

# Síntesis y caracterización de un adhesivo acuoso de poliuretano: Un aporte a la producción nacional de adhesivos ecológicos

Synthesis and characterization of an aqueous polyurethane adhesive:  
A contribution to the national production of ecological adhesive

Recibido: setiembre 12 de 2013 | Revisado: octubre 15 de 2013 | Aceptado: noviembre 15 de 2013

LUZ G. CASTAÑEDA PÉREZ\*  
ANDREÍ LAZO MANRIQUE  
JACQUELINE CÓRDOVA HUAMÁN  
EDUARDO BRICEÑO FLORES

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS  
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA  
UNIVERSIDAD NACIONAL FEDERICO VILLARREAL

## ABSTRACT

In Peru solvent-based adhesives are commonly used, although they are a serious risk to health and the environment. Water-based adhesives are an alternative to replace them, but they cost more and are imported. The objective of this research was to develop an aqueous adhesive Polyurethane (PU) that meets quality specifications and is environmentally friendly. The process spanned thirty seven tests at laboratory level achieving the formulation of aqueous PU adhesive. Their physicochemical characterization was performed by Infrared Spectroscopy (FTIR), viscosity Bookfield (1966cp), solid content (51%), Percentage of purity (85-90%) and pH (5.28). The adhesive force (UNE EN 1392.2000) for joints leather-rubber and other materials yielded an average value of 6.5 N / mm. This result is higher than the value set by the Peruvian Technical Standards, which establish a value equal to or greater than 4.0 N / mm to meet this important quality parameter. Pilot scale production was carried out and already marketed.

## Keywords:

Synthesis, characterization, aqueous, polyurethane, adhesive

## RESUMEN

En el Perú los adhesivos en base solvente son de uso general, pese a que son un grave riesgo a la salud y al medioambiente. Los adhesivos en base agua son una alternativa para reemplazarlos, pero tienen mayor costo y son importados. El objetivo de esta investigación fue desarrollar un adhesivo acuoso de Poliuretano (PU) que cumpla con especificaciones de calidad y sea amigable con el medioambiente. El procedimiento abarcó treinta y siete pruebas a nivel de laboratorio lográndose la formulación de un adhesivo de PU acuoso. Su caracterización fisicoquímica se realizó mediante Espectroscopia Infrarroja (IRTF), viscosidad Bookfield (1966cp), contenido de sólidos (51%), porcentaje de pureza (85-90%) y pH (5.28). La fuerza adhesiva (UNE EN 1392.2000) para uniones de cuero-caucho y otros materiales arrojó un valor promedio de 6.5 N/mm. Este resultado es mayor al valor establecido por las Normas Técnicas Peruanas, que establecen un valor igual o mayor a 4.0 N/mm para cumplir con este importante parámetro de calidad. Se realizó su producción a escala piloto y ya se comercializa.

## Palabras claves:

Síntesis, caracterización, adhesivo, acuosos, poliuretano

Proyecto N° 062-Fincyt-FIDE-COM-PIPEI-2012. Laboratorio de Calidad, Investigación y Desarrollo de Nuevos Productos, HACSA; Escuela de Química, FCCNM-UNFV

\*E-mail: lcastaneda@unfv.edu.pe

## Introducción

En el Perú, más del 90% de los adhesivos utilizados en la industria son en base a disolventes orgánicos volátiles (Castañeda, 2012). Estos compuestos son inflamables, generan fugas en el proceso, largos periodos de evaporación, ocupan amplios espacios de almacenamiento y dada su volatilidad y toxicidad pueden generar daños a la salud y al ambiente Instituto Tecnológico del Calzado y Conexas (INESCOP) 2012. Preocupa además, que niños y adolescentes hagan uso de estos productos como alucinógenos. Por ello, consideramos que es necesario el desarrollo nacional de un adhesivo que en lugar de solventes orgánicos utilice agua.

En nuestro país aún no se había desarrollado una tecnología nacional para la obtención de adhesivos de Poliuretano (PU) en base acuosa, se presentó este proyecto al concurso del Fondo de Investigación y Desarrollo para la Competitividad (FIDECOM), y se aprobó el financiamiento del mismo con el código N° 062-Fincyt-FIDECOM-PIPEI-2012.

