones con resinas más polares y con menor capacidad de empaquetamiento -capaces de formar mayor número de interacciones- como la resina de colofonia (con una elevada proporción de anillos), la resina alifática (que cuenta con estructuras cíclicas además de la fracción de cadenas lineales) y la resina cicloalifática-aromática (que posee propiedades intermedias entre las resinas cicloalifáticas y las aromáticas) presentan una viscosidad menor.

En general, se prefiere una baja viscosidad para los adhesivos termofusibles dado que así se facilita el mojado y la aplicación del mismo sobre la superficie del sustrato. Cuando se utiliza una resina de politerpeno, aromática ó cicloalifática-aromática en las formulaciones en base EBA, se observa pseudoplasticidad. Esto hace que durante la aplicación del adhesivo (altas velocidades de cizalla) la viscosidad sea baja pero una vez la velocidad de cizalla disminuye, se produce un importante incremento de la viscosidad facilitando el proceso de adhesión y disminuyendo el tiempo de solidificación del adhesivo.

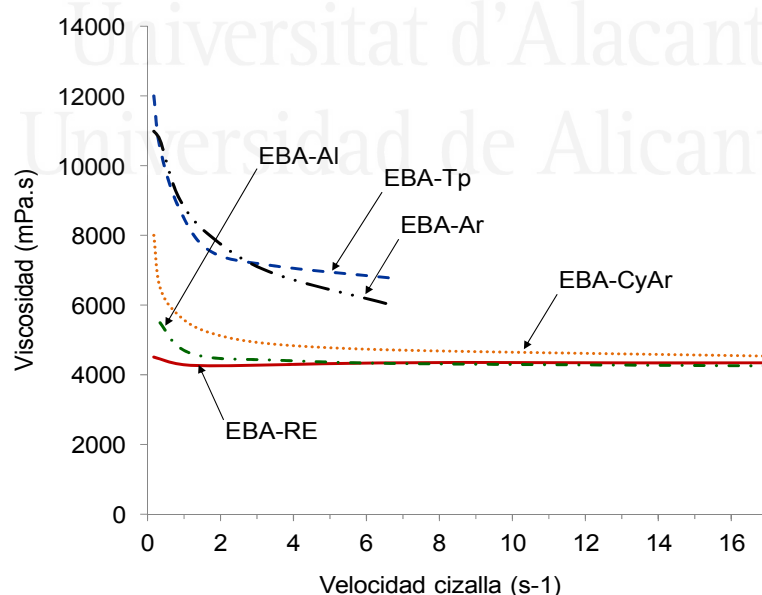


Figura III.2.1.a. Variación de la viscosidad Brookfield con la velocidad de cizalla a 160°C para los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza.

A altas temperaturas (180°C), la viscosidad de todos los adhesivos disminuye y es independiente de la naturaleza de la resina (Figura III.2.1.b), indicando la ruptura de las interacciones entre los componentes del adhesivo.

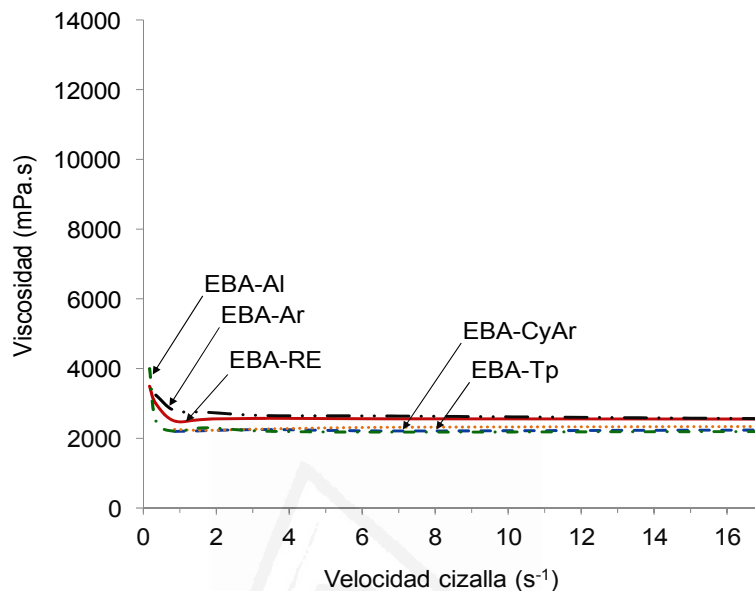


Figura III.2.1.b. Variación de la viscosidad Brookfield con la velocidad de cizalla a 180°C para los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza.

La variación de las propiedades viscoelásticas se pueden monitorizar mejor mediante estudios de reología plato-plato. En la Figura III.2.2 se muestra la variación del módulo elástico (G') en función de la temperatura para los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza. Los adhesivos en base EBA muestran un elevado módulo elástico a temperatura ambiente (10^6 Pa) siendo algo mayor en los adhesivos EBA-Ar y EBA-RE.

Tanto el módulo elástico (G') como el módulo viscoso (G'') aumentan conforme disminuye la temperatura observándose un cruce entre ambos módulos (Figura III.2.2.b). La zona de cruce de módulos ($\Delta G'_c$) define el tiempo de solidificación de los adhesivos termofusibles, siendo deseable formulaciones que la maximicen en un intervalo de temperaturas corto (ΔT_c) y con un módulo en el cruce lo suficientemente alto para soportar las tensiones que sufre la unión adhesiva justo después de su formación. En cambio, la temperatura de cruce de módulos (T_c) se relaciona con el tiempo abierto del adhesivo. En la Figura III.2.2.b se muestra la variación de los módulos elástico y viscoso en función de la temperatura para los adhesivos con resina de colofonia de éster de pentaeritritol y resina de hidrocarburo de politerpeno, los cuales muestran un módulo en el cruce superior al de las demás formulaciones, si bien este se produce a una

temperatura similar en todos los casos (la diferencia es menor de 10°C). El intervalo de temperaturas en el que ocurre el incremento de módulos es también independiente del tipo de resina (la diferencia es menor a 8°C) aunque la formulación con resina cicloalifática-aromática presenta menor $\Delta G'_c$ que las demás formulaciones (Tabla III.2.2).

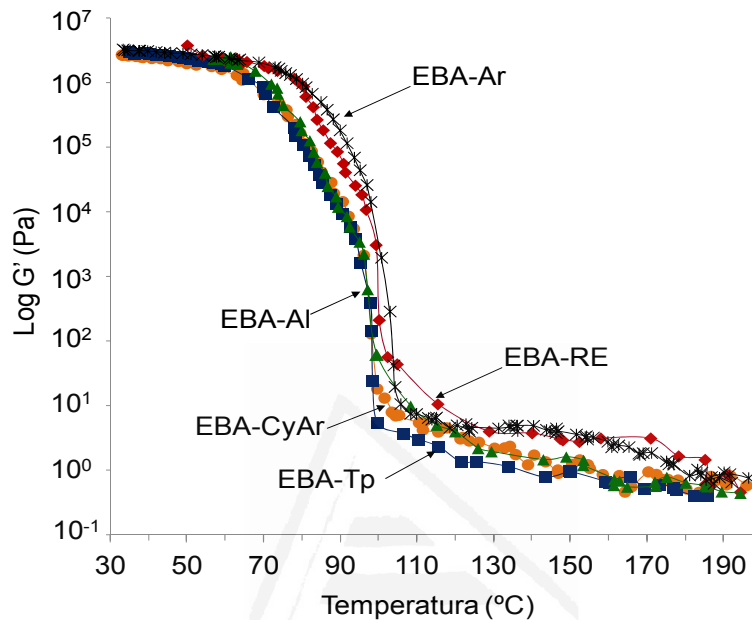


Figura III.2.2.a. Variación del módulo elástico (G') en función de la temperatura para los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza.

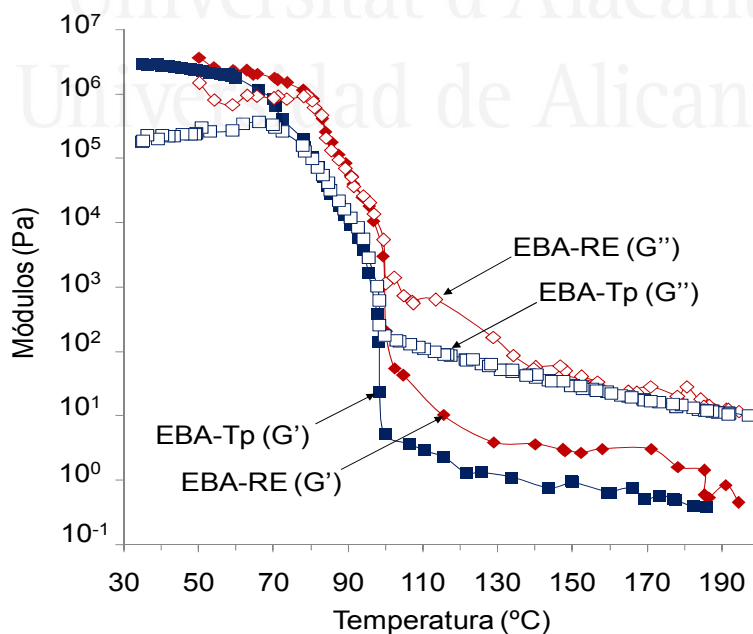


Figura III.2.2.b. Variación del módulo elástico (G') y del módulo viscoso (G'') en función de la temperatura para los adhesivos en base EBA con las resinas RE y Tp.

Tabla III.2.2. Resultados de la reología plato-plato de los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza.

Adhesivo	T _c (°C)	G _c (KPa)	ΔT _c (°C)	ΔG' _c (KPa)
EBA-RE	91	37	40	2060
EBA-Tp	82	73	41	1940
EBA-AI	92	9	45	1900
EBA-Ar	98	15	37	2070
EBA-CyAr	91	14	40	1080

Por tanto, según se indicó en el Capítulo III.1 de este trabajo, tanto el tiempo de solidificación como el tiempo abierto del adhesivo dependen más de la naturaleza y cantidad de ceras, que de la resina en la formulación.

Las propiedades de pegajosidad de los adhesivos termofusibles se evaluaron mediante la medida de la pegajosidad en función de la temperatura. La pegajosidad o “*tack*” es una propiedad viscoelástica, por lo que la adición de las resinas contribuye a modificar tanto las propiedades elásticas como viscosas de los adhesivos [70]. De hecho, en este tipo de materiales, debe existir pegajosidad durante el proceso de unión y mostrar una buena cohesión durante el proceso de separación. Para balancear estas propiedades en las formulaciones de adhesivos termofusibles suele utilizarse un polímero, para impartir cohesión, y una resina para mejorar la pegajosidad [71].

En la Figura III.2.3.a se muestra la variación de la pegajosidad con la temperatura para el copolímero EBA y para las resinas. Tanto la temperatura a la que aparece el máximo de pegajosidad como el intervalo de temperaturas con pegajosidad considerable (≥ 200 KPa), depende de la naturaleza de la resina. Las resinas de éster de pentaeritritol y alifática son las que mayor máximo de pegajosidad presentan y muestran una pegajosidad considerable en un intervalo relativamente amplio de temperaturas. Las resinas aromática, cicloalifática-aromática y de politerpeno, si bien muestran un máximo de pegajosidad mayor que el del copolímero EBA, poseen un intervalo de temperaturas con pegajosidad considerable más estrecho que éste.

La variación de la pegajosidad con la temperatura de los adhesivos en base EBA conteniendo resinas de diferente naturaleza se muestra en la Figura III.2.3.b. Todas las resinas excepto la resina aromática incrementan la pegajosidad del copolímero EBA y desplazan el máximo de pegajosidad a menores temperaturas (59-73°C) - Tabla III.2.3. Las resinas cicloalifática-aromática y de politerpeno, que eran las que presentaban menor pegajosidad, son las que imparten una mayor pegajosidad a los adhesivos. Las formulaciones con resina de éster de pentaeritritol y alifática muestran una pegajosidad menor. En las formulaciones con resinas cicloalifática-aromática y de politerpeno se obtiene una buena pegajosidad en un intervalo de temperaturas similar al observado con

las resinas CyAr y Tp, ubicándose el máximo de pegajosidad de los adhesivos que las contienen entre 59 y 63°C. En las formulaciones con resina de éster de pentaeritritol y alifática, el intervalo se estrecha y el máximo de pegajosidad se desplaza a mayores temperaturas. La resina de hidrocarburo aromática, a pesar de poseer una pegajosidad considerable, disminuye el máximo de pegajosidad del adhesivo de EBA y lo dota de una baja pegajosidad general, probablemente debido a su mayor incompatibilidad con los demás componentes del adhesivo.

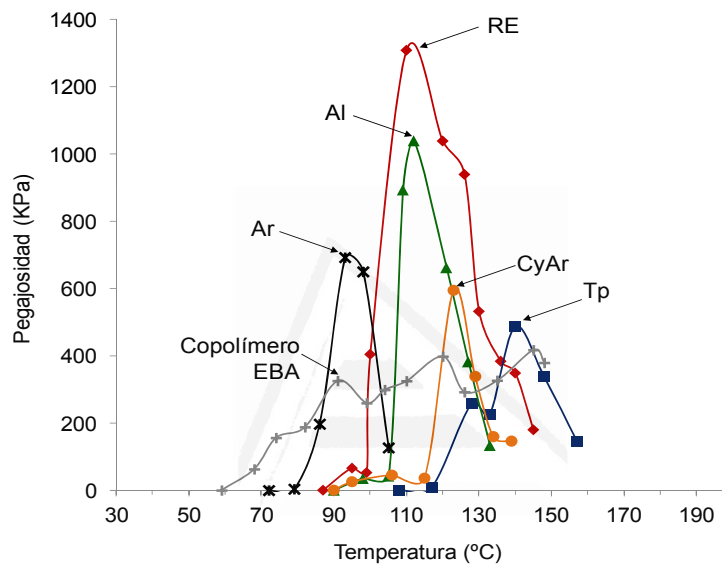


Figura III.2.3.a. Variación de la pegajosidad con la temperatura para el copolímero EBA y las resinas de diferente naturaleza.

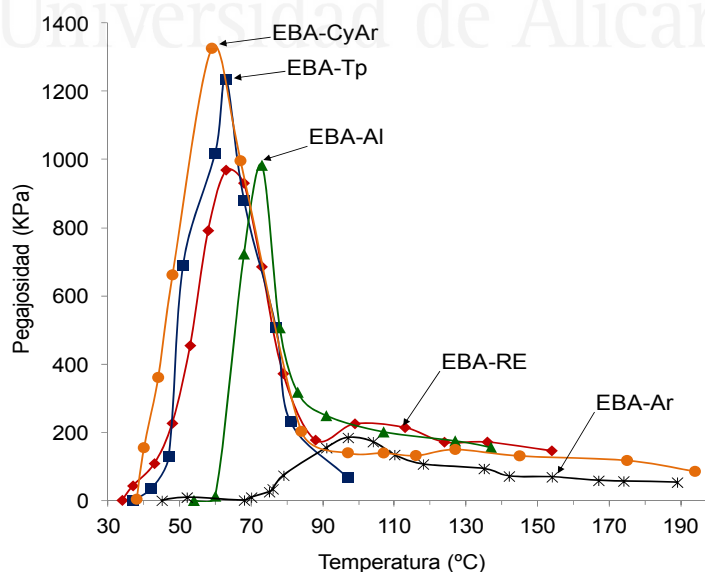


Figura III.2.3.b. Variación de la pegajosidad con la temperatura para los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza.

Tabla III.2.3. Valores de pegajosidad máxima y de temperatura de pegajosidad máxima de los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza.

Adhesivo	Pegajosidad máx. (KPa)	T _{peg. máx.} (°C)
EBA-RE	969	63
EBA-Tp	1234	63
EBA-AI	983	73
EBA-Ar	184	97
EBA-CyAr	1326	59

Las propiedades térmicas y de compatibilidad de los adhesivos termofusibles se estudiaron mediante la medida del punto de reblandecimiento y del punto de nube, y mediante ensayos dinámico-térmico-mecánicos (DMTA).

La Tabla III.2.4 muestra que la temperatura de reblandecimiento de los adhesivos termofusibles no se afecta prácticamente por la naturaleza de la resina, lo que concuerda con las observaciones señaladas en el Capítulo III.1 de este trabajo de que el punto de reblandecimiento de los adhesivos termofusibles depende principalmente del punto de fusión y la proporción de ceras.

El punto de nube de los adhesivos, en cambio, varía con la naturaleza de la resina mostrando un cambio de la compatibilidad. Las formulaciones con resinas de éster de pentaeritritol, cicloalifática-aromática y de politerpeno son las que menor punto de nube presentan y son, por tanto, las más compatibles. La formulación con resina aromática muestra un punto de nube alto siendo la más incompatible.

Tabla III.2.4. Punto de reblandecimiento y punto de nube de los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza.

Adhesivo	Punto de reblandecimiento (°C)	Punto de nube (°C)
EBA-RE	108	89
EBA-Tp	104	92
EBA-AI	105	-
EBA-Ar	107	180
EBA-CyAr	105	89

La compatibilidad de los adhesivos se estudió también mediante DMTA. La Figura III.2.4 muestra la variación de la tangente delta en función de la temperatura de los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza y en la Tabla III.2.5 se resumen las temperaturas y los valores de tangente delta de las transiciones α y β para cada adhesivo.

La Figura III.2.4 y la Tabla III.2.5 muestran que la mayor compatibilidad se produce en las formulaciones con resina cicloalifática-aromática, de politerpeno y de éster de

pentaeritritol. Estos adhesivos son también los que presentan mayores valores de pegajosidad e intervalos de temperatura con pegajosidad considerable más amplios. La menor compatibilidad, en cambio, se produce para las formulaciones con resina alifática y aromática. Algunos estudios [42] señalan que una compatibilidad límite o una incompatibilidad controlada pueden dar lugar a una mejora de la pegajosidad en ciertas formulaciones de adhesivos termofusibles. Este es el caso del adhesivo en base EBA con resina alifática que muestra una elevada pegajosidad pero baja compatibilidad. El adhesivo con resina aromática, en cambio, muestra baja pegajosidad y pobre compatibilidad.

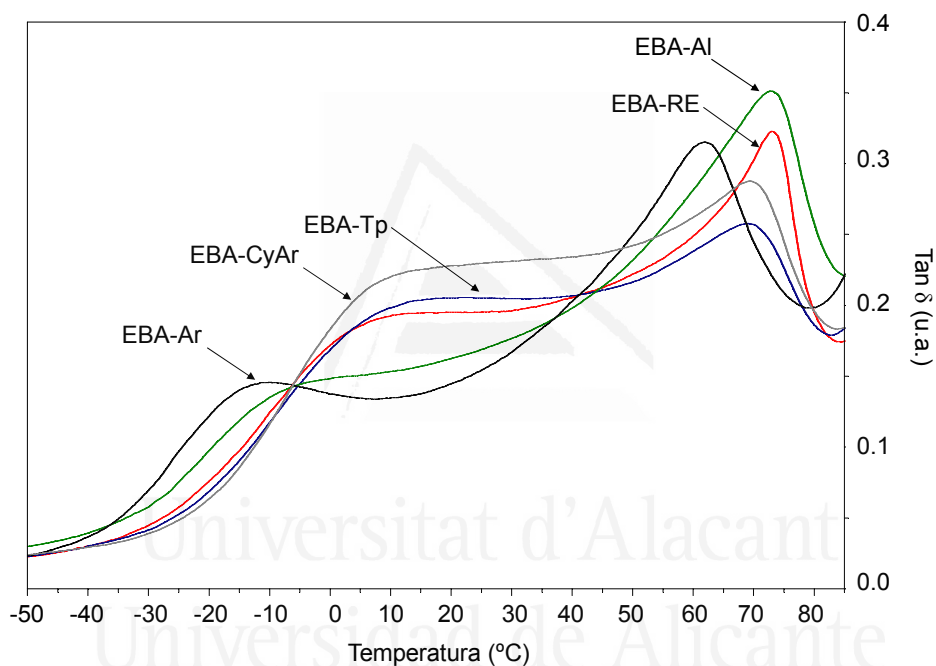


Figura III.2.4. Variación de la tangente delta en función de la temperatura para los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza. Experimentos de DMTA.

Tabla III.2.5. Resultados de los estudios DMTA de los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza.

Adhesivo	T_{β} (°C)	Max tan δ_{β} (u.a.)	T_{α} (°C)	Max tan δ_{α} (u.a.)	$\Delta T_{\alpha-\beta}$ (°C)
EBA-RE	14	0.19	73	0.32	59
EBA-Tp	17	0.20	69	0.26	52
EBA-AI	3	0.15	73	0.35	70
EBA-Ar	-10	0.14	62	0.31	72
EBA-CyAr	19	0.23	69	0.29	50

Las propiedades adhesivas se estudiaron mediante ensayos de pelado en T en uniones film de polipropileno-adhesivo-film de polipropileno y en uniones aluminio-adhesivo-aluminio.

En la Figura III.2.5.a se muestran los resultados de los ensayos de pelado en T en uniones de film de polipropileno con los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza. Las formulaciones con resinas alifática y aromática son las que menor adhesión a polipropileno presentan. Estas formulaciones, además de ser las menos compatibles, son las que presentan una mayor cohesión y menor flexibilidad a temperatura ambiente (puesto que la tangente delta a 25°C es menor que para las demás formulaciones). La mayor adhesión se produce en las uniones con los adhesivos en base EBA con resina de éster de pentaeritritol y politerpeno, que además de mostrar una buena compatibilidad, presentan una cohesión y una flexibilidad intermedia. Estos adhesivos muestran además fallo de adhesión tipo *stick-slip*.

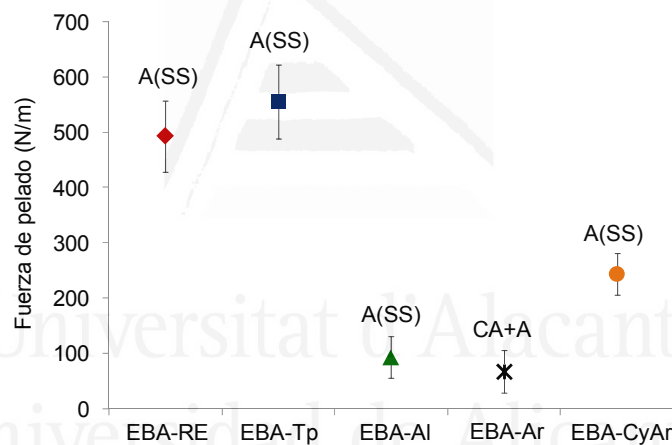


Figura III.2.5.a. Fuerzas de pelado en T de uniones film de polipropileno-adhesivo-film de polipropileno. Adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza. Tipos de fallo: A(SS) (adhesión tipo *stick-slip*); CA (cohesión del adhesivo); A (adhesión).

También se evaluó la adhesión a un sustrato polar como el aluminio. En la Figura III.2.5.b se muestran los resultados de los ensayos de pelado en T de uniones de aluminio flexible con los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza. La formulación con resina cicloalifática-aromática, que posee una elevada pegajosidad, buena compatibilidad y menor cohesión, es la que mayor adhesión a aluminio presenta. Le siguen las formulaciones con resina de éster de pentaeritritol y politerpeno, con buena compatibilidad y con propiedades de cohesión y flexibilidad intermedias. Las resinas más

incompatibles como la resina alifática y la aromática, son las que presentan menor adhesión a aluminio.

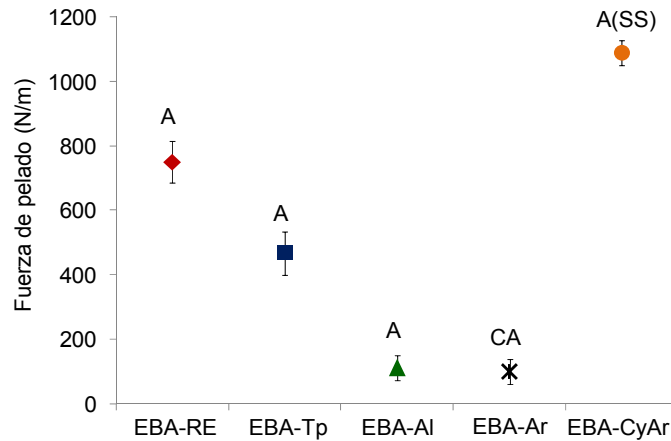


Figura III.2.5.b. Fuerza de pelado en T de uniones aluminio flexible-adhesivo-aluminio flexible. Adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza. Tipos de fallo: A (adhesión); CA (cohesión del adhesivo); A(SS) (adhesión tipo *stick-slip*).

III.2.4. CONCLUSIONES

La naturaleza de la resina influye en la viscosidad y pseudoplasticidad a baja temperatura (160°C) así como en la pegajosidad y la compatibilidad de los adhesivos de EBA. Las resinas de hidrocarburo imparten mayor pseudoplasticidad que la resina de colofonia. Las resinas de politerpeno y aromática, además, dotan a los adhesivos en base EBA de una viscosidad mayor a 160°C, si bien estas diferencias desaparecen al aumentar la temperatura a 180°C.

Todas las resinas muestran un elevado módulo elástico a temperatura ambiente (mayor de 10^6 Pa) y aumentan la pegajosidad del copolímero EBA desplazándolo a menores temperaturas, a excepción de la resina de hidrocarburo aromática que disminuye la pegajosidad en todo el intervalo de temperaturas estudiado. Por otra parte, las resinas cicloalifática-aromática, de politerpeno y de éster de pentaeritritol aumentan el intervalo de temperaturas con pegajosidad considerable con respecto al de la resina alifática.

La naturaleza de la resina no influye en el punto de reblandecimiento del adhesivo, aunque modifica la compatibilidad del mismo. Se observa una mayor compatibilidad con las resinas de hidrocarburo cicloalifática-aromática y de politerpeno, una compatibilidad

intermedia con la resina de colofonia de éster de pentaeritritol y una menor compatibilidad con las resinas de hidrocarburo alifática y aromática.

Las formulaciones con resinas más compatibles (éster de pentaeritritol, politerpeno y cicloalifática-aromática) son las que mejores resultados de adhesión presentan, tanto a sustratos apolares como el polipropileno como a sustratos polares como el aluminio. Rangos intermedios de cohesión y flexibilidad a temperatura ambiente, mejoran la adhesión a polipropileno para los adhesivos con resinas de éster de pentaeritritol y politerpeno. En cambio, una menor cohesión y una mayor flexibilidad, junto con un elevado máximo de pegajosidad, aumentan la adhesión a aluminio flexible del adhesivo que contiene resina cicloalifática-aromática.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.3. COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES DE SIMILAR FORMULACIÓN EN BASE EBA Y EVA

III.3.1. ANTECEDENTES

En 1989 Wielinski [1] realizó un estudio comparativo de las propiedades de adhesivos termofusibles preparados con copolímeros EBA y EVA de distinto índice de fluidez y contenido en co-monómero, mostrando que el copolímero EBA poseía mayor estabilidad térmica, mejores propiedades a baja temperatura (debido a su menor valor de temperatura de transición vítrea - T_g) y mayor resistencia a aceites que el copolímero EVA. La medida de los puntos de nube de mezclas binarias polímero/resina y polímero/cera, con diferentes tipos de resinas y ceras, mostró que los copolímeros EBA eran ligeramente más compatibles con las ceras que los copolímeros EVA y presentaban además una buena compatibilidad con una mayor variedad de resinas, particularmente con resinas alifáticas y terpeno-fenólicas. En un estudio publicado en 1996, Simons [12] analizó la compatibilidad de mezclas binarias polímero/resina y mezclas ternarias polímero/resina/cera parafínica mediante medidas del punto de nube, empleando un copolímero EBA (28% en peso de acrilato de butilo y 400 g/10 min de índice de fluidez), un copolímero EVA (28% en peso de acetato de vinilo y 420 g/10 min de índice de fluidez), y tres resinas (éster de colofonia modificado, resina de hidrocarburo aromática y resina de hidrocarburo aromática modificada). Simons mostró que los copolímeros EBA

presentaban una mayor tolerancia a las resinas alifáticas y una menor tolerancia a resinas polares que los copolímeros de EVA de similar contenido en peso de comonomero.

En 1993 Vandermaesen y colaboradores [11] plantearon un modelo reológico para predecir el comportamiento termomecánico de mezclas binarias polímero/resina y mezclas ternarias polímero/resina/cera utilizando un copolímero EBA del 33% en peso en acrilato de n-butilo, un copolímero EVA del 28% en acetato de vinilo, una resina terpenofenólica, una resina líquida y una cera microcristalina. Encontraron que, si bien todas las mezclas eran compatibles, las mezclas ternarias eran semicristalinas a temperatura ambiente, con una fase amorfa polímero/resina y una fase cristalina polietileno/cera de forma que, por debajo del punto de fusión, el alto módulo de la fracción cristalina incrementaba el módulo de la formulación y las propiedades elásticas eran controladas por la cantidad de polímero (independientemente de la naturaleza de la resina). Además, observaron que incrementando el contenido de resina, disminuía el módulo elástico en la zona de la meseta cauchosa y aumentaban las fuerzas de pelado, pero el rango de temperaturas de uso del adhesivo se acortaba notablemente debido al aumento del valor de la T_g .

Un estudio más completo sobre las propiedades de adhesivos termofusibles en base copolímero EBA o EVA conteniendo ceras y resinas de distinta naturaleza fue realizado en 1997 por Honibal y colaboradores [10]. Analizaron las propiedades viscoelásticas, la compatibilidad y la adhesión a aluminio de formulaciones de adhesivos termofusibles en base EBA o EVA conteniendo distintas ceras (Fischer-Tropsch, parafínica y microcristalina) y resinas (colofonia hidrogenada de éster de glicerol, hidrocarburo de monómero puro, aromática y aromática modificada). Aplicando un diseño de experimentos optimizaron las proporciones de los componentes de los adhesivos termofusibles, encontrando que a temperatura ambiente las resinas compatibles con el copolímero EBA (como la resina de colofonia de éster de glicerol) proporcionaban adhesivos más blandos que las resinas incompatibles (como la resina de hidrocarburo aromática), pero a bajas temperaturas eran las resinas incompatibles las que originaban adhesivos más blandos y flexibles que las resinas compatibles. Sin embargo, en todas las formulaciones se añadió 10% en peso de un plastificante cuya influencia en las propiedades del adhesivo era notable.

Hasta donde sabemos, en la literatura científica no se han realizados otros estudios comparativos enfocados a analizar la variación de las propiedades reológicas, térmicas y adhesivas de adhesivos termofusibles de formulaciones similares pero empleando copolímero EBA o EVA como base de las formulaciones, por lo que el objetivo de este

capítulo es precisamente realizar un estudio comparativo de las propiedades de adhesivos termofusibles en base EBA (27% en peso de acrilato de butilo y 150 g/10 min de índice de fluidez) y EVA (27% en peso de acetato de vinilo y 150 g/10 min de índice de fluidez) conteniendo dos resinas de diferente naturaleza, una polar (resina de éster de pentaeritritol) y otra apolar (resina de politerpeno) y una mezcla de ceras Fisher-Tropsch y microcristalina, comparando las propiedades reológicas y térmicas, la compatibilidad, la pegajosidad y la adhesión a diferentes sustratos de dichas formulaciones.

III.3.2. FORMULACIONES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES

Los adhesivos termofusibles se prepararon mezclando 39.80% en peso de copolímero, 39.80% en peso de resina, 12.14% en peso de cera Fischer-Tropsch (FT), 7.76% en peso de cera microcristalina (MC) y 0.50% en peso de antioxidante. Se compararon formulaciones adhesivas en base EBA y en base EVA (27% en peso de acetato de vinilo) utilizando resinas de diferente naturaleza química y diferente polaridad. Como resina polar se utilizó una resina de colofonia de éster de pentaeritritol (RE) y como resina apolar se utilizó una resina de politerpeno (Tp). En la Tabla III.3.1 se resumen la nomenclatura utilizada en este trabajo para cada formulación.

Tabla III.3.1. Nomenclatura de los adhesivos termofusibles estudiados.

Adhesivo	Copolímero	Resina	Cera
BRE	EBA	Éster de pentaeritritol	FT+MC
BTp	EBA	Politerpeno	FT+MC
VRE	EVA27	Éster de pentaeritritol	FT+MC
VTp	EVA27	Politerpeno	FT+MC

III.3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización reológica de los adhesivos se llevó a cabo mediante medidas de viscosidad Brookfield y mediante reología plato-plato.

En este trabajo, el copolímero EBA contiene un grupo acrilato, de mayor peso molecular y longitud de cadena que el grupo acetato del copolímero EVA, lo cual proporciona a priori un mayor volumen hidrodinámico y, por tanto, una mayor viscosidad. Pero hay que tener en cuenta también que el copolímero EBA presenta un contenido molar de co-monómero del 7.5% mientras que el del EVA es del 10.7% (para el EVA27) y

que la compatibilidad entre los componentes presentes en la formulación también puede influir en la viscosidad final del adhesivo.

La Figura III.3.1.a muestra que el adhesivo EBA con resina de politerpeno presenta una mayor viscosidad medida a 160°C que el adhesivo EVA27 con la misma resina, mientras que con la resina de éster de pentaeritritol el adhesivo EVA27 presenta mayor viscosidad que el EBA. Estas diferencias pueden atribuirse a la diferente compatibilidad entre los componentes en cada formulación ya que una mayor compatibilidad implicaría mayor solubilidad entre los mismos y por tanto una menor viscosidad. Así, la resina de éster de pentaeritritol sería más compatible en las formulaciones con copolímero EBA y la resina de politerpeno lo sería en formulaciones con copolímero EVA27. Por otra parte, casi todos los adhesivos presentan pseudoplasticidad, más marcada en los adhesivos BTp y VRE.

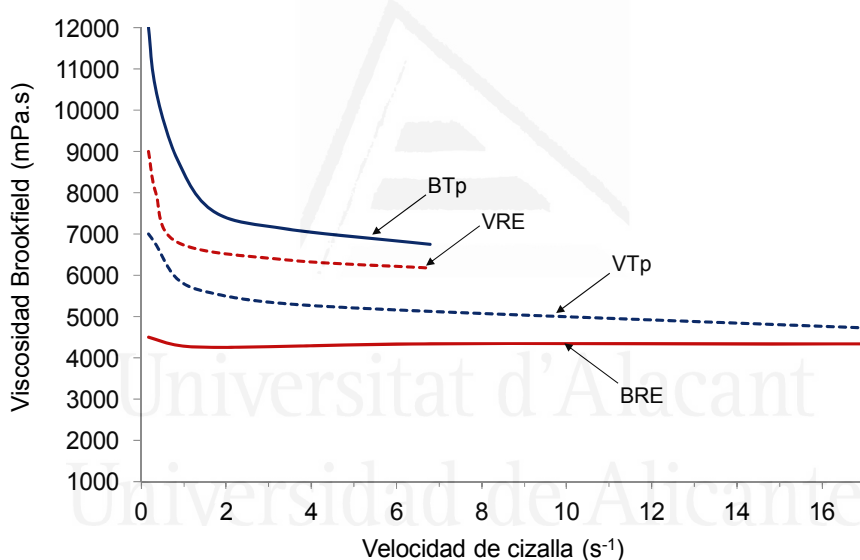


Figura III.3.1.a. Variación de la viscosidad Brookfield con la velocidad de cizalla a 160°C para los adhesivos en base EBA y EVA27.

Al aumentar la medida de la viscosidad Brookfield a 180°C (Figura III.3.1.b), las diferencias en viscosidad entre los adhesivos con distinta resina y distinto copolímero desaparecen, indicando una mayor y similar compatibilidad entre todos los componentes de los adhesivos.

En la Tabla III.3.2 se muestra la viscosidad Brookfield de los adhesivos medida a una velocidad de cizalla de 3.4 s⁻¹ y distintas temperaturas, así como el porcentaje de variación de la viscosidad a 160 y 180 °C. La menor variación en viscosidad se produce en el adhesivo EBA con resina de éster de pentaeritritol, puesto que a 160°C posee una

viscosidad relativamente baja. En los adhesivos de EVA27, la variación de la viscosidad con la temperatura es importante y no depende de la naturaleza de la resina.

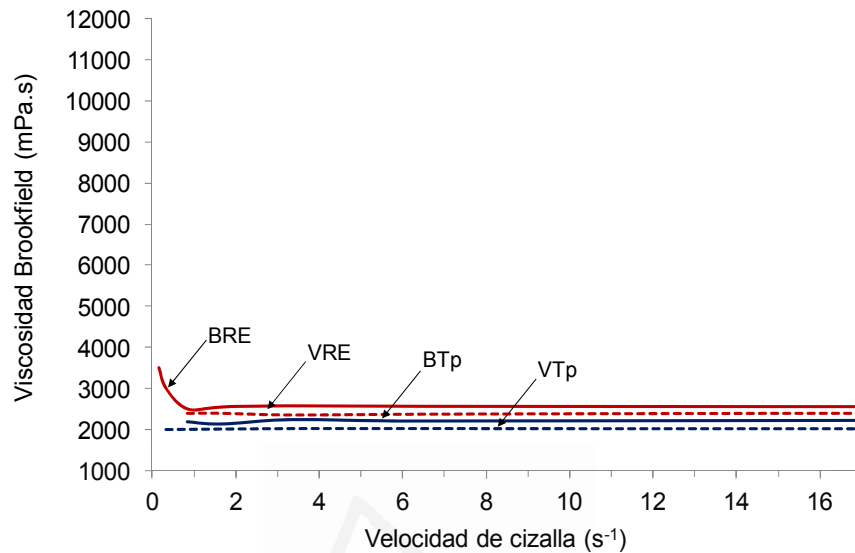


Figura III.3.1.b. Variación de la viscosidad Brookfield con la velocidad de cizalla a 180°C para los adhesivos en base EBA y EVA27.

Tabla III.3.2. Variación de la viscosidad Brookfield con la temperatura para los adhesivos en base EBA y EVA27. Velocidad de cizalla: 3.4 s⁻¹.

Hot melt	160°C	180°C	% Variación
BRE	4275	2575	-40
VRE	6375	2350	-63
BTp	7125	2250	-68
VTp	5300	2025	-62

Los estudios de reología plato-plato mostraron que tanto el módulo elástico (G') como el módulo viscoso (G'') de los adhesivos termofusibles EBA ó EVA disminuye al aumentar la temperatura y aparece un cruce entre dichos módulos (Figuras III.3.2.a y III.3.2.b). El módulo viscoso a alta temperatura es mayor en el adhesivo BEP que en los demás. La región en la que se produce el cruce de los módulos elástico y viscoso ($\Delta G'_c$) determina el tiempo de solidificación del adhesivo, siendo preferible un gran incremento de módulos en un intervalo relativamente corto de temperaturas. Los adhesivos EBA muestran mayor $\Delta G'_c$ en un menor intervalo de temperaturas (ΔT_c) comparados con los adhesivos EVA27 (Tabla III.3.3) por lo que presentan un menor tiempo de solidificación.

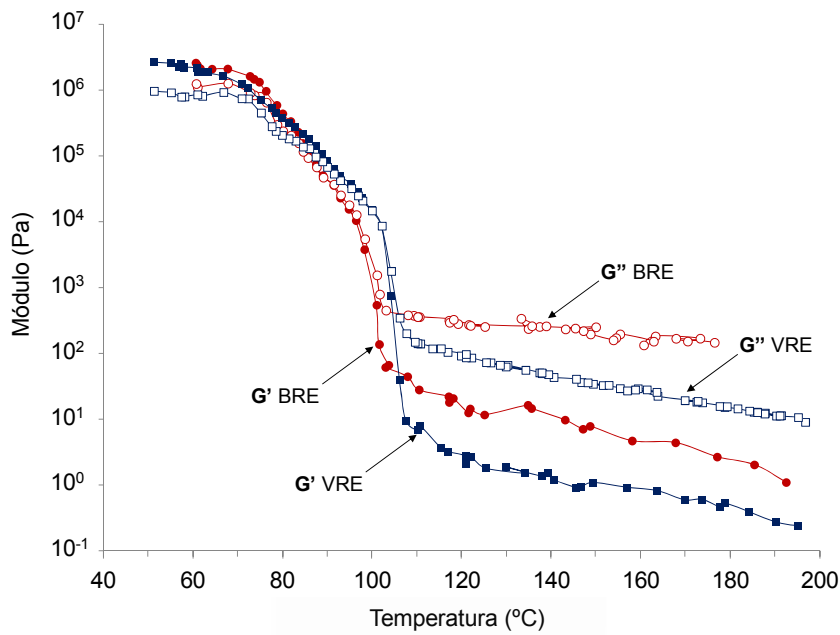


Figura III.3.2.a. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función de la temperatura para los adhesivos en base EBA ó EVA27 y resina de éster de pentaeritritol.

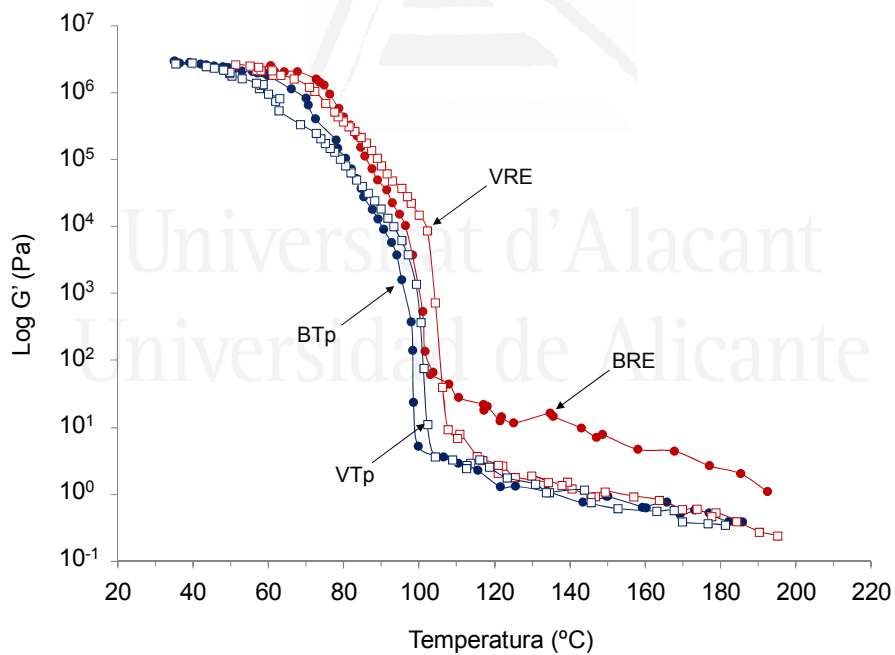


Figura III.3.2.b. Variación del módulo elástico (G') en función de la temperatura para los adhesivos en base EBA ó EVA27 con resinas de éster de pentaeritritol y resina de politerpeno.

La naturaleza del copolímero influye también en el valor del módulo y de la temperatura a la que se produce el cruce de los módulos elástico y viscoso. Este corte se correlaciona con el tiempo abierto del adhesivo termofusible [60]. Las Figuras III.3.2.a y III.3.2.b y la Tabla III.3.3 muestran que los adhesivos EBA presentan una temperatura de

cruce de los módulos menor y por tanto un tiempo abierto mayor que los adhesivos EVA27. Por otro lado, el adhesivo EBA con resina de éster de pentaeritritol presenta un tiempo abierto más corto que su homólogo con resina de politerpeno, aunque en ambos casos el tiempo de solidificación es similar. En los adhesivos EVA27 con resina de éster de pentaeritritol tanto el tiempo abierto como el tiempo de solidificación se acortan respecto a la formulación con resina de politerpeno.

Tabla III.3.3. Resultados de la reología plato-plato de los copolímeros y los adhesivos en base EBA y EVA27.

Parámetro	EBA	EVA	BRE	VRE	BTp	VTp
T_c (°C)	65	57	91	102	82	83
G_c (KPa)	11	23	37	9	73	50
ΔT_c (°C)	8	10	40	46	41	51
$\Delta G'_c$ (Pa)	164	184	2060	1220	1940	1650

La compatibilidad de los adhesivos termofusibles se determinó mediante análisis dinámico-térmico-mecánico (DMTA) y medidas del punto de nube.

Se evaluaron los puntos de nube de los adhesivos y de las mezclas binarias polímero/cera y polímero/resina. En la Tabla III.3.4 se incluyen los puntos de nube de las materias primas, siendo el mayor el de la cera Fisher-Tropsch y el menor el del copolímero EVA27. Las resinas no presentan punto de nube debido a que pasan directamente de ser líquidos viscosos a sólidos claros (incluso traslúcidos) y frágiles cuando se enfrían [72].

Tabla III.3.4. Valores del punto de nube de las materias primas.

Materia prima	Punto de nube (°C)
EBA	65
EVA27	56
Cera Fischer-Tropsch (FT)	96
Cera microcristalina (MC)	79

Se obtuvieron los puntos de nube de mezclas binarias polímero/cera Fischer-Tropsch (FT), polímero/cera microcristalina (MC) y polímero/mezcla de ceras FT+MC en la misma proporción que la utilizada en los adhesivos termofusibles. No se pudo medir el punto de nube de la mezcla binaria polímero/resina debido su aspecto traslúcido y brillante. Los mayores puntos de nube, y por tanto la menor compatibilidad, corresponden a las mezclas binarias polímero/cera FT y polímero/mezcla de ceras FT+MC (Tabla III.3.5), mientras que la cera microcristalina es más compatible con ambos copolímeros. La

adición de cualquiera de las dos resinas (RE o Tp) a la mezcla EBA/FT+MC aumenta su compatibilidad. En el caso de la mezcla EVA/FT+MC, la adición de la resina de éster de pentaeritritol disminuye la compatibilidad mientras que la adición de la resina de politerpeno la aumenta.