El desarrollo de la investigación demandó una revisión de las patentes relacionada a la producción de adhesivos acuosos, algunos de los cuales no trabajan con agua, sino con la mezcla agua-alcohol (Kanter, Si, Scholz, M., Lewandowski, K. 2002); otras son para adhesivos acuosos que no involucran a PU, pero presentan sus procedimientos que nos orientan respecto a los parámetros de reacción (Patente US 6 797,794 B2). Se propuso poliuretano (PU), como polímero base debido a que posee alta versatilidad para unir diversos tipos de materiales utilizados en la industria de calzados y otros como: goma, termoplásticos, policloruro de vinilo, poliuretano, (OEPM, 1999; Seymour & Carraher, 2010)). Tienen curado rápido por cristalización, es posible reticular con isocianatos (adhesivos biocomponentes) para mejorar la resistencia de la unión adhesiva frente al calor y a la humedad; presentan buenas propiedades mecánicas después de la formación de la unión adhesiva, entre otras propiedades (INESCOP, 2013; Orgiles, 2010).

El proyecto tuvo como objetivo principal desarrollar un adhesivo poliuretánico en base acuosa que reemplace a los adhesivos de base solvente, nacional o importado para la industria del calzado y afines que cumpla las normas vigentes de calidad y sea ecológicamente amigable. La investigación consistió en hacer la formulación, síntesis, caracterización físico-química y producción a escala piloto del adhesivo de poliuretano acuoso.

## Método

### 1. Reactivos básicos para la síntesis

**Macroglícol (poliol):** en esta investigación hemos trabajado con:

- Adipato de 1,6 hexanodiol
- Adipato de 1,4 butanodiol y
- Con macroglícoles comerciales

**Diisocianatos:**

- HDI (1,6-hexametilendiisocianato)
- MDI (4,4'-diciclohexilmetano diisocianato)
- IPDI (isoforondiisocianato)
- TMXDI (tetrametil-xililen-diisocianato)

**Extendedor de cadena :**

- 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol
- Hidracina

### 2. Programa para la formulación: PU HAC Formulation

Este programa está basado en la estequiometría de la reacción química principal y la relación isocianato:poliol que se requiera utilizar en la reacción. El programa nos sirvió para determinar los pesos de los reactivos iniciales requeridos para la síntesis del polímero de poliuretano. El programa contiene la estequiometría de las reacciones químicas y solicita ingresar los siguientes datos:

- La relación NCO/OH
  - El tipo de diisocianato que será empleado.
  - El emulsionante interno
  - El peso molecular del polioli que se utilice
  - Los pesos equivalentes de los reactivos iniciales
  - La masa del prepolímero que se requiera obtener.
- A continuación se muestra la ventana de este programa (Figura 1):

**Figura 1**  
Programa PU HAC Formulation

```

POLYMATH 6.10 Educational Release - [Nonlinear Equations Solver]
File Program Edit Format Problem Examples Window Help
Nonlinear Equations: 2 | Auxiliary Equations: 25 | Ready for solution

# PU HAC FORMULATION
# Formula modificada por Luz castañeda Perez.
# Porcentaje de DMPA
PC_DMPA = 5
# Porcentaje de DEG
PC_DEG = 0.5
# Relacion entre el NCO y el OH
R = 1.7
# Pesos equivalentes
PEQ_DMPA = 67.065
PEQ_DEG = 53.06
PEQ_IPDI = 111.14
PEQ_POLIOL = 1000
PEQ_BUDIOL = 45
PEMOL_TEA = 101.19
PEMOL_DMPA = 134.13
# Masa del polímero
MP = 1000
N(IPDI) = IPDI / PEQ_IPDI / (POLIOL / PEQ_POLIOL + DMPA / PEQ_DMPA + DEG / PEQ_DEG) * R
MDI(0) = 10
I(POLIOL) = IPDI + POLIOL + DMPA + DEG * MP
POLIOL(0) = 20
DMPA = MP * PC_DMPA / 100
DEG = MP * PC_DEG / 100
    
```

El programa realiza los cálculos en apenas segundos y brinda los siguientes valores:

- La masa/volumen de los reactivos
  - Peso del extendedor de cadena
  - Porcentaje en peso de los segmentos duros del prepolímero
  - Porcentaje de isocianatos libres teóricos
- Los resultados se reportan como observamos en la siguiente ventana (Figura 2).