Tabla III.3.5. Valores del punto de nube de las mezclas binarias y de los adhesivos en base EBA y EVA27.

Mezclas	EBA	EVA27
Polímero/FT	100	100
Polímero/MC	74	78
Polímero/FT+MC	97	97
Polímero/RE	-	-
Polímero/Tp	-	-
Adhesivo (RE)	89	99
Adhesivo (Tp)	92	92

Algunos estudios previos [10] indican que el peso molecular y la distribución de pesos moleculares de la cera tienen una fuerte influencia en la compatibilidad con los demás componentes de un adhesivo termofusible. Ceras de menor peso molecular y distribución de peso molecular más estrecha, como las ceras microcristalinas, dan lugar a menores puntos de nube en adhesivos EBA ó EVA por lo que aumentan su compatibilidad. Además, las ceras son, por lo general, significativamente más cristalinas que los copolímeros EBA y EVA y son compatibles sólo con sus dominios duros (segmentos de etileno) llegando a co-cristalizar con los mismos [20]. Las resinas, en cambio, debido a su carácter amorfo suelen compatibilizar mejor con la fase amorfa de los copolímeros EBA y EVA, es decir los dominios de los grupos acrilato y acetato respectivamente. Las ceras microcristalinas tienen una estructura muy ramificada y contienen grupos cíclicos, por lo que cristalizan en menor medida que las ceras Fisher-Tropsch que son lineales; por ello, las ceras microcristalinas son más compatibles con las resinas que las ceras FT [43, 72]. Por tanto, la incompatibilidad relativa tanto del copolímero EBA como del copolímero EVA27 con la cera Fisher Tropsch disminuye la compatibilidad de la mezcla binaria polímero/FT+MC. La adición de una resina compatible con cada copolímero (resina de éster de pentaeritritol o de politerpeno para el EBA y resina de politerpeno para el EVA27) puede aumentar la compatibilidad del adhesivo termofusible.

La compatibilidad de los adhesivos termofusibles también se evaluó mediante medidas del punto de reblandecimiento de las materias primas (Tabla III.3.6) y de las mezclas binarias y ternarias (Tabla III.3.7). Los puntos de reblandecimiento del copolímero EBA y de la resina de politerpeno (133 °C) son los mayores, siendo menores pero muy similares

(112-119 °C) los puntos de reblandecimiento del copolímero EVA27, la resina de éster de pentaeritritol y la cera Fischer-Tropsch. En las mezclas binarias polímero/resina, la adición de cualquier resina disminuye el punto de reblandecimiento tanto del copolímero EBA como del EVA27, al igual que sucede al adicionar cera microcristalina a los copolímeros (mezclas binarias polímero/cera MC). Sin embargo, la adición de la cera Fisher-Tropsch, tanto en las mezclas binarias polímero/FT como polímero/FT+MC proporciona puntos de reblandecimiento más altos. Finalmente, la adición de resina a la mezcla polímero/FT+MC (adhesivos termofusibles) disminuye su punto de reblandecimiento, sobre todo con la resina de politerpeno. Por tanto, el punto de reblandecimiento y la compatibilidad de los adhesivos EBA y EVA27 está determinado tanto por la presencia de la cera Fischer-Tropsch como por la compatibilidad de la resina [72].

Tabla III.3.6. Valores del punto de reblandecimiento de las materias primas.

Materia prima	Punto de reblandecimiento
EBA	133
EVA27	119
Cera Fisher Tropsch (FT)	113
Cera microcristalina (MC)	85
Resina de éster de pentaeritritol	112
Resina de politerpeno (Tp)	133

Tabla III.3.7. Valores del punto de reblandecimiento de las mezclas binarias y de los adhesivos EBA y EVA27.

Mezclas	EBA	EVA27
Polímero/FT	114	122
Polímero/MC	97	96
Polímero/FT+MC	111	115
Polímero/RE	97	99
Polímero/Tp	97	97
Adhesivo (RE)	108	112
Adhesivo (Tp)	104	107

Como se mencionó en capítulos anteriores, la compatibilidad de una mezcla polimérica puede determinarse a partir de las temperaturas de transición vítrea (T_g). El método más utilizado para calcular las temperaturas de transición vítrea es la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Sin embargo, en mezclas poliméricas complejas, como es el caso de los adhesivos termofusibles tri-componentes, la determinación de la T_g por DSC es muy compleja debido a la superposición de dichas T_g s con los procesos de fusión/cristalización de los componentes. Por ello, en este trabajo se ha utilizado DMTA

para obtener los valores de T_g de los adhesivos. Existen diferentes criterios para determinar la T_g de un polímero mediante DMTA:

- Punto de inflexión (onset point) en la curva de $\log E'$ vs T – Figura III.3.3.a: Representa el inicio de la caída de las propiedades mecánicas y suele ser el que más se acerca a los valores obtenidos por DSC;
- Máximo de la curva de $\log E''$ vs T – Figura III.3.3.b: Representa el momento en que mayor energía pierde el polímero correspondiendo al momento en que la mayoría de las cadenas comienzan a moverse;
- Máximo de la curva de tangente delta vs T – Figura III.3.3.c: Es la temperatura a la que se disipa mayor energía respecto a la que se almacena. Si el material es completamente amorfo, un máximo en la tangente delta se identifica con la temperatura de transición vítrea debido a los cambios bruscos que en ambos módulos se producen en las proximidades de la transición vítrea [63].

Mediante DMTA es posible detectar las transiciones correspondientes a movimientos moleculares locales tales como las transiciones β y γ , que son imposibles de detectar por las otras técnicas de análisis térmico (como DSC). Estas transiciones secundarias son debidas a movimientos de grupos laterales, segmentos cortos de cadena, etc. [63]. El análisis de las curvas de variación de tangente delta frente a la temperatura (Figura III.3.3.a y III.3.3.b) permite determinar las transiciones α y β en los adhesivos. Las transiciones α aparecen a alta temperatura (T_α) y se deben a los movimientos de las zonas de la cadena principal que son posibles gracias a que los cristalitos comienzan a fundir. Se asocian a la fase cristalina y en este estudio están influenciadas por las ceras. Las transiciones β , en cambio, se asocian a los movimientos de las ramificaciones de la cadena en la fracción amorfa de los adhesivos [64, 65]. La diferencia de temperatura entre las transiciones α y β es un indicativo de su compatibilidad. Como se observa en la Figura II.3.3.a, al añadir una resina a la mezcla EBA/mezcla de ceras Fischer-Tropsch y microcristalina (EBA/FM) la compatibilidad aumenta ya que el intervalo de temperatura entre los máximos de tangente delta se acorta, y lo hace de manera similar tanto con la resina de éster de pentaeritritol como con la resina de politerpeno.

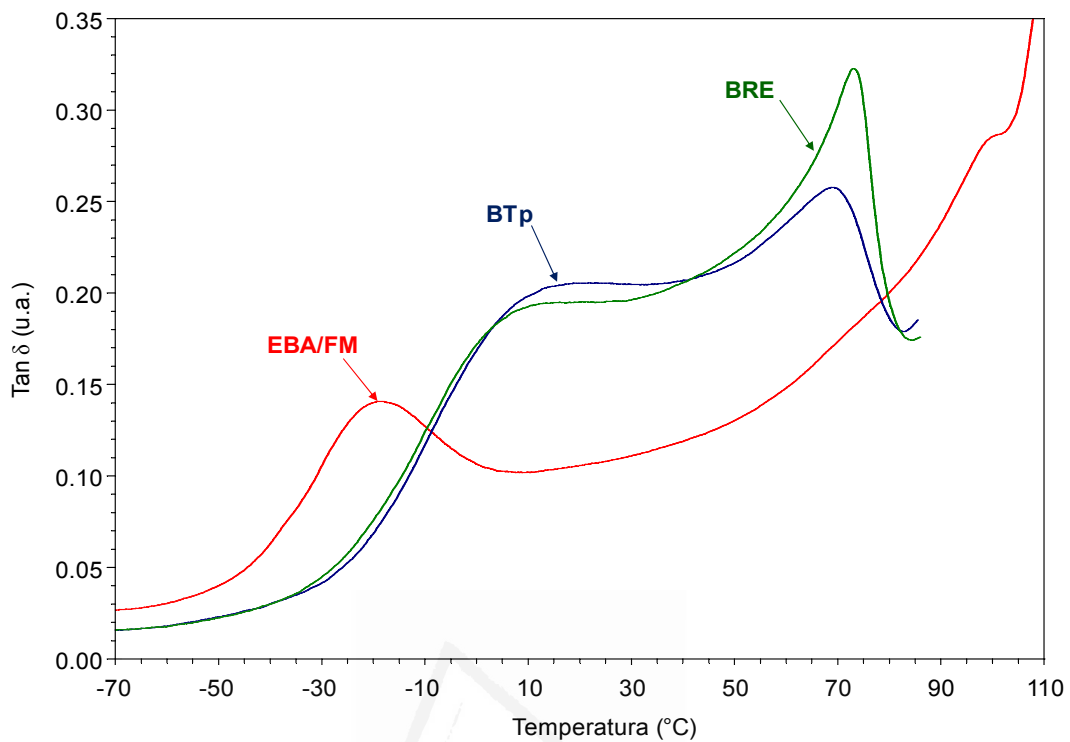


Figura II.3.3.a. Variación de la tangente delta con la temperatura para la mezcla EBA/mezcla de ceras y para los adhesivos en base EBA.

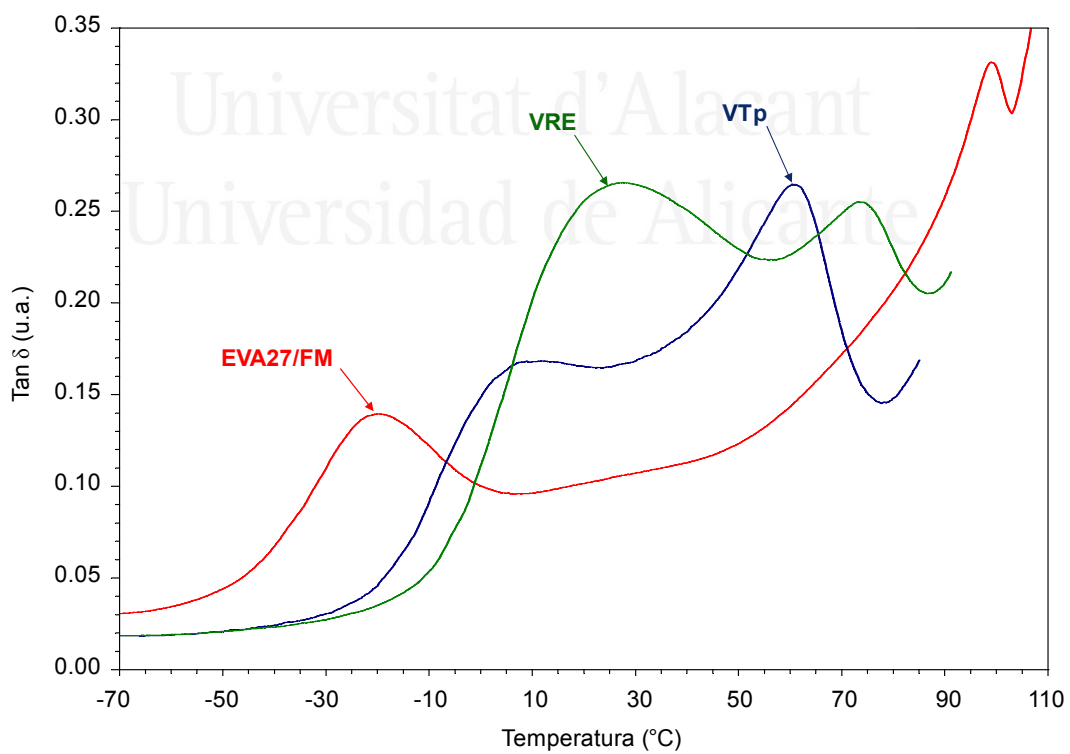


Figura II.3.3.b. Variación de la tangente delta con la temperatura para la mezcla EVA27/mezcla de ceras y para los adhesivos en base EVA27.

La incorporación de una resina a la formulación EVA27/mezcla de ceras Fischer-Tropsch y microcristalina (EVA27/FM) también aumenta la compatibilidad, como se observa en la Figura III.3.3.b. En este caso, el adhesivo con resina de politerpeno presenta valores de temperatura en los máximos de tangente delta menores que el adhesivo con resina de éster de pentaeritritol, evidenciando una compatibilidad algo mejor.

En la Tabla III.3.8 se resumen algunos de los parámetros obtenidos para los adhesivos termofusibles en base EBA y EVA27.

Tabla III.3.8. Algunos resultados de DMTA de las mezclas binarias polímero/mezcla de ceras y de los adhesivos en base EBA y EVA27.

Adhesivo	T_{β} (°C)	Máx. $\tan \delta_{\beta}$ (u.a.)	T_{α} (°C)	Máx. $\tan \delta_{\alpha}$ (u.a.)	$\tan \delta$ a 25°C (u.a.)
EBA/FM	-18	0.14	100	0.29	0.11
BRE	11	0.20	69	0.26	0.19
BTp	22	0.20	73	0.32	0.20
EVA27/FM	-20	0.14	99	0.33	0.10
VRE	27	0.26	60	0.26	0.26
VTp	12	0.17	73	0.25	0.16

Por otro parte, dado que la tangente delta relaciona las contribuciones elásticas y viscosas, es una medida de la cohesión y de las interacciones entre los componentes de los adhesivos termofusibles. Un menor valor de tangente delta indica una mayor cohesión y mayor interacción entre los componentes de la formulación. Un valor de tangente delta a temperatura ambiente entre 0.1 y 0.3 se considera óptimo para las aplicaciones habituales de este tipo de adhesivos [60]. En las formulaciones de este apartado del trabajo, todos los adhesivos se encuentran en este rango. Además, las mezclas más compatibles (BRE, BTp y VTp) son las que imparten mayor cohesión a los adhesivos termofusibles.

Se evaluó la pegajosidad de los componentes y de los adhesivos termofusibles a distintas temperaturas. La Figura III.3.4 muestra la variación de la pegajosidad con la temperatura para los copolímeros de EBA y EVA27 y las resinas de éster de pentaeritritol (RE) y de politerpeno (Tp). La variación de la pegajosidad con la temperatura es similar para el EBA y para el EVA27. Además, ambos copolímeros poseen cierta pegajosidad (≥ 200 KPa) en un rango amplio de temperatura (70-170°C). En cuanto a las resinas, si bien la resina de éster de pentaeritritol posee un máximo de pegajosidad elevado (1309 KPa a 110°C) y una pegajosidad superior entre los 100 y 130°C, esta se da en un intervalo de temperaturas más estrecho que en los copolímeros. La resina de politerpeno,

en cambio, muestra un menor máximo de pegajosidad (486 KPa a 140°C) y una pegajosidad considerable en un intervalo de temperaturas muy estrecho.

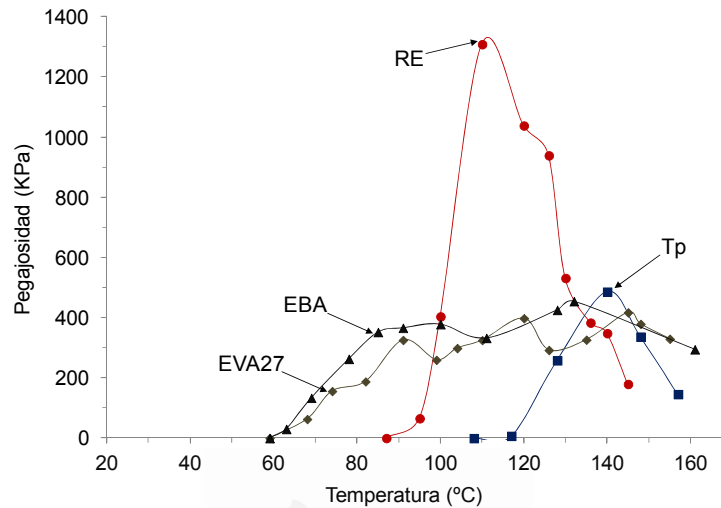


Figura III.3.4. Variación de la pegajosidad con la temperatura para los copolímeros y las resinas.

Las Figuras III.3.5.a y 3.5.b muestran las curvas de variación de la pegajosidad en función de la temperatura para los adhesivos EBA y EVA27 con las dos resinas respectivamente. En todos los adhesivos se produce un aumento de pegajosidad con respecto a los copolímeros pero el máximo de pegajosidad aparece a menor temperatura que en los componentes puros (45-90°C). En los adhesivos EBA (Figura III.3.5.a), la pegajosidad es importante, siendo mayor en el adhesivo que contiene la resina de politerpeno, a pesar de que la pegajosidad de la resina de politerpeno es menor que la de la resina de éster de pentaeritritol. En los adhesivos EVA27 (Figura III.3.5.b), en cambio, la pegajosidad es similar con ambas resinas.

De acuerdo con la Tabla III.3.9, la máxima pegajosidad de los adhesivos termofusibles EBA es mayor que la de los de EVA27, aunque aparece a una temperatura similar (63-69°C) en todas las formulaciones. Por otra parte, no parece existir una relación entre la compatibilidad de los adhesivos y su pegajosidad.

Tabla III.3.9. Valores de pegajosidad y de temperatura de máxima pegajosidad de los adhesivos EBA y EVA.

Adhesivo	Pegajosidad máx. (KPa)	T _{peg. máx.} (°C)
BRE	969	63
VRE	777	69
BTp	1234	63
VTp	762	66

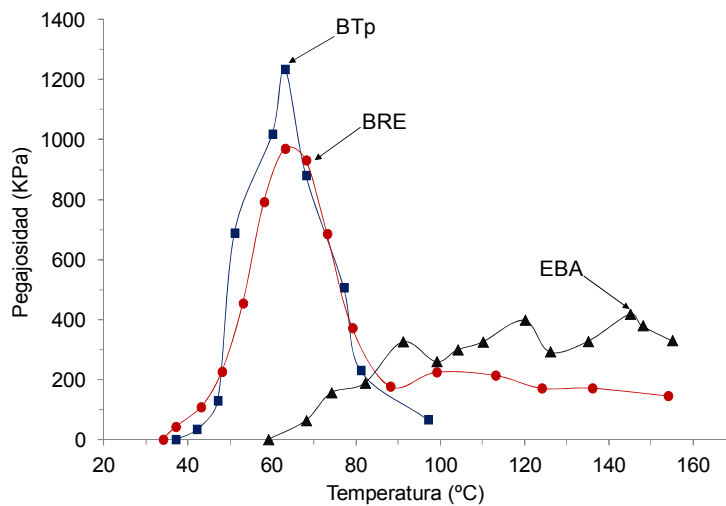


Figura III.3.5.a. Variación de la pegajosidad con la temperatura para el copolímero EBA y los adhesivos EBA.

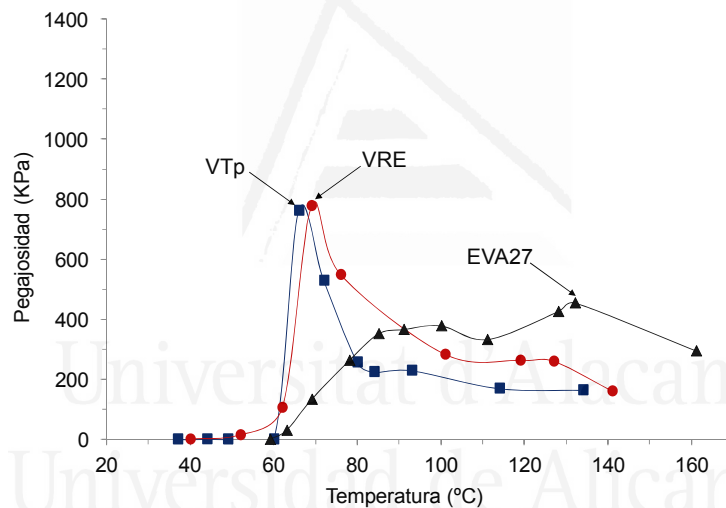


Figura III.3.5.b. Variación de la pegajosidad con la temperatura para el copolímero EVA27 y los adhesivos EVA27.

En la medida de la pegajosidad de los adhesivos termofusibles se implican dos procesos: el proceso de “pegado” (o acercamiento del vástago) y el proceso de “despegado” (o separación del vástago). El primero depende fuertemente de la mojabilidad, la cual depende a su vez de la viscosidad del material. El segundo depende principalmente de la elasticidad y la cohesión de la formulación. De esta forma, se obtendrá una elevada pegajosidad cuando exista una baja viscosidad durante la unión del vástago con el adhesivo, y una elevada cohesión y elasticidad durante la separación [73]. En el caso del adhesivo BTp, la combinación de una elevada viscosidad y cohesión en el rango de temperaturas entre 50 y 80°C da lugar a una elevada pegajosidad, aún cuando

la resina de politerpeno posee una pegajosidad relativamente baja y una compatibilidad limitada con el copolímero EBA.

Finalmente, se estudiaron las propiedades adhesivas de los adhesivos EBA y EVA27 por un lado mediante ensayos de pelado en T de uniones a materiales porosos (canvas) y a materiales apolares (film de polipropileno), y por otro lado mediante ensayos de cizalla a materiales polares (aluminio).

En la Figura III.3.6 se muestran las fuerzas de pelado de uniones canvas/adhesivo/canvas. Con este tipo de sustrato poroso, la viscosidad del adhesivo es un factor determinante en la adhesión. Para las formulaciones con resina de éster de pentaeritritol, el adhesivo en base EVA27 de mayor viscosidad, muestra una mayor adhesión que el adhesivo en base EBA. Con la resina de politerpeno, en cambio, el adhesivo en base EBA es el de mayor viscosidad y muestra mayor adhesión que el adhesivo en base EVA27. Por otra parte, la adhesión a canvas es mayor en los adhesivos que contienen resina de éster de pentaeritritol que en los que contienen resina de politerpeno. La mayor adhesión se obtiene con el adhesivo VRE, que es el más incompatible, observándose un fallo mixto de adhesión, cohesión del sustrato (parte de la pintura del otro lado del material traspasó la unión) y ruptura del sustrato (sobre todo en los bordes de la unión) – Figura III.3.7. Las uniones con los adhesivos EBA mostraron mayoritariamente un fallo mixto de cohesión del adhesivo y de adhesión.

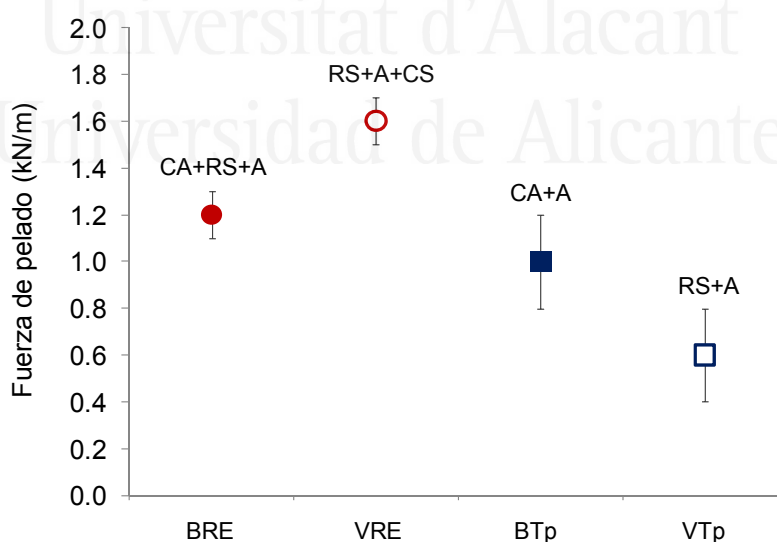


Figura III.3.6. Fuerzas de pelado en T de uniones canvas-adhesivo-canvas. Adhesivos en base EBA y EVA27. Tipos de fallo: CA (cohesión del adhesivo), RS (ruptura del sustrato), A (adhesión) y CS (cohesión del sustrato).

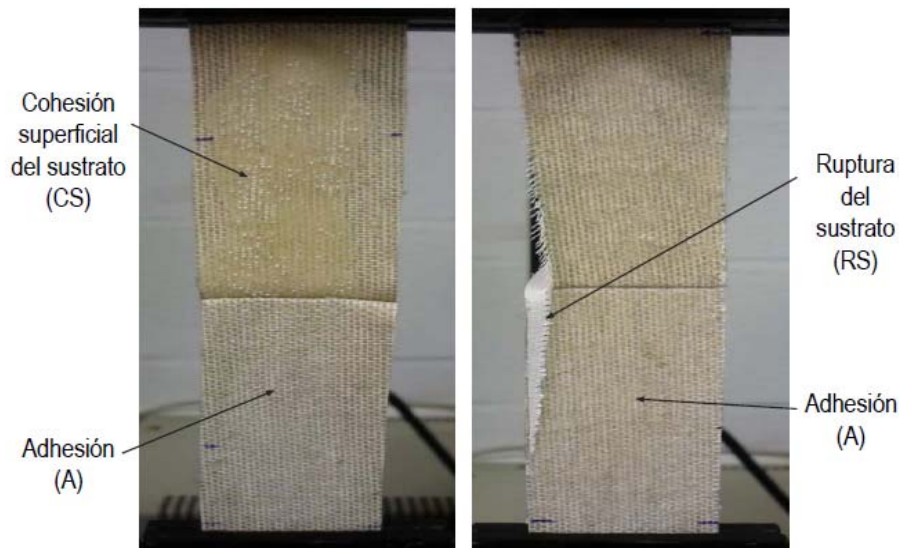


Figura III.3.7. Tipos de fallo observados en las uniones canvas-adhesivo termofusible-canvas.

En la Figura III.3.8 se muestran las fuerzas de pelado en T de uniones film de polipropileno-adhesivo-film de polipropileno con los adhesivos EBA y EVA27 conteniendo las dos resinas. Al ser el polipropileno un sustrato apolar muy difícil de unir, la adhesión en pelado es inferior a la obtenida en las uniones con canvas. La adhesión es algo mejor en las formulaciones en base EBA que en las formulaciones en base EVA27, debido probablemente a la menor polaridad del EBA. El fallo mayoritario de las uniones fue mixto de cohesión del adhesivo y adhesión (Figura III.3.9).

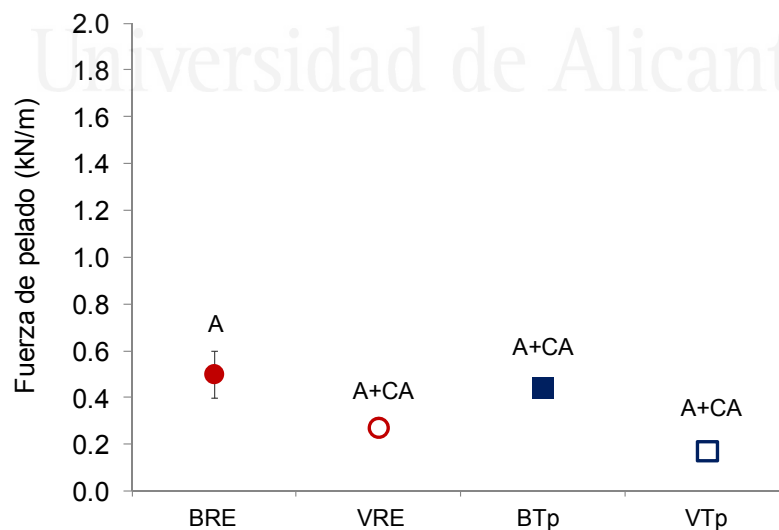


Figura III.3.8. Fuerza de pelado en T de uniones film de polipropileno-adhesivo-film de polipropileno. Adhesivos en base EBA y EVA27. Tipos de fallo: CA (cohesión del adhesivo) y A (adhesión).

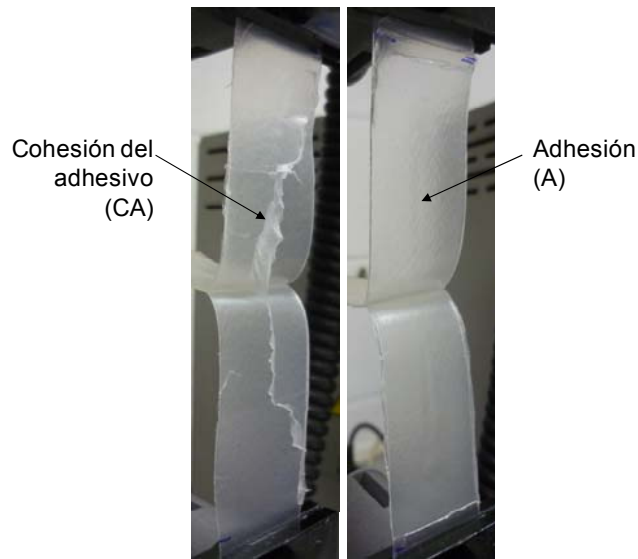


Figura III.3.9. Tipos de fallos observados en las uniones film de polipropileno-adhesivo termofusible-film de polipropileno.

Finalmente, se realizaron ensayos de adhesión bajo esfuerzos de cizalla en uniones aluminio-adhesivo termofusible-aluminio obteniéndose los resultados que se muestran en la Figura III.3.10. Con el adhesivo que contiene resina de éster de pentaeritritol se obtienen los mejores resultados de adhesión, siendo la adhesión parecida para las formulaciones en base EBA y EVA27. Con la resina de politerpeno, en cambio, se obtiene una adhesión menor, y es mayor en la unión realizada con la formulación en base EBA. El fallo mayoritario de las uniones fue mixto de cohesión del adhesivo y adhesión (Figura III.3.11).

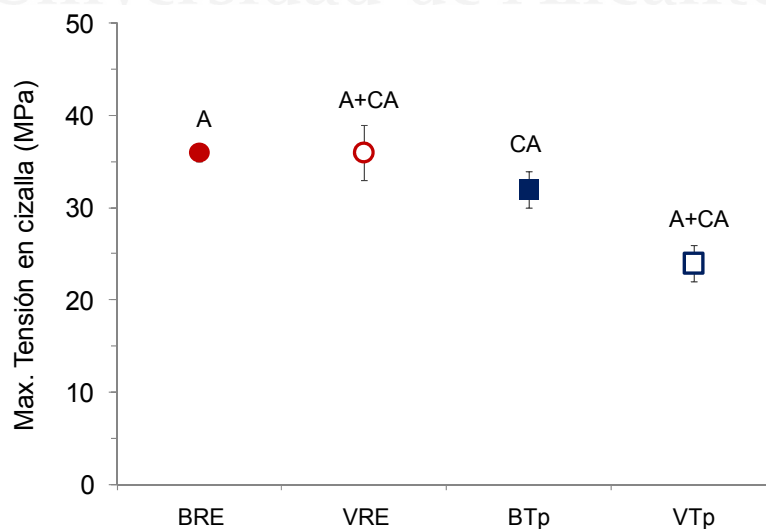


Figura III.3.10. Adhesión en cizalla de uniones aluminio-adhesivo-aluminio. Adhesivos en base EBA y EVA27. Tipos de fallo: CA (cohesión del adhesivo) y A (adhesión).

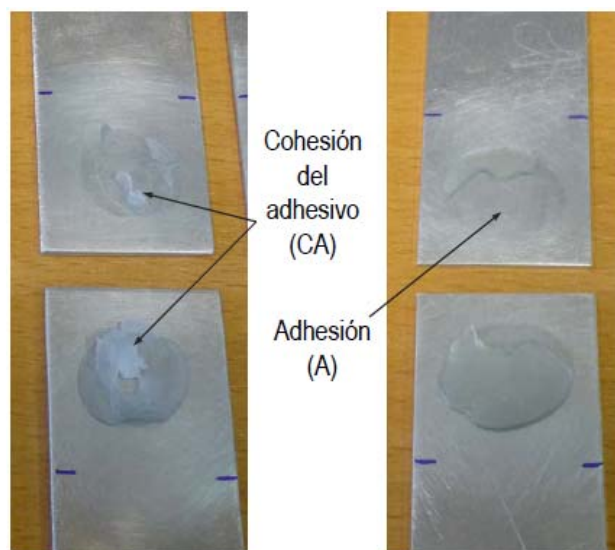


Figura III.3.11. Tipos de fallo observados en las uniones aluminio-adhesivo termofusible-aluminio.

III.3.4. CONCLUSIONES

La utilización de un copolímero de EBA en lugar de un copolímero EVA del 27% en peso en acetato de vinilo en la formulación de un adhesivo termofusible produce diferencias en las propiedades reológicas y térmicas, así como en compatibilidad y adhesión a diferentes sustratos.

Los adhesivos en base EBA muestran un tiempo de solidificación más corto (mayor incremento de módulo en un menor intervalo de temperatura), mayor tiempo abierto, mayor pegajosidad y mayor compatibilidad con resinas de diferente naturaleza que los adhesivos homólogos en base EVA.

El punto de reblandecimiento de los adhesivos termofusibles, tanto en base EBA como en base EVA, se determina por el punto de reblandecimiento de la cera Fischer-Tropsch y la adición de una resina a la formulación apenas cambia el punto de reblandecimiento. La cera Fisher-Tropsch es también la que aporta incompatibilidad a los adhesivos, aunque la compatibilidad puede mejorarse por adición de una resina compatible. En el caso del copolímero EBA, tanto la adición de una resina polar (éster de pentaeritritol) como la adición de una resina apolar (resina de politerpeno) aumenta la compatibilidad, mientras que en el copolímero EVA es la adición de una resina apolar (resina de politerpeno) la que mayor compatibilidad imparte, a pesar de que el copolímero EBA es más apolar que el copolímero EVA.

La compatibilidad de los adhesivos se ha determinado mediante DMTA, obteniéndose tendencias parecidas a las obtenidas con las medidas de los puntos de nube y de reblandecimiento, pero siendo más precisas.

Las formulaciones más compatibles presentan una menor viscosidad en estado fundido, una mayor cohesión a temperatura ambiente y una menor variación de la viscosidad con la temperatura en el caso de los adhesivos EBA.

La pegajosidad de los adhesivos de EBA es mayor que la de los de EVA, y la compatibilidad del copolímero con la resina no determina su pegajosidad. La temperatura a la que aparece la máxima pegajosidad es muy parecida en todos los adhesivos, situándose entre 60 y 70°C.

La viscosidad determina la adhesión a sustratos porosos como el canvas, debido a que una menor viscosidad proporciona un mejor mojado del mismo. La adhesión a canvas es mayor para los adhesivos con resina de éster de pentaeritritol, ya sea en base EBA o EVA. En relación a la adhesión a sustratos apolares como film de polipropileno, la adhesión es menor que a canvas, siendo algo mayor con los adhesivos en base EBA debida a la menor polaridad del copolímero EBA respecto al copolímero EVA. Bajo esfuerzos de cizalla, en cambio, las uniones adhesivas a un sustrato polar como el aluminio presentan mayor adhesión con las formulaciones con resina de éster de pentaeritritol, tanto en base EBA como en base EVA.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.4. PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES PREPARADOS CON DIFERENTES MEZCLAS DE COPOLÍMEROS EBA Y EVA

III.4.1. ANTECEDENTES

Recientemente se ha estudiado la viabilidad de la utilización de mezclas de polímeros en formulaciones de adhesivos termofusibles, principalmente debido a la necesidad de conseguir prestaciones específicas. Algunas patentes señalan que la utilización de una mezcla de los copolímeros de etileno y acrilato de butilo (EBA) y etileno y acetato de vinilo (EVA) en formulaciones adhesivas, permite la combinación de las buenas propiedades de ambos ya que, si bien el copolímero EBA presenta una elevada resistencia a la temperatura y una buena flexibilidad a bajas temperaturas, algunas formulaciones pueden ser demasiado blandas para su utilización como adhesivos termofusibles y la adición de un copolímero EVA puede mejorar esta propiedad [74].

En la patente de Liedermoo y colaboradores [9] se describe una formulación en base EBA con un 33% en peso de acrilato de butilo y elevado índice de fluidez (al menos 850 g/10 min), resina de colofonia y cera microcristalina o parafínica a la que se añade un copolímero EVA con un 10 y 40% en peso de acetato de vinilo, dando lugar a un adhesivo termofusible con viscosidad inferior a 3000 mPa.s a 135°C que puede ser

aplicado a bajas temperaturas (107-135°C). Dicho adhesivo resulta útil en el embalaje de productos congelados, sobre todo cuando uno de los sustratos a unir es una poliolefina.

Las patentes de Hanner y colaboradores [7, 8] describen adhesivos en base a una mezcla EBA/EVA de elevados índice de fluidez (mayor de 750 g/10 min) y contenidos en comonomero entre 30 y 40% en peso en el caso del copolímero EBA y entre el 20 y el 35% en peso en el caso del copolímero EVA, a los que se añade una resina de colofonia o terpeno-fenólica y una cera parafínica, microcristalina ó Fisher-Tropsch. Dichos adhesivos presentan una baja temperatura de aplicación, elevada resistencia al calor, tiempo de curado rápido y buena adhesión a bajas temperaturas.

Finalmente, en una patente de 1994, Hansen [74] describe un adhesivo en base a una mezcla EBA/EVA y una resina ó una mezcla de resinas de hidrocarburo, que posee un tiempo abierto mejorado (al menos 5 segundos), baja temperatura de aplicación y una buena resistencia a la fluencia cuando se aplica en forma de películas delgadas. Resalta además, la utilización de un EVA de índice de fluidez mayor a 500 g/10 min para evitar una elevada viscosidad y con un contenido en acetato de vinilo entre 23 y 30% en peso, puesto que con contenidos mayores el adhesivo se vuelve demasiado blando y amorfo, pero con contenidos menores no presenta suficiente pegajosidad. En el caso del copolímero EBA, el índice de fluidez debe ser mayor de 400 g/10 min y el contenido en acrilato de butilo debe estar en torno al 30-38% en peso, por las mismas razones.

Hasta donde sabemos, no hay estudios sobre la influencia en las propiedades reológicas, térmicas, adhesivas y de compatibilidad de adhesivos termofusibles en base a una mezcla de copolímeros EBA y EVA, por lo que el objetivo de este capítulo es analizar las propiedades de mezclas EBA (27% en peso de acrilato de butilo y 150 g/10 min de índice de fluidez) y dos EVAs de diferente contenido en acetato de vinilo (18 y 27% en peso de acetato de vinilo, ambos con 150g/10 min de índice de fluidez) en distintas proporciones, en formulaciones adhesivas con resina de politerpeno, cera microcristalina y cera Fisher-Tropsch, comparando las propiedades reológicas, térmicas, de compatibilidad y pegajosidad, así como la adhesión a diferentes sustratos de dichas formulaciones.

III.4.2. FORMULACIONES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES

Para balancear la polaridad del copolímero EBA se han preparado y caracterizado diferentes adhesivos termofusibles conteniendo diferentes proporciones de copolímero EVA, utilizando un copolímero EVA del 18% en peso en VA (EVA18) ó un copolímero

EVA del 27% en peso en VA (EVA27), una resina de politerpeno (Tp), una mezcla de ceras microcristalina (MC) y Fisher-Tropsch (FT) y un antioxidante. Las proporciones EBA/EVA fueron 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 y 0/100. En la Tabla III.4.1 se resume la composición de las formulaciones estudiadas en este apartado de la tesis doctoral.

Tabla III.4.1. Composición de los adhesivos termofusibles.

Adhesivo	Componente (% en peso)						
	EBA	EVA18	EVA27	Tp	FT	MC	Antiox.
EBA	39.8	-	-	39.8	12.1	7.8	0.5
EVA18	-	39.8	-	39.8	12.1	7.8	0.5
EVA27	-	-	39.8	39.8	12.1	7.8	0.5
EBA/EVA18-75/25	29.9	9.9	-	39.8	12.1	7.8	0.5
EBA/EVA18-50/50	19.9	19.9	-	39.8	12.1	7.8	0.5
EBA/EVA18-25/75	9.9	29.8	-	39.8	12.1	7.8	0.5
EBA/EVA27-75/25	29.9	-	9.9	39.8	12.1	7.8	0.5
EBA/EVA27-50/50	19.9	-	19.9	39.8	12.1	7.8	0.5
EBA/EVA27-25/75	29.9	-	29.9	39.8	12.1	7.8	0.5

III.4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las propiedades reológicas de los adhesivos se evaluaron mediante la medida de la viscosidad Brookfield y reología plato-plato.

El índice de fluidez de un polímero es inversamente proporcional a su viscosidad. Por ello, cabe esperar que polímeros de mayor índice de fluidez aporten una menor viscosidad a los adhesivos. En el caso de las formulaciones adhesivas con un solo tipo de copolímero, se obtiene una viscosidad similar tanto con EVA del 18% en VA como con EVA del 27% en VA (Figura III.4.1.a). Con el copolímero EBA, en cambio, se obtiene una viscosidad mucho mayor, a pesar de que los tres copolímeros poseen el mismo índice de fluidez. Esto puede deberse al mayor número de interacciones entre los grupos acrilato del EBA (ligeramente menos polares que los grupos acetato del EVA) y la resina de politerpeno (apolar).

En la Figura III.4.1.a se muestra la variación de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla medida a 160°C para los adhesivos que contienen mezclas de copolímeros EBA y EVA con 18% en peso de acetato de vinilo (EBA/EVA18). La viscosidad del adhesivo de EBA disminuye cuando se adiciona EVA18, sobre todo si la proporción de EVA18 es menor o igual al 50% en peso, indicio de una variación en el número de interacciones que puede indicar un cambio en la compatibilidad. Por otro lado, también disminuye la pseudoplasticidad del adhesivo de EBA al adicionar EVA18.

En la Figura III.4.1.b se muestra la variación de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla medida a 160°C para los adhesivos que contienen mezclas de copolímeros EBA y EVA con 27% en peso de acetato de vinilo (EBA/EVA27). En este caso, la formulación con una proporción 50/50 de EBA/EVA-27%VA presenta una viscosidad anormalmente alta y con similar pseudoplasticidad que la formulación con solamente EBA. La menor viscosidad corresponde a la formulación rica en EVA27 (mezclas en proporción 25% EBA/75% EVA27), seguida por la formulación rica en EBA (mezcla en proporción 75% EBA/25% EVA27).

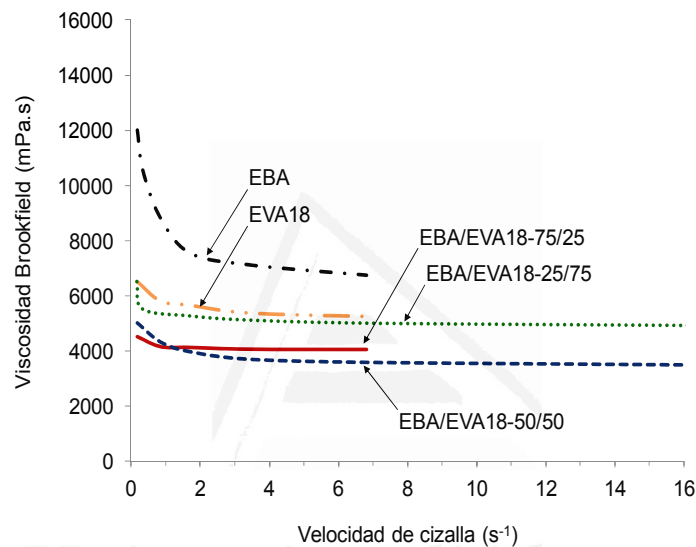


Figura III.4.1.a. Variación de la viscosidad Brookfield con la velocidad de cizalla a 160°C para los adhesivos EBA/EVA18.

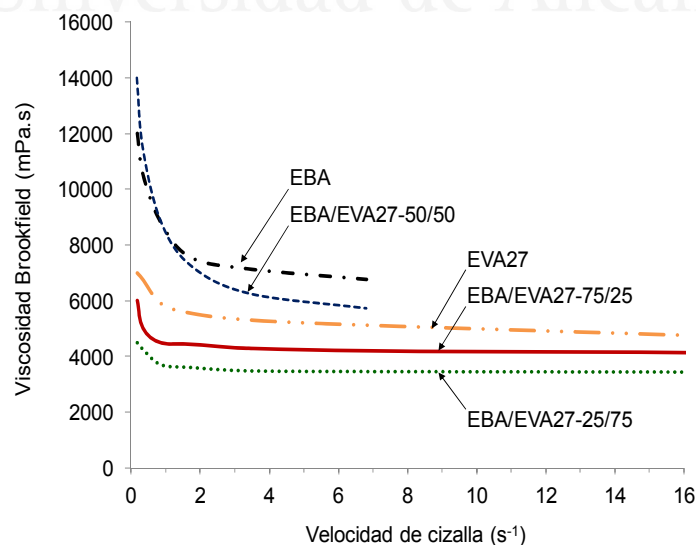


Figura III.4.1.b. Variación de la viscosidad Brookfield con la velocidad de cizalla a 160°C para los adhesivos EBA/EVA27.