**Figura 2**  
Resultado de los valores calculados por el programa PU HAC Formulation

Variable	Value	f(x)	Initial Guess
1 IPDI	283.6249	1.929E-08	0
2 POLIOL	661.3751	-1.278E-10	20.

Variable	Value
1 CE	1.050807
2 DEG	5.
3 DMPA	50.
4 MOLES_DMPA	0.3727727
5 MOLES_TEA	0.3727727
6 MP	1000.
7 NEQ_DEG	0.0942329
8 NEQ_DMPA	0.7455454
9 NEQ_POLIOL	0.6613751
10 OHCH2CH2CH2OH	47.28633
11 PC_DEG	0.5
12 PC_DMPA	5.
13 PC_NCO_libre	3.677826
14 PEMOL_DMPA	134.13
15 PEMOL_TEA	101.19
16 PEQ_BUDIOL	45.
17 PEQ_DEG	53.06
18 PEQ_DMPA	67.065
19 PEQ_EXTEN	45.

### 3. Procedimiento experimental

El procedimiento experimental para la síntesis del polímero de poliuretano es la clásica ruta partiendo de diisocianatos y polioles en atmósfera inerte, en nuestro caso, hemos usado nitrógeno seco. Se hace notar que los procedimientos que se describirán a continuación, se diferencian en la forma como se logra la emulsión del polímero de PU en agua, al respecto hemos trabajado probando dos métodos.