Las propiedades reológicas también fueron analizadas mediante reología plato-plato. En las Figuras III.4.2.a y III.4.2.b se muestran las variaciones de los módulos elásticos en función de la temperatura para los adhesivos EBA/EVA18 y EBA/EVA27 respectivamente, y en la Tabla III.4.2 se resumen los principales resultados obtenidos.

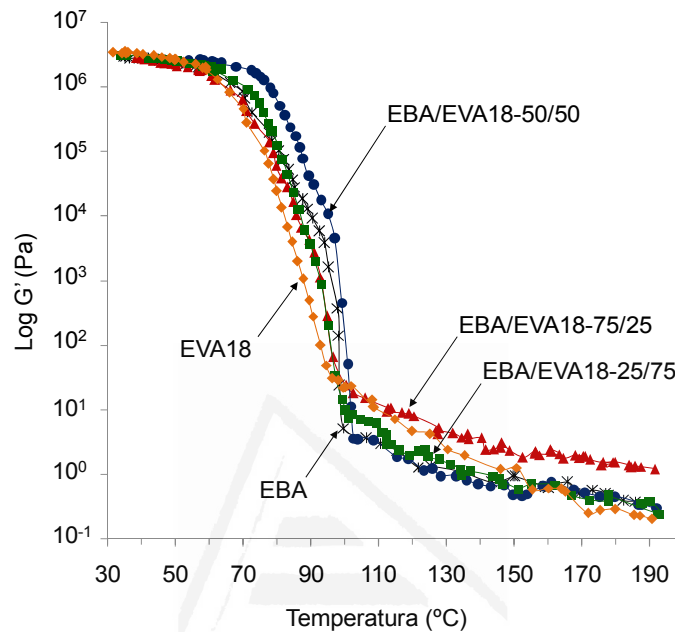


Figura III.4.2.a. Variación del módulo elástico (G') en función de la temperatura para los adhesivos EBA/EVA18.

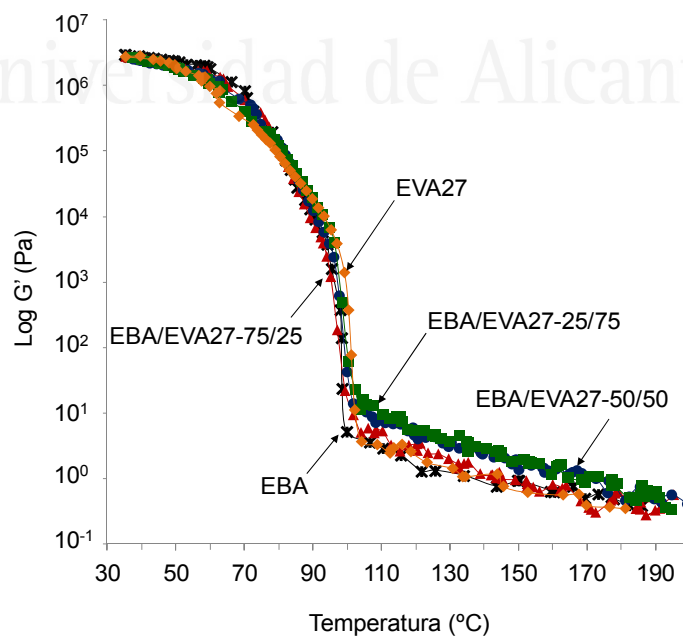


Figura III.4.2.b. Variación del módulo elástico (G') en función de la temperatura para los adhesivos EBA/EVA27.

Todos los adhesivos presentan un módulo elástico alto ($>10^6$ Pa) a temperatura ambiente. La región en la que se produce el cruce de los módulos elástico y viscoso ($\Delta G'_c$) determina el tiempo de solidificación del adhesivo, que se correlaciona con el intervalo de temperaturas en que dicho cruce de módulos se produce (ΔT_c). La utilización de mezclas EBA/EVA18 no modifica el tiempo de solidificación del adhesivo con respecto al obtenido en el adhesivo con un solo copolímero, ya sea EBA ó EVA del 18% en VA. La utilización mezclas EBA/EVA27, en cambio, produce un tiempo de solidificación similar al del adhesivo en base EBA, pero menor al del adhesivo en base EVA del 27% en VA. Cuando se utilizan mezclas de copolímeros EBA y EVA, el tiempo de solidificación no varía ni con la proporción de copolímeros, ni con el porcentaje de acetato de vinilo del EVA, en concordancia con resultados anteriores (Capítulo III.1) en donde se vio que el tiempo de solidificación depende mayoritariamente de la naturaleza de la cera presente en la formulación. En cambio, el incremento de los módulos sí depende del porcentaje de acetato de vinilo del EVA, siendo mayor para las mezclas EBA/EVA18 que para las mezclas EBA/EVA27. Esto puede deberse a un mayor grado de cristalinidad de las mezclas EBA/EVA18, fruto de un mayor porcentaje molar de polietileno. Además, el copolímero EVA del 18% en peso en VA posee una mayor dureza y resistencia a la tracción que el copolímero EVA del 27% en peso en VA, aunque es menos elástico (Tabla II.1), por ello promueve un mayor módulo G' en las formulaciones que lo contienen.

Tabla III.4.2. Resultados de reología plato-plato de los adhesivos EBA/EVA.

Copolímero/Adhesivo	T_c (°C)	G_c (KPa)	ΔT_c (°C)	$\Delta G'_c$ (Pa)
EBA	82	73	41	1940
EVA18	80	26	39	1801
EVA27	83	50	51	1650
EBA/EVA18-75/25	84	22	44	1290
EBA/EVA18-50/50	93	18	42	2050
EBA/EVA18-25/75	86	14	41	1780
EBA/EVA27-75/25	91	7	41	1350
EBA/EVA27-50/50	93	6	41	976
EBA/EVA27-25/75	95	7	44	959

Para un adhesivo termofusible, un mayor tiempo abierto puede relacionarse con una menor temperatura de cruce de los módulos elástico y viscoso (T_c), dado que dicha temperatura indica el punto a partir del cual se alcanzan las propiedades finales del adhesivo. Como se observa en la Tabla III.4.2, el tiempo abierto de los adhesivos con un solo copolímero se acorta (T_c se desplaza a mayores temperaturas) cuando se utilizan

mezclas EBA/EVA. Las mezclas EBA/EVA27 son las que menor tiempo abierto aportan al adhesivo, siendo esta disminución ligeramente mayor al aumentar la proporción de EVA del 27% en VA. En cuanto a las mezclas EBA/EVA18, el tiempo abierto es similar para las mezclas con proporción 75/25 y 25/75, pero se acorta en la mezcla 50/50.

Mediante DMTA se estudió la elasticidad de los adhesivos termofusibles EBA/EVA a bajas temperaturas. En la Figura III.4.3.a y III.4.3.b se muestra la variación del módulo elástico o de almacenamiento (E') en función de la temperatura para los adhesivos EBA/EVA18 y EBA/EVA27 respectivamente. Se produce un aumento de la elasticidad a temperaturas por debajo de 0°C para las formulaciones EBA/EVA18 en proporción 75/25 y 25/75, y para las formulaciones EBA/EVA27 en proporción 75/25 respecto a la de los adhesivos con un solo copolímero. Curiosamente, los módulos de los adhesivos con mezcla de copolímeros EBA y EVA en la zona vítrea y en la zona cauchosa son inferiores a los de los de los copolímeros puros, indicando una sinergia de propiedades, la cual se relaciona con cambios de la compatibilidad que se analizarán más adelante.

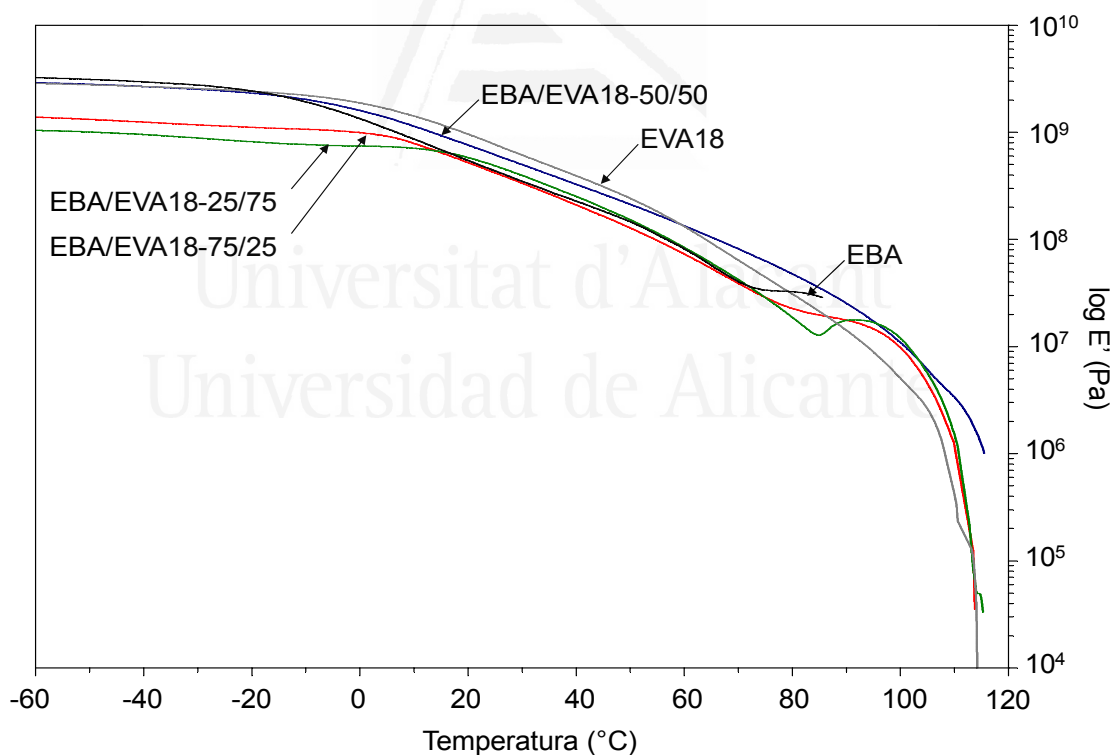


Figura III.4.3.a. Variación del módulo elástico ó de almacenamiento (E') en función de la temperatura para los adhesivos EBA/EVA18. Estudios DMTA.

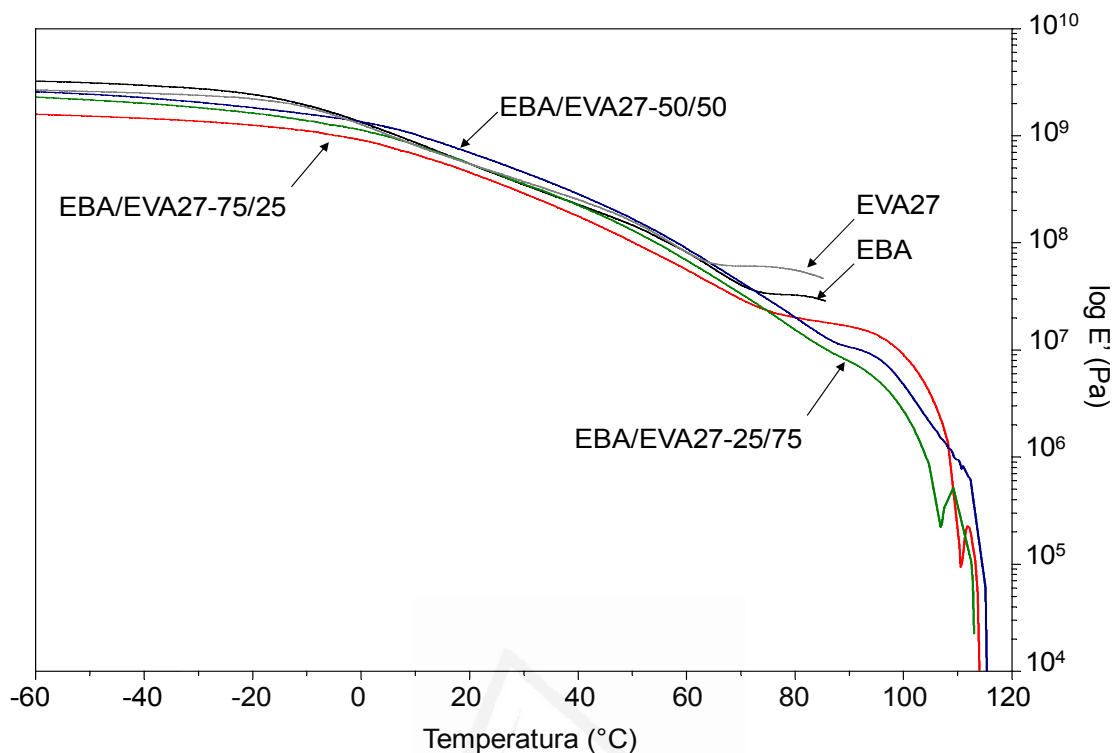


Figura III.4.3.b. Variación del módulo elástico ó de almacenamiento (E') en función de la temperatura para los adhesivos EBA/EVA27. Estudios DMTA.

Se realizaron estudios de pegajosidad de las formulaciones EBA/EVA. Teniendo en cuenta que la resina se mezcla con la fase amorfa del polímero y sirve principalmente para mejorar la pegajosidad de los adhesivos termofusibles, se estudió la variación de las fases amorfas y cristalinas en los adhesivos termofusibles obtenidos con las diferentes mezclas EBA/EVA. En la Tabla III.4.3 se muestra la variación del porcentaje de molar de acrilato de butilo (BA), acetato de vinilo (VA) y polietileno (PE) para cada formulación. El PE contribuye a la fracción cristalina, mientras que los comonómeros BA y VA contribuyen a la fracción amorfa. Se observa una ligera disminución de la fracción cristalina al adicionar EVA del 27% en VA en las mezclas EBA/EVA.

En la Figura III.4.4.a se muestra la variación de la pegajosidad en función de la temperatura para los adhesivos EBA/EVA18. La mayor pegajosidad corresponde a la formulación con EVA del 18%VA, seguido por la formulación de EBA. Al utilizar mezclas EBA/EVA18, la pegajosidad disminuye respecto al de los adhesivos en base a un solo copolímero, el intervalo con pegajosidad considerable se estrecha y se sitúa entre los del EBA y EVA18. La mezcla en proporción 50/50 es una excepción, pues imparte una mayor pegajosidad, en un intervalo de temperaturas estrecho que se desplaza a mayores temperaturas (Tabla III.4.4).

Tabla III.4.3. Porcentaje molar de comonómeros presente en cada mezcla EBA/EVA.

Adhesivo	% Moles		
	BA	VA	PE
EBA	7.5	0.0	92.5
EVA18	0.0	7.5	92.5
EVA27	0.0	10.7	89.3
EBA/EVA18-75/25	5.6	1.9	92.5
EBA/EVA18-50/50	3.8	3.8	92.5
EBA/EVA18-25/75	1.9	5.6	92.5
EBA/EVA27-75/25	5.6	2.7	91.7
EBA/EVA27-50/50	3.8	5.4	90.9
EBA/EVA27-25/75	1.9	8.0	90.1

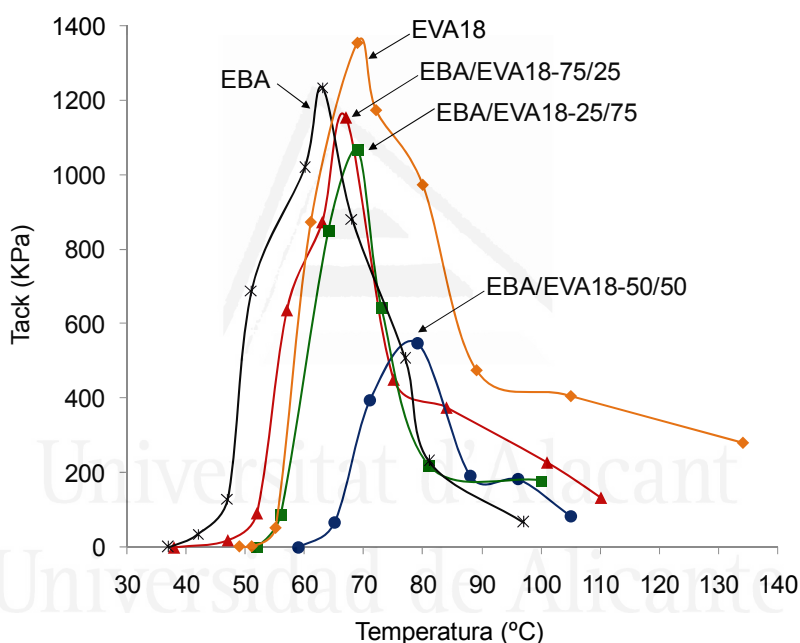


Figura III.4.4.a. Variación de la pegajosidad con la temperatura para los adhesivos EBA/EVA18.

En la Figura III.4.4.b se muestra la variación de la pegajosidad en función de la temperatura para los adhesivos EBA/EVA27. En este caso, la menor pegajosidad corresponde al adhesivo de EVA del 27% en VA. La pegajosidad aumenta al utilizar mezclas EBA/EVA27, en mayor medida cuanto mayor es la proporción de EBA, llegando a ser incluso superior a la del adhesivo con sólo EBA cuando se añade 25% de EVA27. Comparando con formulaciones homólogas con EVA del 18% en VA, se observa un aumento de la pegajosidad, que coincide con la disminución de la proporción molar de PE, esto es, con el incremento de la fracción amorfa en el adhesivo. Además, en todos los casos el máximo de pegajosidad se desplaza a menores temperaturas al adicionar EVA27 al EBA (Tabla III.4.4).

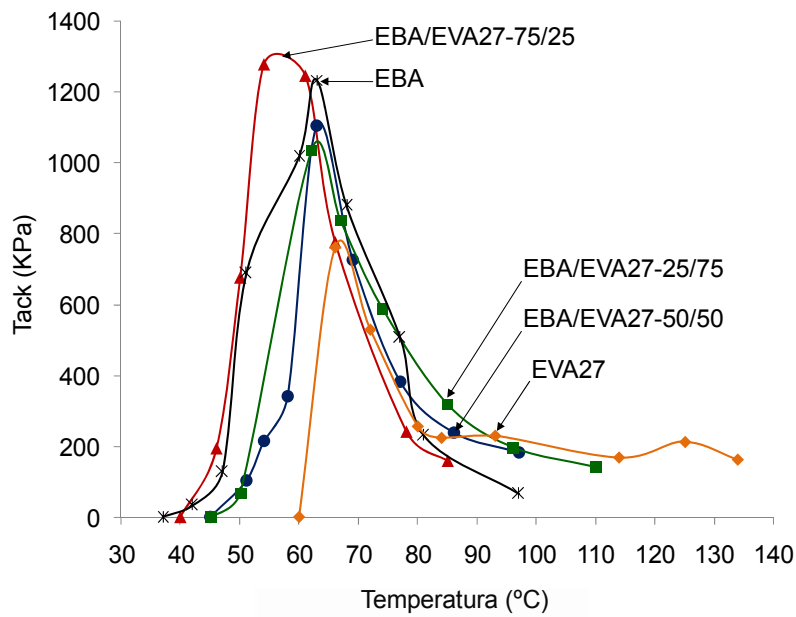


Figura III.4.4.b. Variación de la pegajosidad con la temperatura para los adhesivos EBA/EVA27.

Tabla III.4.4. Valores de pegajosidad máxima y de temperatura de máxima pegajosidad de los adhesivos EBA/EVA.

Adhesivo	Pegajosidad máx. (KPa)	T _{peg. máx.} (°C)
EBA	1234	63
EVA18	1355	69
EVA27	762	66
EBA/EVA18-75/25	1153	67
EBA/EVA18-50/50	548	79
EBA/EVA18-25/75	1067	69
EBA/EVA27-75/25	1279	54
EBA/EVA27-50/50	1105	63
EBA/EVA27-25/75	1036	62

La compatibilidad de las mezclas EBA/EVA puede influir en su miscibilidad con los demás componentes del adhesivo. Para estudiarla se prepararon mezclas binarias EBA-EVA18 (B/V18) y EBA-EVA27 (B/V27) en las mismas proporciones que las utilizadas en los adhesivos y se realizaron ensayos de DMTA. En todos los casos aparecen dos máximos de tangente delta, tanto para los copolímeros puros como para las mezclas binarias (Figuras III.4.5.a y III.4.5.b). El primer máximo de tangente delta es el que muestra la mayor disipación de energía y corresponde al inicio del movimiento de las cadenas en la fase amorfa (BA y VA). Le sigue inmediatamente el movimiento de las cadenas de la fase cristalina constituida por el PE que se traduce en un segundo máximo de tangente delta a mayor temperatura que el primero.

En la Figura III.4.5.a se muestra la variación de la tangente delta frente a la temperatura para el copolímero EBA (B), el copolímero EVA del 18% en acetato de vinilo (V18) y sus mezclas binarias en distintas proporciones (B/V18). A medida que disminuye la proporción de EBA en la mezcla, la diferencia entre el primer máximo de tangente delta de la mezcla binaria y el primer máximo del EBA aumenta (los máximos a menor temperatura de las mezclas binarias se desplazan a mayores temperaturas). Además, a medida que aumenta la proporción de EVA18, la diferencia entre el máximo a mayor temperatura de la mezcla binaria y el máximo a mayor temperatura del EVA18 también aumenta (los máximos a mayor temperatura de las mezclas binarias se desplazan a menores temperaturas). El acercamiento de ambos máximos se traduce en un aumento de la compatibilidad de la mezcla binaria B/V18 al aumentar el contenido en EVA del 18%VA. Además, al aumentar la cantidad de EVA18 los valores de tangente delta disminuyen en el máximo a menor temperatura, indicando una mayor cohesión de la fase amorfa (mayor número de interacciones) y posiblemente una mayor compatibilidad de las mezclas binarias al aumentar la cantidad de EVA18.