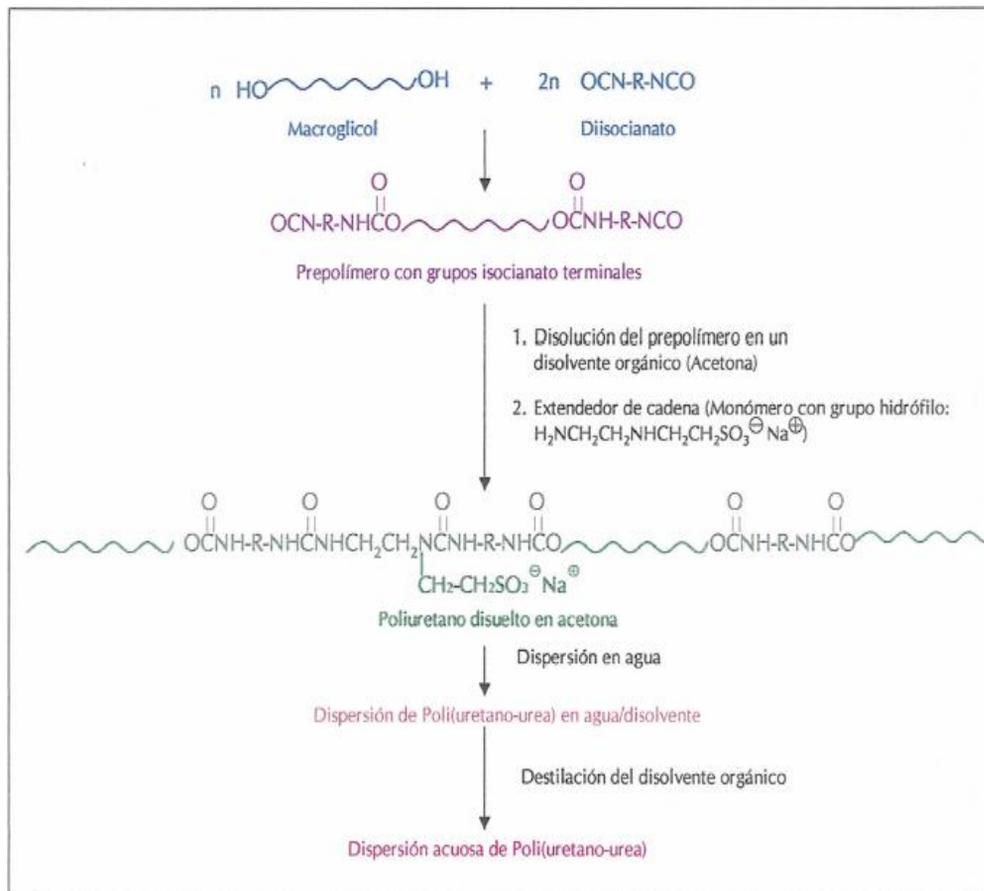
#### Método de la acetona

En este procedimiento se utiliza un disolvente orgánico, en el cual se disuelve el prepolímero de PU antes del paso de extensión de cadena. La extensión de cadena del prepolímero se lleva a cabo en disolución para evitar una viscosidad excesiva. El disolvente utiliza-

do debe ser inerte, miscible en agua y tener un punto de ebullición relativamente bajo, puede ser acetona, metiletilcetona (MEK), tetrahidrofurano (THF) o N-metil-2-pirrolidona (NMP)). El disolvente más utilizado es la acetona, por lo que comúnmente recibe el nombre de “método de la acetona”. Tras la extensión de cadena se adiciona agua a la disociación acetónica de poliuretano. El aumento de la cantidad de agua produce la inversión de fase y el agua se convierte en la fase continua, formándose la dispersión sin necesidad de utilizar una agitación con elevada cizalla. El disolvente orgánico (en nuestro caso fue acetona) que es luego eliminada por destilación. El resultado es una dispersión acuosa de poliuretano de alto peso molecular libre de disolvente. Las reacciones generales de este método se describe en el siguiente esquema.

**Figura 3**

Reacciones de las síntesis de poliuretano y consiguiente dispersión acuosa de mediante el “método de la acetona”