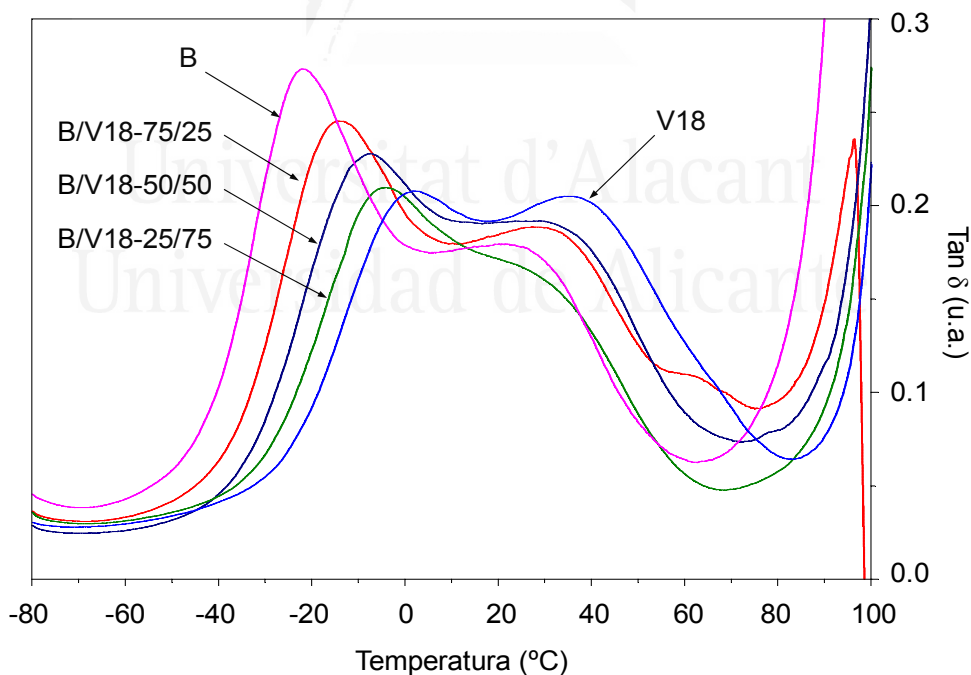


Figura III.4.5.a. Variación de la tangente delta en función de la temperatura para los copolímeros y las mezclas binarias B/V18. Experimentos de DMTA.

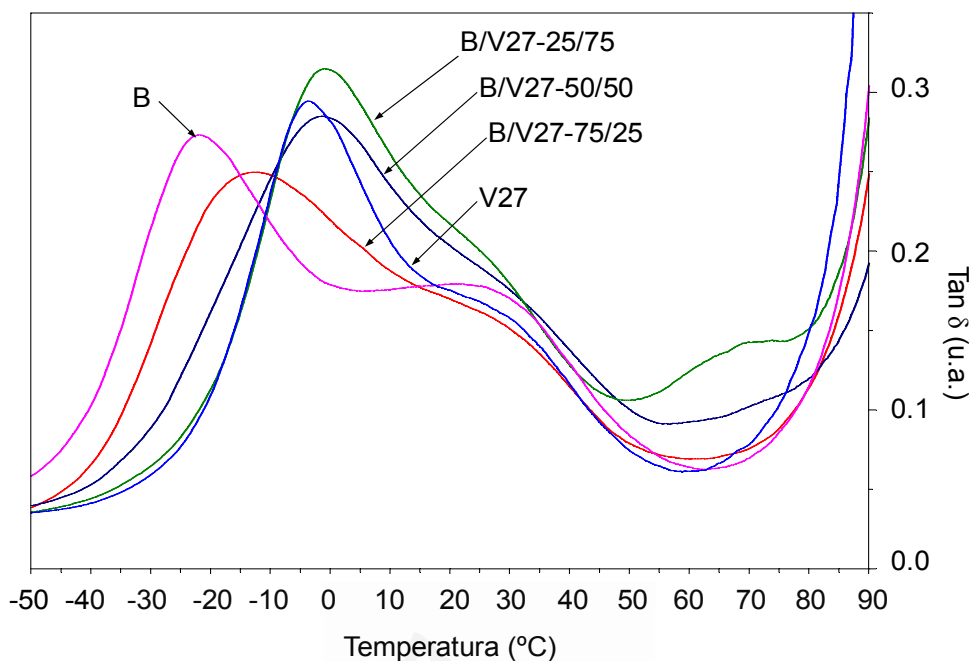


Figura III.4.5.b. Variación de la tangente delta en función de la temperatura para los copolímeros y las mezclas binarias B/V27. Experimentos de DMTA.

En las mezclas binarias con EVA del 27% en acetato de vinilo (Figura III.4.5.b), el máximo de tangente delta a menor temperatura se desplaza a mayores temperaturas conforme se aumenta el contenido en EVA27, siendo similar el desplazamiento cuando el contenido en EBA es igual ó menor del 50%. Por otra parte, el máximo de tangente delta a mayor temperatura, en cambio, es similar al observado en el copolímero EVA27 y se mantiene casi constante al aumentar el contenido de EVA27. Por tanto, el copolímero EBA es más compatible con el copolímero EVA del 27% en VA que con el copolímero EVA del 18% en VA pues los máximos de tangente delta de las mezclas binarias están más próximos y prácticamente no varían al variar la proporción de EVA.

Al añadir la resina de politerpeno y la mezcla de ceras Fisher-Tropsch y microcristalina a las mezclas binarias EBA/EVA, la compatibilidad de las mismas cambia. En las Figuras III.4.6.a y b se muestra la variación de la tangente delta en función de la temperatura para los adhesivos EBA/EVA18 y EBA/EVA27 respectivamente. En ambos casos, los máximos de tangente delta se desplazan a mayores temperaturas que en las mezclas binarias B/V18 y B/V27 respectivamente. Por una parte, el adhesivo en base EVA del 27% en VA presenta un menor intervalo de temperaturas entre los máximos de tangente delta ($\Delta T_{\alpha-\beta}$) que en los adhesivos en base EBA ó EVA del 18% en VA, por lo que es más compatible (Tabla III.4.5). Sin embargo, cuando se adiciona EVA27 al EBA (adhesivos en base

EBA/EVA27), la compatibilidad disminuye, en mayor medida cuanto mayor es el contenido en copolímero EVA27. Por otra parte, en los adhesivos EBE/EVA18, la compatibilidad también disminuye respecto a la de los adhesivos preparados con un solo copolímero, en mayor medida cuanto mayor es el contenido en copolímero EVA18, excepto para la formulación de proporción 25% EBA/75% EVA18 que es más compatible que las otras dos.

Si se comparan formulaciones homólogas pero con EVAs de diferente contenido en acetato de vinilo, se observa que las mezclas EBA/EVA27 muestran una mayor compatibilidad que la de las mezclas EBA/EVA18 con la resina de politerpeno y la mezcla de ceras Fisher-Tropsch y microcristalina.

La mayor compatibilidad del adhesivo EVA27 y de los adhesivos en base EBA/EVA27 coincide con el menor contenido molar en polietileno en dichas formulaciones. Si en el Capítulo III.1 se indicaba que la incompatibilidad del adhesivo venía marcada por la presencia de la cera Fisher-Tropsch, de mayor cristalinidad que la de los demás componentes, en este capítulo se muestra que una menor cristalinidad (menor contenido molar de polietileno) en la mezcla polimérica EBA/EVA facilita la compatibilización con la cera Fisher-Tropsch dando lugar a una mejora en la compatibilidad del adhesivo.

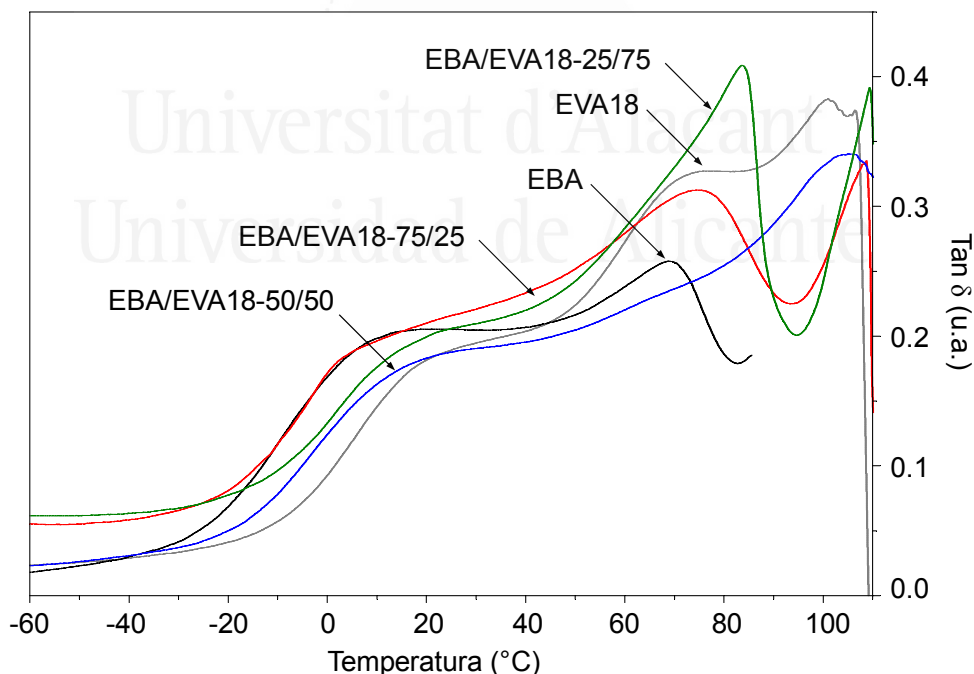


Figura III.4.6.a. Variación de la tangente delta en función de la temperatura para los adhesivos EBA/EVA18 en distintas proporciones. Experimentos de DMTA.

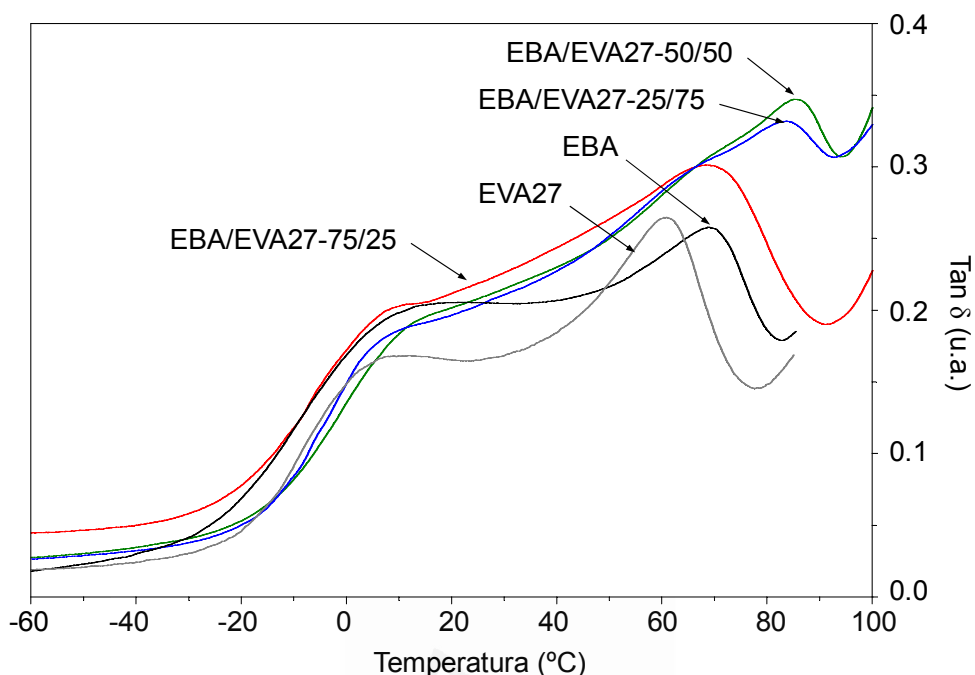


Figura III.4.6.b. Variación de la tangente delta en función de la temperatura para los adhesivos EBA/EVA27 en distintas proporciones. Experimentos de DMTA.

Tabla III.4.5. Resultados de los estudios DMTA de los adhesivos en base EBA/EVA.

Adhesivo	T_{β} (°C)	Tan δ_{β} (u.a.)	T_{α} (°C)	Tan δ_{α} (u.a.)	$\Delta T_{\alpha-\beta}$
EBA	18	0.21	69	0.26	51
EVA18	25	0.19	78	0.33	53
EVA27	12	0.17	60	0.26	48
EBA/EVA18-	7	0.19	76	0.31	69
EBA/EVA18-	26	0.19	105	0.34	79
EBA/EVA18-	26	0.21	84	0.41	58
EBA/EVA27-	11	0.20	69	0.30	58
EBA/EVA27-	16	0.20	85	0.35	69
EBA/EVA27-	13	0.19	84	0.33	71

La compatibilidad de los adhesivos en base EBA/EVA también fue analizada mediante medidas del punto de nube, cuyos resultados se incluyen en la Tabla III.4.6. Los adhesivos EBA/EVA18 poseen un punto de nube mayor que los adhesivos en base EBA ó EVA18, por lo que son menos compatibles, a excepción del adhesivo de proporción EBA/EVA18 igual a 25/75 que muestra un punto de nube similar al de base EBA. En los adhesivos en base EBA/EVA27, los puntos de nube son superiores a los de los adhesivos con un solo copolímero, pero no se observa una tendencia tan clara al variar la proporción EBA/EVA27 como se observaba con DMTA. Esto puede deberse posiblemente a la menor precisión de este método respecto a la del uso de DMTA.

Tabla III.4.6. Punto de reblandecimiento y punto de nube de los adhesivos en base EBA/EVA.

Adhesivo	Punto de Reblandecimiento (°C)	Punto de nube (°C)
EBA	104	95
EVA18	104	90
EVA27	107	95
EBA/EVA18-75/25	104	96
EBA/EVA18-50/50	106	99
EBA/EVA18-25/75	103	94
EBA/EVA27-75/25	105	98
EBA/EVA27-50/50	106	100
EBA/EVA27-25/75	106	96

El punto de reblandecimiento de un adhesivo termofusible depende en gran medida del punto de fusión de las ceras. Como se observa en la Tabla III.4.6, el punto de reblandecimiento de los adhesivos en base EBA, EVA18 y EVA27 apenas se modifica al utilizar mezclas de copolímeros, probablemente debido a que, aunque existen variaciones de compatibilidad del sistema, estas no son tan significativas.

La adhesión de las formulaciones se evaluó mediante ensayos de pelado en T de uniones film de polipropileno-adhesivo-film de polipropileno y aluminio flexible-adhesivo-aluminio flexible.

En las Figuras III.4.7.a y III.4.7.b se muestran los resultados de los ensayos de pelado en T de uniones de film de polipropileno con los adhesivos EBA/EVA18 y EBA/EVA27 respectivamente. La adhesión a polipropileno del adhesivo en base EBA mejora al utilizar una mezcla EBA/EVA27 en proporciones 75/25 y 50/50 ó una mezcla EBA/EVA18 en proporciones 75/25. En los tres casos se observa un fallo de adhesión tipo *stick-slip*.

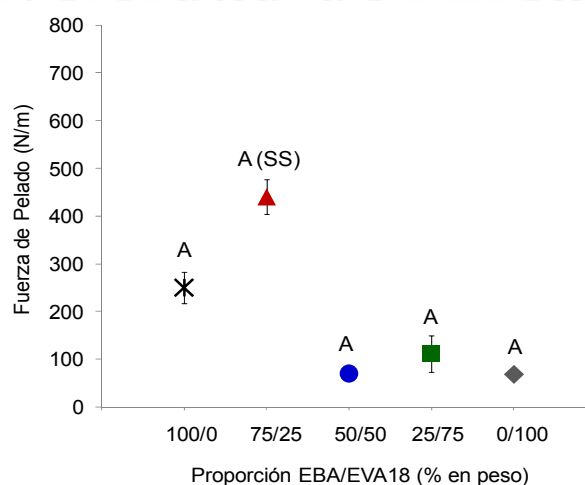


Figura III.4.7.a. Fuerzas de pelado en T de uniones film de polipropileno-adhesivo-film de polipropileno. Adhesivos EBA/EVA18. Tipos de fallo: A (adhesión) y A(SS) (adhesión tipo *stick-slip*).

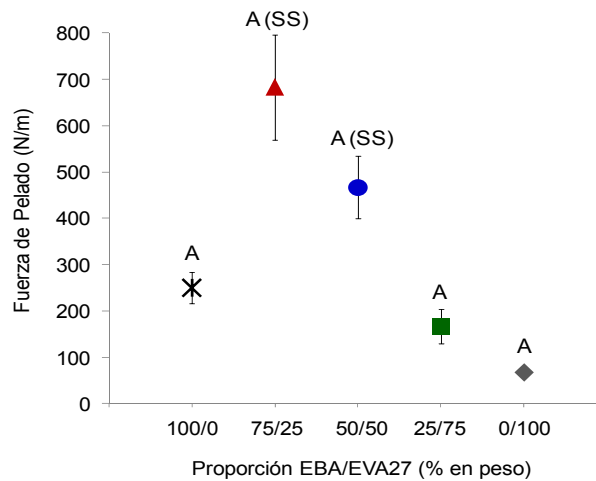


Figura III.4.7.b. Fuerzas de pelado en T de uniones film de polipropileno-adhesivo-film de polipropileno. Adhesivos EBA/EVA27. Tipos de fallo: A (adhesión) y A(SS) (adhesión tipo *stick-slip*).

En las Figuras III.4.8.a y III.4.8.b se muestran los resultados de los ensayos de pelado en T de uniones de aluminio flexible con los adhesivos EBA/EVA18 y EBA/EVA27 respectivamente. El adhesivo en base EBA muestra una baja adhesión a aluminio, la cual no se mejora al utilizar mezclas EBA/EVA18. Sin embargo, utilizando mezclas EBA/EVA27, la adhesión a aluminio aumenta, sobre todo con la mezcla de proporción 50/50.

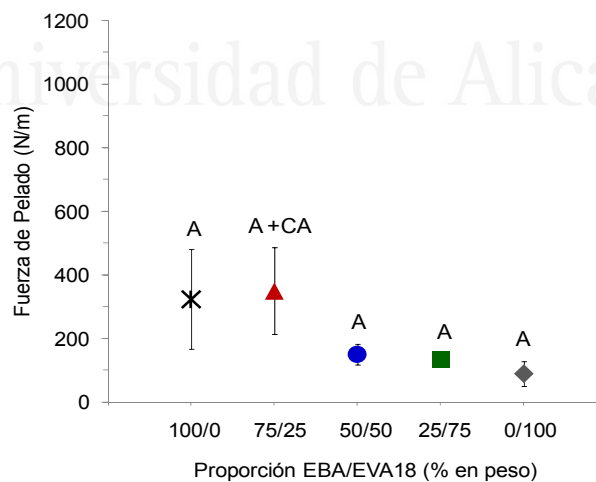


Figura III.4.8.a. Fuerzas de pelado en T de uniones aluminio flexible-adhesivo-aluminio flexible. Adhesivos EBA/EVA18. Tipos de fallo: A (adhesión), CA (cohesión del adhesivo).

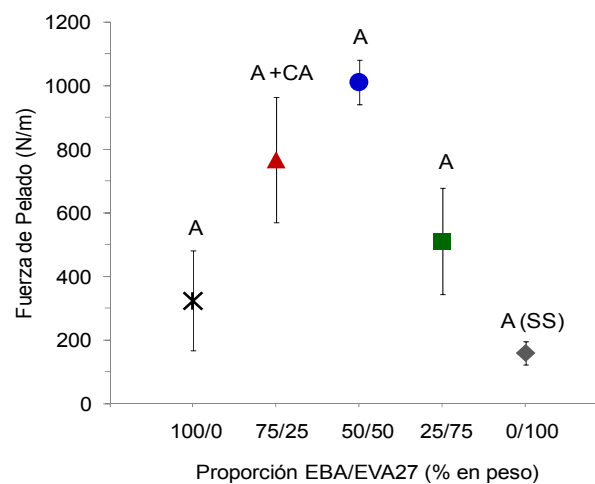


Figura III.4.8.b. Fuerzas de pelado en T de uniones aluminio flexible-adhesivo-aluminio flexible. Adhesivos EBA/EVA27. Tipos de fallo: A (adhesión), CA (cohesión del adhesivo), A(SS) (adhesión tipo *stick-slip*).

III.4.4. CONCLUSIONES

La adición de copolímero EVA del 18% en peso de acetato de vinilo a la formulación en base EBA con resina de politerpeno y mezcla de ceras produce una disminución de la viscosidad Brookfield a 160°C y de la pseudoplasticidad. Al aumentar la proporción de EVA-18%VA, disminuye el módulo en el cruce de los módulos elástico y viscoso, y el tiempo abierto de los adhesivos se acorta, aunque el tiempo de solidificación, que depende exclusivamente de la naturaleza de las ceras, es cercano al del adhesivo en base EBA. La variación de la naturaleza y proporción de fase amorfa al añadir EVA del 18% a formulaciones en base EBA, modifica la pegajosidad de los adhesivos estrechando el intervalo de temperaturas con pegajosidad considerable y disminuyendo drásticamente la pegajosidad cuando la proporción EBA/EVA18 es 50/50. Por otro lado, si bien la compatibilidad de las mezclas binarias EBA-EVA del 18% aumenta al aumentar el contenido en copolímero EVA del 18%VA, cuando se utiliza esta mezcla de copolímeros en las formulaciones con resina de politerpeno y mezcla de ceras microcristalina y Fisher-Tropsch, la compatibilidad de los adhesivos disminuye respecto a la de los adhesivos en base EBA ó EVA del 18%. Con la adición de copolímero EVA del 18% a la formulación adhesiva en base EBA, no se mejora la adhesión a polipropileno ni a aluminio, a excepción de la formulación con proporción 75/25 que posee una mejor adhesión a polipropileno.

La adición de copolímero EVA del 27% de acetato de vinilo también disminuye la viscosidad Brookfield a 160°C y la pseudoplasticidad de los adhesivos termofusibles en base EBA. Sin embargo, para una proporción EBA/EVA-27%VA del 50/50 se obtiene una elevada viscosidad y pseudoplasticidad, casi del mismo orden que la de la formulación en base EBA. Al añadir copolímero EVA-27% VA, tanto el módulo en el cruce como la magnitud del salto de los módulos disminuye notablemente y la temperatura de cruce de módulos se incrementa en más de 9°C, por lo que se acorta el tiempo abierto. Las formulaciones presentan un intervalo de temperaturas con pegajosidad considerable más estrecho aunque la pegajosidad máxima sigue siendo alta y se da a temperaturas similares que en la formulación en base EBA. La compatibilidad de las mezclas binarias EBA-EVA del 27% es mayor que la de las mezclas binarias con el copolímero EVA del 18%. Cuando se añade la resina y la mezcla de ceras, la compatibilidad disminuye pero, a diferencia de las formulaciones en base EBA/EVA18 en donde la mayor compatibilidad se produce al aumentar el contenido en copolímero EVA del 18%, en las formulaciones en base EBA/EVA27, la mayor compatibilidad se da para menor proporción de copolímero EVA del 27%. Las propiedades de adhesión tanto a un sustrato difícil de unir como el polipropileno, como a un sustrato polar como el aluminio, pueden mejorarse al utilizar una mezcla de EBA y EVA del 27% en VA en proporción 75/25 ó 50/50, debido al buen balance de propiedades que se consigue.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO IV

Conclusiones generales

IV. CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se han preparado y caracterizado adhesivos termofusibles en base a un copolímero de etileno y acrilato de butilo (EBA), utilizando resinas y ceras de diferente naturaleza. Se estudiaron sus propiedades reológicas, térmicas, adhesivas y de compatibilidad, relacionándolas con la influencia de la naturaleza y cantidad de cera, así como con la naturaleza de la resina. Las formulaciones adhesivas en base EBA, resina (éster de pentaeritritol ó de politerpeno) y mezcla de ceras (microcristalina y Fisher Tropsch), fueron comparadas con formulaciones homólogas en base a un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) con un contenido en comonomero del 27% en peso, estudiando la variación de las propiedades reológicas, térmicas, adhesivas y de compatibilidad en cada caso. Finalmente, se estudió la influencia de utilizar en lugar de un solo copolímero, una mezcla de copolímeros EBA/EVA en diferentes proporciones y con dos copolímeros EVA de distinto contenido en acetato de vinilo (18 y el 27% en peso) en las propiedades de un adhesivo termofusible con resina de politerpeno y mezcla de ceras microcristalina y Fisher Tropsch.

Considerando los resultados experimentales obtenidos en este trabajo y la discusión de los mismos, se pueden obtener las siguientes conclusiones generales:

1) En una formulación adhesiva en base EBA y resina de éster de pentaeritritol, la naturaleza de las ceras influye en las propiedades reológicas, térmicas, adhesivas y de compatibilidad.

La cera microcristalina, debido a su alto contenido en material amorfo, incrementa la viscosidad y pseudoplasticidad del adhesivo a 160°C, proporciona un mayor tiempo

abierto y una mayor pegajosidad que la cera Fisher-Tropsch. Además, la cera microcristalina es más compatible con el copolímero EBA y la resina que la cera Fisher-Tropsch y proporcionan mayores valores de adhesión tanto a sustratos apolares (como el polipropileno) como polares (como el aluminio).

La cera Fisher-Tropsch aporta a las formulaciones de copolímero EBA y resina de éster de pentaeritritol, pseudoplasticidad a bajas temperaturas, menor viscosidad y menor pegajosidad que la cera microcristalina. Debido a su alta cristalinidad, posee un elevado punto de fusión y dota al adhesivo de una mayor temperatura de reblandecimiento, una mayor cohesión pero una menor flexibilidad. Es menos compatible con el copolímero EBA y la resina de éster de pentaeritritol que la cera microcristalina y los adhesivos que la contienen muestran una adhesión menor tanto a polipropileno como a aluminio.

La utilización de una mezcla de ceras consistente en 61% en peso de cera Fisher-Tropsch y 39% en peso de cera microcristalina, disminuye en mayor medida la viscosidad del adhesivo y aporta pseudoplasticidad a altas temperaturas en comparación a la utilización de una sola cera. También acorta el tiempo de solidificación del adhesivo, aumenta la pegajosidad en un intervalo amplio de temperaturas, mejora la compatibilidad y da buena adhesión.

El aumento del contenido de mezcla de ceras Fisher-Tropsch y microcristalina del 20% al 33% en peso en el adhesivo, utilizando la misma proporción de copolímero EBA y de resina de éster de pentaeritritol, produce una marcada disminución de la viscosidad, la pegajosidad y la adhesión. No obstante, no se modifica el tiempo abierto, se acorta el tiempo de solidificación, se incrementa la pseudoplasticidad a 160°C y disminuye ligeramente la compatibilidad.

2) La naturaleza de la resina influye en la viscosidad y pseudoplasticidad a baja temperatura (160°C) así como en la pegajosidad y la compatibilidad del adhesivo. Todas las resinas muestran un elevado módulo elástico a temperatura ambiente (mayor de 10^6 Pa) y aumentan la pegajosidad del copolímero EBA desplazándolo a menores temperaturas, a excepción de la resina de hidrocarburo aromática que disminuye tanto el máximo de pegajosidad como la pegajosidad en todo el intervalo de temperaturas estudiado. La naturaleza de la resina no influye en el punto de reblandecimiento del adhesivo, aunque modifica la compatibilidad del adhesivo. Se observa una mayor compatibilidad con las resinas de hidrocarburo cicloalifática-aromática y de politerpeno, una compatibilidad intermedia con la resina de colofonia de éster de pentaeritritol y una menor compatibilidad con las resinas de hidrocarburo alifática y aromática.

A 160°C las formulaciones con resina de politerpeno y aromática muestran una mayor viscosidad que las demás formulaciones, si bien estas diferencias desaparecen al aumentar la temperatura a 180°C. Se observa una mayor pseudoplasticidad en el adhesivo que contiene las resinas de hidrocarburo. Las resinas cicloalifática-aromática, de politerpeno y de éster de pentaeritritol dan lugar a un intervalo de temperaturas con pegajosidad considerable del adhesivo más amplio que con la resina alifática.

Las formulaciones con resinas más compatibles (éster de pentaeritritol, politerpeno y cicloalifática-aromática) son las que mejores resultados de adhesión presentan, tanto a sustratos apolares como el polipropileno como a sustratos polares como el aluminio. Rangos intermedios de cohesión y flexibilidad a temperatura ambiente, dan lugar a mejor adhesión a polipropileno en los adhesivos con resinas de éster de pentaeritritol y politerpeno. En cambio, una menor cohesión y una mayor flexibilidad, junto con una elevada pegajosidad, aumentan la adhesión a aluminio flexible con el adhesivo que contiene resina cicloalifática-aromática.

3) La utilización de un copolímero EBA en lugar de un copolímero EVA, con igual índice de fluidez y contenido molar en comonomero, en una formulación de adhesivo termofusible con resina de éster de pentaeritritol ó resina de politerpeno y mezcla de ceras microcristalina y Fisher Tropsch, produce diferencias en las propiedades reológicas, térmicas, adhesivas y de compatibilidad.

Los adhesivos en base EBA muestran mayor tiempo abierto, menor tiempo de solidificación, mayor pegajosidad y mayor compatibilidad con resinas de diferente polaridad - resina de éster de pentaeritritol (polar) y la resina de politerpeno (apolar) - que los adhesivos homólogos en base EVA.

El punto de reblandecimiento de los adhesivos, tanto en base EBA como en base EVA, se determina por el punto de reblandecimiento de la cera Fisher Tropsch (de mayor punto de fusión que la cera microcristalina) y no se afecta prácticamente por la naturaleza de la resina. La cera Fisher Tropsch es también la que aporta incompatibilidad a los adhesivos, aunque la compatibilidad puede mejorarse por adición de una resina compatible. La formulación en base EBA es más compatible con la resina polar (éster de pentaeritritol) mientras que la formulación en base EVA es más compatible con la resina apolar (resina de politerpeno), a pesar de la menor polaridad del copolímero EBA respecto al EVA.

En el caso del adhesivo en base EBA, la formulación más compatible presenta una menor viscosidad en estado fundido, una mayor cohesión a temperatura ambiente y una menor variación de la viscosidad con la temperatura. En el caso del adhesivo en base

EVA, en cambio, la formulación más compatible presenta una menor viscosidad en estado fundido, mayor tiempo abierto y tiempo de solidificación, mayor cohesión a temperatura ambiente pero menor adhesión tanto a un sustrato poroso como el canvas, como a un sustrato polar como el aluminio.

La viscosidad determina la adhesión a sustratos porosos como el canvas, siendo mayor para los adhesivos con resina de éster de pentaeritritol, ya sea en base EBA o EVA. La adhesión bajo esfuerzos de cizalla también es mayor para los adhesivos con resina de éster de pentaeritritol que para los adhesivos con resina de politerpeno, tanto en base EBA como en base EVA. La menor polaridad del copolímero EBA respecto al copolímero EVA proporciona mayor adhesión a un sustrato apolar como el film de polipropileno.

4) La utilización de una mezcla de copolímeros EBA/EVA, ya sea con copolímero EVA del 18% en VA como con copolímero EVA del 27% en VA, en lugar del copolímero EBA, disminuye la viscosidad y la pseudoplasticidad del adhesivo fundido a 160°C (excepto para la formulación EBA/EVA27 en proporción 50/50 que muestra una viscosidad y pseudoplasticidad del mismo orden que las de la formulación en base EBA). Por otro lado, aunque no se modifica el tiempo de solidificación (que depende exclusivamente de la naturaleza de las ceras), se acorta el tiempo abierto y se estrecha el intervalo de temperaturas con pegajosidad considerable, ya que la adición del copolímero EVA varía la naturaleza y proporción de la fase amorfa del adhesivo.

El copolímero EBA es más compatible con el copolímero EVA del 27% en VA que con el copolímero EVA del 18% en VA. En el caso de las mezclas binarias EBA-EVA del 18%, la compatibilidad aumenta al aumentar el contenido en EVA.

La compatibilidad del adhesivo en base EBA, resina de politerpeno y mezcla de ceras microcristalina y Fisher Tropsch, disminuye al utilizar mezclas EBA/EVA. En las formulaciones en base EBA/EVA18, se obtiene una mayor compatibilidad al aumentar la proporción de EVA18, mientras que en las formulaciones en base EBA/EVA27, en cambio, se obtiene una mayor compatibilidad al aumentar la proporción de EBA.

Las propiedades de adhesión tanto a un sustrato difícil de unir como el polipropileno, como a un sustrato polar como el aluminio, pueden mejorarse al utilizar mezclas de copolímeros EBA y EVA del 27% en VA en proporción 75/25 ó 50/50, debido al buen balance de sus propiedades. Con la adición de copolímero EVA del 18% a la formulación adhesiva en base EBA, no se mejora la adhesión a polipropileno ni a aluminio, a excepción de la formulación con proporción 75/25 que posee una mejor adhesión a polipropileno que el adhesivo en base EBA.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO V

Bibliografía

V. BIBLIOGRAFÍA

[1] Wielinski D.C. "*EnBA resins give hot melts more heat and oil resistance*". *Adhesives Age*, 31-33 (Noviembre 1989).

[2] Paul C.W. *Hot-melt adhesives*. *MRS Bulletin*, 440-444 (Junio de 2003).

[3] Flanagan T.P., Puletti P.P. *Manufacture of hard covered books*. Patente US-3615106. National Starch and Chemical Corporation. 1971.

[4] Stauffer D., Puletti P.P., Kauffman T.F. *Hot melt adhesive*. Patente US-5331033. National Starch and Chemical Investment Holding Corporation. 1993.

[5] Brady F.X., Kauffman T.F. *Hot melt adhesives based on ethylene-n-butyl acrylate*. Patente US-4816306. National Starch and Chemical Corporation. 1987.

[6] Liedermoooy I., Birch J., Stauffer D.C., Puletti P.P. *Low application temperature hot melt adhesive*. Patente US-5500472. National Starch and Chemical Investment Holding Corporation. 1995.

[7] Haner D.L., Carillo B., Mehaffy J. *Hot melt adhesive composition*. Patente US-6593407 B2. National Starch and Chemical Investment Holding Corporation. 2001.

- [8] Haner D.L., Good D.J. *Hot melt adhesive composition*. Patente US-7166662 B2. National Starch and Chemical Investment Holding Corporation. 2003.
- [9] Liedermoooy I., Stauffer D.C., Puletti P.P. *Cool-applied hot melt adhesive composition*. Patente US-5670566. National Starch and Chemical Investment Holding Corporation. 1995.
- [10] Honiball W.J., Lebez J., Simons J.C., Van Rijn K. *Formulating deep freeze HMAs. A statistical approach to predict performance properties*. Tappi Journal **80(9)**, 179-189 (1997).
- [11] Vandermaesen Ph., Marin G., Tordjeman Ph. *A physical model to predict the thermomechanical behavior of hot-melt adhesives*. The Journal of Adhesion **43**, 1-15 (1993).
- [12] Simons J. "The HMDA concept: A new method for selection of resins". Adhesives Age, 28-34 (November 1996).
- [13] Nelson K.A. *Overview of hot melt adhesive components*. 2001: A hot melt odyssey, Annual Symposium of the Hot Melt Committee of the Polymers, Laminations and Coatings Division of TAPPI, Westin Resort, Hilton Head Island, South Carolina, EEUU. 10-13 Junio de 2011. pp. 10-13.
- [14] Pizzi A., Mittal K.L. *Handbook of adhesive technology. 2nd Edition, revised and expanded*. Marcel Dekker, Nueva York, EEUU, 2003. ISBN 978-0-8247-0986-0. Parte 1, N°1: *Historical development of adhesives and adhesive bonding*, pp. 1-12.
- [15] Allen K.W. *Adhesion 13*. Elsevier Applied Science, Londres, Inglaterra, 1989. ISBN 978-94-010-9084-1. N°7: *The current situation for hot-melt adhesives*, pp. 98-99.
- [16] Petrie E.M. *Hot melt adhesives: Optimization for quality at lower costs*. SpecialChem e-training course. <http://www.specialchem4adhesives.com/resources/etraining/index>. web. 16 de Enero de 2013.
- [17] Skeist I. *Handbook of adhesives. 3rd Edition*. Van Nostrand Reinhold, Nueva York, EEUU, 1990. ISBN 0-442-28013-0. Sección B, N°23: *Polyolefin and ethylene copolymer-based hot melt adhesives*, pp. 408-422.

- [18] Smith R.W., Broxterman W.E. *Raw material trends for hot melt adhesives in Europe*. Tappi Hot Melt Symposium, Sheraton Bal Harbour, Miami, EEUU. 25-28 Junio de 2000. pp. 1-20.
- [19] Pizzi A., Mittal K.L. *Handbook of adhesive technology. 2nd Edition, revised and expanded*. Ed. Marcel Dekker Inc., Nueva York, EEUU, 2003. ISBN 978-0-8247-0986-0. Parte 3, N^o37: *Hot melt adhesives*, pp. 739-746.
- [20] Martín Martínez J.M. *Adhesivos, Volumen I*. Red CYTED VIII.D, Alicante, España, 2001. ISBN 84-931538-6-9. Capítulo 10: *Adhesivos termofusibles*, pp. 313-341.
- [21] Barrueso Martínez M.L. *Adhesivos termofusibles en base EVA: Modificación de las propiedades en función de la composición*. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante, España. 1997. Capítulo I: *Introducción*, pp. 1-61.
- [22] Norma ASTM D2979-01. *Standard test method for pressure-sensitive tack of adhesives using an inverted probe machine*. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, EEUU (2009).
- [23] Zosel A. "The effect of fibrillation on the tack of pressure sensitive adhesives". *International Journal of Adhesion & Adhesives* 18, 265-271 (1998).
- [24] Maassen W. *Tack measurement*. http://www.mvm.kit.edu/english/697_792.php. Web. 5 Noviembre 2014.
- [25] Li W., Bouzidi L., Narine S.S. "Current research and development status and prospect of hot-melt adhesives: A review". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 7524–7532 (2008).
- [26] Ramírez Guillén A. *Incidencia de la formulación en las propiedades de adhesivos termofusibles en base EVA que contienen resinas de hidrocarburo y ceras de diferente naturaleza*. Tesis doctoral. Universidad de Alicante, España. 2005. Capítulo I: *Introducción*, pp. 7-94.

[27] Choi W.Y., Lee C.M., Park H.J. *Development of biodegradable hot-melt adhesive based on poly- ϵ -caprolactone and soy protein isolate for food packaging system*. LWT-Food Science and Technology **39**, 591-597 (2006).

[28] Pomposo J.A., Rodríguez J., Grande H. *Polypyrrole-based conducting hot melt adhesives for EMI shielding applications*. Synthetic Metals **104**, 107-111 (1999).

[29] Li F., Winnik M.A., Matvienko A., Mandelis A. *Polypyrrole nanoparticles as a thermal transducer of NIR radiation in hot-melt adhesives*. Journal of Materials Chemistry **17**, 4309-4315 (2007).

[30] Ojeda M. *Tecnología de los plásticos: Etilvinilacetato (EVA)*. <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2012/06/etilvinilacetato-eva.html>. Web. 25 Septiembre 2014.

[31] Martín Martínez J.M., Ramírez Guillem A. *Los adhesivos termofusibles ("hot melts") en base EVA*. Revista de Plásticos Modernos **94**, 151-159 (2007).

[32] Brinker K.C. *EVA Copolymers: Raw materials for hot melt pressure-sensitive adhesives*. Adhesives Age, 38-40 (Agosto de 1977).

[33] Nexant's ChemSystems. *Specialty LDPE copolymers*. PERP Program, New report alert, Mayo de 2005.

[34] Wild L., Koch K. *Modified ethylene/n-butyl acrylate copolymers having improved adhesion*. Patente US5300580. Quantum Chemical Corporation. 1994.

[35] Nordell P. *Aluminium oxide-poly (ethylene-co-butyl acrylate) nanocomposites: Synthesis, structure, transport properties and long-term performance*. Tesis de Licenciatura. Kungliga Tekniska Hogskolan School of Chemical Science and Engineering, Estocolmo. 2011. Capítulo 1: *Introduction*, pp. 1-5.

[36] REPSOL. *Química: Copolímeros EVA/EBA Alcudia®*. http://www.repsol.com/imagenes/es/en/catalogo%20eva-eba_tcm11-493940.pdf. Web. 7 Abril 2014.

- [37] López Villanova L., Espí E., Martínez I., Fierro J.L.G., Corrales T., Catalina F. *Photostabilization study of ethylene-butyl acrylate copolymers functionalized in the molten state with hindered amine light stabilizers (HALS)*. *Polymer Degradation and Stability* **98(11)**, 2146-2152 (2013).
- [38] Henn B. *Adhesive resins: It's time to get to know n-butyl acrylate copolymers*. <http://www.thefreelibrary.com/It's+time+to+get+to+know+N-butyl+acrylate+copolymers.-a012429925>. web. 28 Julio 2014.
- [39] Johnson L.K. *Ethylene n-butyl acrylate copolymers for extrusion coating and lamination applications*. *Polymer, Laminations & Coatings Conference*, Boston Marriott, Boston, EEUU. 4-7 Septiembre 1990. pp. 927-931.
- [40] Hansen D.D. *Hot melt compositions base on ethylene/n-butyl acrylate copolymers which have good open time and form creep-resistant bonds when applied in thin layers*. Patente EP-0547798A1. Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M). 1993.
- [41] Berenguer Subils M.J., Alonso Espadalé R.M. *Colofonia. Riesgos asociados a su utilización*. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, Nota técnica de Prevención, Serie 22 N°752 (2008).
- [42] Mildenberg R., Zander M., Collin G. *Hydrocarbon resins*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Alemania, 1997. ISBN 3-527-28617-9. Capítulo 4: *Resin structure and properties*, pp. 41-74.
- [43] Graves T.R., Nichols J.W. "*Polymeric materials for viscosity control*". *Adhesives Age*, 22-25 (October 1982).
- [44] Albrecht S.W. *Hot melt adhesives with excellent heat resistance*. Patente US-5928782. H.B. Fuller. 1996.
- [45] Schare J. *Development of a marketable low application temperature hot melt adhesive based on the poly(ethylene n-butyl acrylate) copolymer*. Tesis de licenciatura. Kalamazoo College, EEUU. 1996. Chapter 6: *Discussion*, pp. 18-22.

- [46] Repsol S.A. EVA/EBA. http://www.repsol.com/es_es/productos-servicios/quimica/nuestros-productos/eva-eba/. Web. 1 Agosto 2014.
- [47] Fernández García M. *Copolimerización de acrilatos e itaconatos de n-alquilo. Estudios de composición, cinética y transiciones vítreas*. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid, España. 1995. Capítulo IV: *Transición vítrea*, pp. 145-183.
- [48] Momentum Technologies Inc. Luresa. <http://www.momentumtech.net/pdf/techdata/Mom%20Tech-5002%20Luresa%20120810.pdf>. Web. 3 Agosto 2014.
- [49] Eastman Chemical Company. *Kristalex™ Hydrocarbon Resins*. <http://www.eastman.com/Pages/ProductHome.aspx?product=71049219>. Web. 3 Agosto 2014.
- [50] ExxonMobile Corp. *Tackifying Resins, Escorez 5000 series*. http://www.exxonmobilchemical.com/Chem-English/brands/escorez-resin-grades-5000.aspx?ln=products_services. Web. 3 Agosto 2014.
- [51] Wagner M. *Thermal Analysis in Practice*. Mettler Toledo Collected Applications, Greifensee, Suiza, 2009. Capítulo 6: *General measurement methodology*, pp. 49-63.
- [52] BASF. *Technical Information, Plastic Additives, Irganox 1010*. http://www.telko.com/files/images/telko/ru/basf/termostabilizator/irganox_1010_tds.pdf. Web. 4 Agosto 2014.
- [53] Heritage A. *Getting the most from your Bohlin C.S. Rheometer*. Bohlin Instruments, Love Lane, Reino Unido, 1992. pp. 32-37.
- [54] Franck A. *Polymer Compendium, Introduction to polymer blends and alloys*. TA Instruments, New Castle, EEUU, 2009. pp. 105-109.
- [55] TA Instruments. *TA Instruments Analizadores térmicos: T-2007-SPA*. TA Instruments, New Castle, EEUU, 2007. pp. 97-98.

- [56] Ramírez Guillén A. *Incidencia de la formulación en las propiedades de adhesivos termofusibles en base EVA que contienen resinas de hidrocarburo y ceras de diferente naturaleza*. Tesis doctoral, Universidad de Alicante, 2005. Capítulos III-VI, pp. 141-327.
- [57] Mohammed I.K., Charalambides M.N., Kinloch A.J. *Modelling the peeling of a pressure sensitive adhesive film using cohesive zones*. 36th Meeting of the Adhesion Society, Daytona Beach, Florida, EEUU. 3-6 Marzo 2013.
- [58] Johnson M. "Ways to differentiate tackiness of pressure sensitive tapes". Adhesives & Sealants Industry, October/November, 40-43 (1996).
- [59] Shih H-H. Hamed G.R. "Poly(ethylene-co-vinylacetate) based hot melt adhesives: I. Relating adhesive rheology to peel adhesion". Journal of Adhesion **61**, 231-245 (1997).
- [60] Franck A.J., TA Instruments. *Hot melt adhesives. Application note AAN001*. https://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CCAQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.tainstruments.com%2Flibrary_download.aspx%3Ffile%3DAAN001e_Hot_Melts.pdf&ei=G7v0U_2wLuKi0QWjk4GYBQ&usq=AFQjCNG4TArzq3rXT-B5GMCrrJ0wDDG8CQ&bvm=bv.73373277,bs.1,d.bGE. Web. Acceso: 20 Agosto 2014.
- [61] McBride E. "Consistent viscosity in EVA based hot melt adhesives". Adhesives Age May, 22-26 (1995).
- [62] Huntley M. "How petroleum-based waxes affect hot melt performance". Adhesives Age, 28-34 (November 1991).
- [63] González Benito J, Universidad Carlos III de Madrid. *OpenCourseWare: Material de clase*. http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Apuntes_MeTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf. Web. 21 Agosto 2014.
- [64] Khonakdar H.A., Wagenknecht U., Jafari S.H., Hassler R., Eslami H. "Dynamic mechanical properties and morphology of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends". Advances in Polymer Technology **23(4)**, 307-315 (2004).

- [65] Ray I., Khastgir D. "Correlation between morphology with dynamic mechanical, thermal, physicommechanical properties and electrical conductivity for EVA-LDPE blends". *Polymer* **34(10)**, 2030-2037 (1993).
- [66] Daniels K.E. *Stick-slip failure in sheared granular materials*. Workshop on large fluctuations and collective phenomena in disordered materials, University of Illinois, Champaign, EEUU. 16-19 Mayo 2011.
- [67] Da Silva L.F.M., Dillard D.A., Blackman B.R.K., Adams R.D. *Testing adhesive joints: Best practices*. Ed. Wiley-VCH Verlag & Co., Weinheim, Alemania, 2012. ISBN 9783527329045. Capítulo 4: *Higher rate and Impact tests*, pp. 284-287.
- [68] Dupont. *Elvax® and Wax: a good fit*. http://www.dupont.com/content/dam/assets/products-and-services/packaging-materials-solutions/assets/elvax_and_wax.pdf. Web. Acceso: 27 Agosto 2014.
- [69] Tse M.F. "Hot melt adhesive model: interfacial adhesion and polymer/tackifier/wax interactions". *Journal of Adhesion* **66**, 61-88 (1998).
- [70] Martín Martínez J.M. *Adhesivos Volumen I*. 1ª Edición. Red CYTED VIII.D, Alicante, España, 2001. ISBN 8493153869. Capítulo 1: *Componentes generales de las formulaciones de los adhesivos*, pp. 27-39.
- [71] Aymonier A., Leclercq D., Tordjeman P., Papon E., Villenave J.J. "Control of structure and tack properties of acrylic pressure-sensitive adhesives designed by a polymerization process". *Journal of Applied Polymer Science* **89**, 2749-2456 (2003).
- [72] Honiball W.J. "Specialty wax improves performance of EVA hot melt adhesives". *Adhesives Age*, 21-25 (May 1994).
- [73] Benedek I. *Pressure-sensitive adhesives and applications*. 2ª Edición. Marcel Dekker, Nueva York, EEUU, 2005. ISBN 0-203-02116-9. Capítulo 2: *Rheology of pressure-sensitive adhesives*, pp. 5-78.

[74] Hansen D. *Hot-melt compositions that have good open time and form creep-resistant bonds when applied in thin layers*. Patente US5310803. Minnesota Mining and Manufacturing Company. 1994.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Listado de tablas

Tabla I.1	Principales características de los polímeros utilizados en la formulación de adhesivos termofusibles y aplicaciones más comunes	14
Tabla I.2	Composición típica de la corriente de alimentación en la producción de resinas de cumarona indeno	29
Tabla II.1	Características principales de los copolímeros EBA y EVA	46
Tabla II.2.a	Principales bandas de absorción del espectro IR-ATR del copolímero EBA	47
Tabla II.2.b	Principales bandas de absorción del espectro IR-ATR del copolímero EVA27 y EVA18	48
Tabla II.3	Algunos parámetros reológicos de los copolímeros EBA, EVA27 y EVA18. Reología plato-plato	49
Tabla II.4	Características principales de las resinas empleadas en este trabajo	56
Tabla II.5	Valores de máxima pegajosidad y temperatura de las resinas	59
Tabla II.6	Temperaturas de transición vítrea de las resinas. Experimentos de DSC	60
Tabla II.7	Características principales de las ceras	61
Tabla II.8	Principales bandas de absorción del espectro IR-ATR de las ceras MC y FT	61
Tabla II.9	Características principales del antioxidante Irganox 1010	65
Tabla III.1.1	Nomenclatura y formulación de los adhesivos termofusibles	84
Tabla III.1.2	Resultados de la reología plato-plato de los adhesivos EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza	87
Tabla III.1.3	Valores de pegajosidad y de temperatura de máxima pegajosidad de los adhesivos en base EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza	89
Tabla III.1.4	Valores del punto de reblandecimiento de las materias primas y de los adhesivos en base EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza	90
Tabla III.1.5	Valores del punto de nube de las materias primas y de los adhesivos en base EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza	91

Tabla III.1.6	Algunos resultados de DMTA de las mezclas binarias y de los adhesivos en base EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza	94
Tabla III.1.7	Resultados de reología plato-plato de los adhesivos en base EBA con distinto contenido en mezcla de ceras	98
Tabla III.1.8	Valores de pegajosidad y de temperatura de máxima pegajosidad de los adhesivos en base EBA con distinto contenido en ceras	99
Tabla III.1.9	Valores del punto de nube y del punto de reblandecimiento de los adhesivos en base EBA con distinto contenido en mezcla de ceras	100
Tabla III.1.10	Algunos resultados de DMTA de los adhesivos en base EBA con distinto contenido en mezcla de ceras	100
Tabla III.2.1	Composición de los adhesivos termofusibles	107
Tabla III.2.2	Resultados de la reología plato-plato de los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza	111
Tabla III.2.3	Valores de pegajosidad máxima y de temperatura de pegajosidad máxima de los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza	113
Tabla III.2.4	Punto de reblandecimiento y punto de nube de los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza	113
Tabla III.2.5	Resultados de los estudios DMTA de los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza	114
Tabla III.3.1	Nomenclatura de los adhesivos termofusibles estudiados	121
Tabla III.3.2	Variación de la viscosidad Brookfield con la temperatura para los adhesivos en base EBA y EVA27. Velocidad de cizalla: 3.4 s^{-1}	123
Tabla III.3.3	Resultados de la reología plato-plato de los copolímeros y los adhesivos en base EBA y EVA27	125
Tabla III.3.4	Valores del punto de nube de las materias primas	125
Tabla III.3.5	Valores del punto de nube de las mezclas binarias y de los adhesivos en base EBA y EVA27	126
Tabla III.3.6	Valores del punto de reblandecimiento de las materias primas	127
Tabla III.3.7	Valores del punto de reblandecimiento de las mezclas binarias y de los adhesivos EBA y EVA27	127

Tabla III.3.8	Algunos resultados de DMTA de las mezclas binarias polímero/mezcla de ceras y de los adhesivos en base EBA y EVA27	130
Tabla III.3.9	Valores de pegajosidad y de temperatura de máxima pegajosidad de los adhesivos EBA y EVA	131
Tabla III.4.1	Composición de los adhesivos termofusibles	141
Tabla III.4.2	Resultados de reología plato-plato de los adhesivos EBA/EVA	144
Tabla III.4.3	Porcentaje molar de comonómeros presente en cada mezcla EBA/EVA	147
Tabla III.4.4	Valores de pegajosidad máxima y de temperatura de máxima pegajosidad de los adhesivos EBA/EVA	148
Tabla III.4.5	Resultados de los estudios de DMTA de los adhesivos en base EBA/EVA	152
Tabla III.4.6	Punto de reblandecimiento y punto de nube de los adhesivos en base EBA/EVA	153



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Listado de figuras

Figura I.1	Curva característica del procesado de un adhesivo termofusible	6
Figura I.2	Curva típica de pegajosidad para un adhesivo blando mostrando los pasos del proceso de separación	9
Figura I.3	Polímeros comúnmente utilizados en las formulaciones de adhesivos termofusibles	10
Figura I.4	Estructura química básica de un copolímero EVA	15
Figura I.5	Esquema del proceso de producción de copolímeros EVA en autoclave	16
Figura I.6	Esquema del proceso de producción de copolímeros EVA en reactor tubular	17
Figura I.7	Variación de las propiedades de copolímeros EVA en función del contenido de acetato de vinilo y del índice de fluidez	19
Figura I.8	Características de copolímeros EVA para diferentes aplicaciones	20
Figura I.9	Estructura química básica del copolímero EBA	20
Figura I.10	Factores más influyentes a nivel industrial en la elección de una resina para adhesivos termofusibles	24
Figura I.11	Familias de resinas más utilizadas en la preparación de adhesivos termofusibles	25
Figura I.12	Resinas más utilizadas en la preparación de adhesivos termofusibles	25
Figura I.13	Fórmulas estructurales de los ácidos resínicos (abiéticos y pimáricos) en las colofonias	27
Figura I.14	Monómeros presentes en la corriente de alimentación para la producción de resinas de cumarona-indeno	29
Figura I.15	Monómeros utilizados en la producción de resinas de monómero puro	30
Figura I.16	Monómeros utilizados en la fabricación de resinas de politerpeno	30
Figura I.17	Mecanismo de formación de un elemento estructural típico de una resina obtenida a partir de piperileno	32
Figura I.18	Elemento estructural típico de una resina aromática	32

Figura I.19	Elemento estructural típico de una resina alifática-aromática	33
Figura I.20	Proceso de autoxidación y estabilización en polímeros	36
Figura I.21	Mecanismo de actuación de los antioxidantes primarios	36
Figura I.22	Mecanismo de actuación de los antioxidantes secundarios	37
Figura I.23	Estructura de los antioxidantes más habituales	37
Figura II.1.a	Espectro IR-ATR del copolímero EBA	46
Figura II.1.b	Espectro IR-ATR del copolímero EVA27	47
Figura II.1.c	Espectro IR-ATR del copolímero EVA18	48
Figura II.2	Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') de los copolímeros EBA, EVA27 y EVA18. Experimentos de reología plato-plato	49
Figura II.3	Variación de la pegajosidad (<i>tack</i>) en función de la temperatura para los copolímeros EBA y EVA	50
Figura II.4.a	Termograma DSC del copolímero EBA. Segundo barrido de calentamiento	50
Figura II.4.b	Termograma DSC del copolímero EVA27. Segundo barrido de calentamiento	51
Figura II.4.c	Termograma DSC del copolímero EVA18. Segundo barrido de calentamiento	51
Figura II.5.a	Variación del módulo de almacenamiento (E'), del módulo de pérdidas (E'') y de la tangente delta con la temperatura para el copolímero EBA. Ensayos DMTA	53
Figura II.5.b	Variación del módulo de almacenamiento (E'), del módulo de pérdidas (E'') y de la tangente delta con la temperatura para el copolímero EVA27. Ensayos DMTA	54
Figura II.5.c	Variación del módulo de almacenamiento (E'), del módulo de pérdidas (E'') y de la tangente delta con la temperatura para el copolímero EVA18. Ensayos DMTA	54
Figura II.6	Nombres comerciales y nomenclatura empleada en este estudio para las resinas	55
Figura II.7.a	Espectro IR-ATR de la resina de colofonia de éster de pentaeritritol (RE)	56

Figura II.7.b	Espectro IR-ATR de la resina de hidrocarburo de politerpeno (Tp)	57
Figura II.7.c	Espectro IR-ATR de la resina de hidrocarburo alifática (Al)	57
Figura II.7.d	Espectro IR-ATR de la resina de hidrocarburo aromática (Ar)	58
Figura II.7.e	Espectro IR-ATR de la resina de hidrocarburo cicloalifática-aromática (CyAr)	58
Figura II.8	Variación de la pegajosidad (<i>tack</i>) con la temperatura para las resinas	59
Figura II.9	Termograma DSC de las resinas. Segundo barrido de calentamiento	60
Figura II.10.a	Espectro IR-ATR de la cera microcristalina MC	62
Figura II.10.b	Espectro IR-ATR de la cera Fischer-Tropsch FT	62
Figura II.11.a	Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') para la cera microcristalina MC. Experimentos de reología plato-plato ...	63
Figura II.11.b	Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') para la cera Fischer-Tropsch FT. Experimentos de reología plato-plato ..	63
Figura II.12.a	Termograma DSC de la cera microcristalina MC. Enfriamiento y segundo barrido de calentamiento	64
Figura II.12.b	Termograma DSC de la cera Fischer-Tropsch FT. Enfriamiento y segundo barrido de calentamiento	65
Figura II.13	Montaje experimental empleado en este trabajo para la preparación de los adhesivos termofusibles y las mezclas binarias	66
Figura II.14	Variación de los módulos elástico y viscoso con la temperatura en un polímero	69
Figura II.15	Reómetro Bohlin CS50 (izquierda), plato Peltier (centro) y vástago LNG SFT PP20 (derecha)	69
Figura II.16	Métodos de cálculo de la T_g de un adhesivo sensible a la presión a partir de las curvas obtenidas con DMTA	70
Figura II.17	Analizador dinámico termomecánico DMA Q800 (izquierda) y mordaza de flexión en dos puntos (derecha)	72
Figura II.18	Calorímetro Mettler Toledo FP900 (izquierda), esquema del funcionamiento (centro) y portamuestras (derecha)	73

Figura II.19	Equipo Texture Analyzer TA.XT2i (izquierda) y vástago usado para medir la pegajosidad (derecha)	74
Figura II.20	Curva típica de una medida de pegajosidad de un adhesivo termofusible	75
Figura II.21	Parámetros que se pueden obtener de las curvas de pegajosidad de cintas, adhesivos y sellantes	75
Figura II.22	Probetas de canvas (izquierda), probetas de film de polipropileno (centro) y equipo de tratamiento con antorcha de plasma (derecha)	76
Figura III.1.1.a	Variación de la viscosidad Brookfield con la velocidad de cizalla a 160°C para los adhesivos EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza	85
Figura III.1.1.b	Variación de la viscosidad Brookfield con la velocidad de cizalla a 180°C para los adhesivos EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza	86
Figura III.1.2.a	Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función de la temperatura para los adhesivos EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza	87
Figura III.1.2.b	Variación del módulo elástico (G') en función de la temperatura para los adhesivos en base EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza	88
Figura III.1.3	Variación de la pegajosidad con la temperatura para los adhesivos en base EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de distinta naturaleza	89
Figura III.1.4.a	Variación de la tangente delta frente a la temperatura para las mezclas binarias de copolímero EBA. Estudios DMTA	93
Figura III.1.4.b	Variación de la tangente delta frente a la temperatura para los adhesivos en base EBA conteniendo ceras o mezcla de ceras de diferente naturaleza. Estudios DMTA	93
Figura III.1.5	Fuerzas de pelado en T de uniones film de polipropileno-adhesivo-film de polipropileno. Influencia de la naturaleza de la cera y de la mezcla de ceras. Tipos de fallo: A(SS) (adhesión tipo <i>stick-slip</i>); A (adhesión); CA (cohesión del adhesivo)	95
Figura III.1.6	Comportamiento característico del crecimiento de grietas y resistencia a la fractura en uniones con fallo <i>stick-slip</i> (izquierda, c), y variación típica de la fuerza y la posición respecto al tiempo para dicho fenómeno (derecha)	95

Figura III.1.7	Aspecto de una unión film de polipropileno-adhesivo-film de polipropileno que presenta fallo de adhesión de tipo <i>stick-slip</i>	95
Figura III.1.8	Adhesión a cizalla en uniones aluminio-adhesivo-aluminio. Influencia de la naturaleza de la cera y de la mezcla de ceras. Tipos de fallo: A (adhesión); CA (cohesión del adhesivo)	96
Figura III.1.9	Variación de la viscosidad Brookfield con la velocidad de cizalla a 160°C y 180°C para los adhesivos en base EBA con distinto contenido en mezcla de ceras	97
Figura III.1.10	Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función de la temperatura para los adhesivos en base EBA con distinto contenido en mezcla de ceras	98
Figura III.1.11	Variación de la pegajosidad con la temperatura para los adhesivos en base EBA con distinto contenido en mezcla de ceras	99
Figura III.1.12	Variación de la tangente delta frente a la temperatura para los adhesivos en base EBA con distinto contenido en mezcla de ceras. Estudios DMTA	100
Figura III.1.13	Curva correspondiente al enfriamiento del copolímero EBA, la cera microcristalina y la cera Fisher-Tropsch	101
Figura III.1.14	Fuerzas de pelado en T de uniones canvas-adhesivo-canvas. Influencia del contenido en mezcla de ceras	102
Figura III.1.15	Adhesión a cizalla de uniones aluminio-adhesivo-aluminio. Influencia del contenido en mezcla de ceras	102
Figura III.2.1.a	Variación de la viscosidad Brookfield con la velocidad de cizalla a 160°C para los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza	108
Figura III.2.1.b	Variación de la viscosidad Brookfield con la velocidad de cizalla a 180°C para los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza	109
Figura III.2.2.a	Variación del módulo elástico (G') en función de la temperatura para los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza	110
Figura III.2.2.b	Variación del módulo elástico (G') y del módulo viscoso (G'') en función de la temperatura para los adhesivos en base EBA con las resinas RE y Tp	110
Figura III.2.3.a	Variación de la pegajosidad con la temperatura para el copolímero EBA y las resinas de diferente naturaleza	112

Figura III.2.3.b	Variación de la pegajosidad con la temperatura para los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza	112
Figura III.2.4	Variación de la tangente delta en función de la temperatura para los adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza. Experimentos de DMTA	114
Figura III.2.5.a	Fuerzas de pelado en T de uniones film de polipropileno-adhesivo-film de polipropileno. Adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza. Tipos de fallo: A(SS) (adhesión tipo <i>stick-slip</i>); CA (cohesión del adhesivo); A (adhesión)	115
Figura III.2.5.b	Fuerza de pelado en T de uniones aluminio flexible-adhesivo-aluminio flexible. Adhesivos en base EBA con resinas de diferente naturaleza. Tipos de fallo: A (adhesión); CA (cohesión del adhesivo); A(SS) (adhesión tipo <i>stick-slip</i>)	116
Figura III.3.1.a	Variación de la viscosidad Brookfield con la velocidad de cizalla a 160°C para los adhesivos en base EBA y EVA27	122
Figura III.3.1.b	Variación de la viscosidad Brookfield con la velocidad de cizalla a 180°C para los adhesivos en base EBA y EVA27	123
Figura III.3.2.a	Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función de la temperatura para los adhesivos en base EBA ó EVA27 y resina de éster de pentaeritritol	124
Figura III.3.2.b	Variación del módulo elástico (G') en función de la temperatura para los adhesivos en base EBA ó EVA27 con resinas de éster de pentaeritritol y resina de politerpeno	124
Figura III.3.3.a	Variación de la tangente delta con la temperatura para la mezcla EBA/mezcla de ceras y para los adhesivos en base EBA	129
Figura III.3.3.b	Variación de la tangente delta con la temperatura para la mezcla EVA27/mezcla de ceras y para los adhesivos en base EVA27	129
Figura III.3.4	Variación de la pegajosidad con la temperatura para los copolímeros y las resinas	131
Figura III.3.5.a	Variación de la pegajosidad con la temperatura para el copolímero EBA y los adhesivos EBA	132
Figura III.3.5.b	Variación de la pegajosidad con la temperatura para el copolímero EVA27 y los adhesivos EVA27	132
Figura III.3.6	Fuerzas de pelado en T de uniones canvas-adhesivo-canvas. Adhesivos en base EBA y EVA27. Tipos de fallo: CA (cohesión del adhesivo), RS (ruptura del sustrato), A (adhesión) y CS (cohesión del sustrato)	133

Figura III.3.7	Tipos de fallo observados en las uniones canvas-adhesivo termofusible-canvas	134
Figura III.3.8	Fuerza de pelado en T de uniones film de polipropileno-adhesivo-film de polipropileno. Adhesivos en base EBA y EVA27. Tipos de fallo: CA (cohesión del adhesivo) y A (adhesión)	134
Figura III.3.9	Tipos de fallos observados en las uniones film de polipropileno-adhesivo termofusible-film de polipropileno	135
Figura III.3.10	Adhesión en cizalla de uniones aluminio-adhesivo-aluminio. Adhesivos en base EBA y EVA27. Tipos de fallo: CA (cohesión del adhesivo) y A (adhesión)	135
Figura III.3.11	Tipos de fallo observados en las uniones aluminio-adhesivo termofusible-aluminio	136
Figura III.4.1.a	Variación de la viscosidad Brookfield con la velocidad de cizalla a 160°C para los adhesivos EBA/EVA18	142
Figura III.4.1.b	Variación de la viscosidad Brookfield con la velocidad de cizalla a 160°C para los adhesivos EBA/EVA27	142
Figura III.4.2.a	Variación del módulo elástico (G') en función de la temperatura para los adhesivos EBA/EVA18	143
Figura III.4.2.b	Variación del módulo elástico (G') en función de la temperatura para los adhesivos EBA/EVA27	143
Figura III.4.3.a	Variación del módulo elástico ó de almacenamiento (E') en función de la temperatura para los adhesivos EBA/EVA18. Estudios DMTA	145
Figura III.4.3.b	Variación del módulo elástico ó de almacenamiento (E') en función de la temperatura para los adhesivos EBA/EVA27. Estudios DMTA	146
Figura III.4.4.a	Variación de la pegajosidad con la temperatura para los adhesivos EBA/EVA18	147
Figura III.4.4.b	Variación de la pegajosidad con la temperatura para los adhesivos EBA/EVA27	148
Figura III.4.5.a	Variación de la tangente delta en función de la temperatura para los copolímeros y las mezclas binarias B/V18. Experimentos de DMTA	149

Figura III.4.5.b	Variación de la tangente delta en función de la temperatura para los copolímeros y las mezclas binarias B/V27. Experimentos de DMTA	150
Figura III.4.6.a	Variación de la tangente delta en función de la temperatura para los adhesivos EBA/EVA18 en distintas proporciones. Experimentos de DMTA	151
Figura III.4.6.b	Variación de la tangente delta en función de la temperatura para los adhesivos EBA/EVA27 en distintas proporciones. Experimentos de DMTA	152
Figura III.4.7.a	Fuerzas de pelado en T de uniones film de polipropileno-adhesivo-film de polipropileno. Adhesivos EBA/EVA18. Tipos de fallo: A (adhesión) y A(SS) (adhesión tipo <i>stick-slip</i>)	153
Figura III.4.7.b	Fuerzas de pelado en T de uniones film de polipropileno-adhesivo-film de polipropileno. Adhesivos EBA/EVA27. Tipos de fallo: A (adhesión) y A(SS) (adhesión tipo <i>stick-slip</i>)	154
Figura III.4.8.a	Fuerzas de pelado en T de uniones aluminio flexible-adhesivo-aluminio flexible. Adhesivos EBA/EVA18. Tipos de fallo: A (adhesión), CA (cohesión del adhesivo)	154
Figura III.4.8.b	Fuerzas de pelado en T de uniones aluminio flexible-adhesivo-aluminio flexible. Adhesivos EBA/EVA27. Tipos de fallo: A (adhesión), CA (cohesión del adhesivo), A(SS) (adhesión tipo <i>stick-slip</i>)	155