Fuente: Perez-Limiñana, 2004

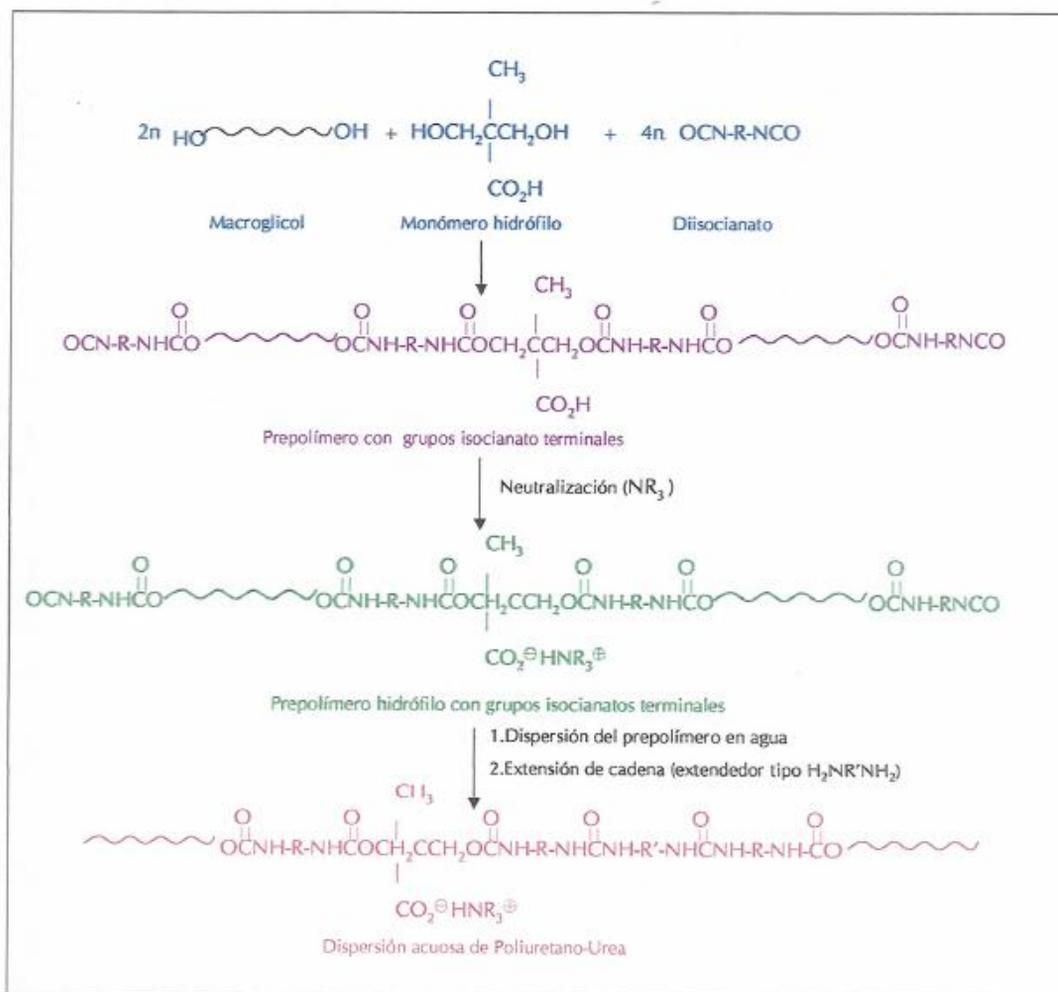
### Método de emulsión del prepolímero

Luego que se obtiene el prepolímero de PU, este se dispersa en agua, bajo agitación a fuerza de cizalla. La viscosidad del prepolímero es crucial, no debe ser muy elevada de lo contrario la dispersión será difícil o imposible. Como extendedor de cadena se utiliza generalmente una diamina. Esta extensión es posible debido a la reactividad preferencial del

grupo isocianato con la amina frente al agua. Para ello se debe mantener la temperatura de reacción por debajo de 40 °C. A efectos de nuestra investigación este método fue preferencial, pues tenemos como objetivo evitar el uso de disolventes orgánicos y obtener un adhesivo amigable con el medioambiente, desde su elaboración y uso posterior. A continuación se muestra el esquema general de este método.

Figura 4

Síntesis y procedimiento general de dispersiones acuosas de PU mediante emulsión del prepolímero'



Fuente: Pérez-Limiñana, 2004

### Caracterización Físicoquímica

Los ensayos para la caracterización físico-química de los productos finales se realizaron en el Laboratorio de Control de Calidad, Investigación y Desarrollo de Nuevos Productos de la Empresa HAC Comercio y Manufactura S.A. Este laboratorio cuenta con los equipos más importantes para análisis y aplicación de

adhesivos, parte de estos equipos se adquirieron gracias al financiamiento del proyecto. Los ensayos se realizaron en base a las Normas Técnicas Peruanas (NTP) y Normas UNE para la industria del cuero, calzado y afines. Los análisis para determinar la fuerza adhesiva del mejor producto final de PU acuoso lo realizó el Laboratorio de Análisis Físico-Químico del Centro

de Innovación Tecnológica del Cuero, Calzados e Industrias Conexas (CITEccal) dado que este ensayo y otros, están acreditados por Instituto nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual (INDECOPI) en este laboratorio.

## Resultados

### 1. Respecto a la síntesis del Poliuretano y obtención del adhesivo acuoso

Las síntesis del polímero de PU a nivel de laboratorio, involucró treinta y siete ensayos. Las primeras síntesis fueron largas y trabajosas, luego mejoramos el procedimiento hasta llegar a un promedio de cinco horas por ensayo. Podemos afirmar que la relación Diol/Isocianato más adecuada para obtener el prepolímero es 1,7. Las reacciones se realizan en un rango de temperatura de 50 -60°C, con una velocidad de agitación promedio de 30 Hz, la presión del nitrógeno que ingresa al reactor debe estar entre 10 y 15 Lb. En nuestros ensayos no fue necesario el uso de un catalizador.

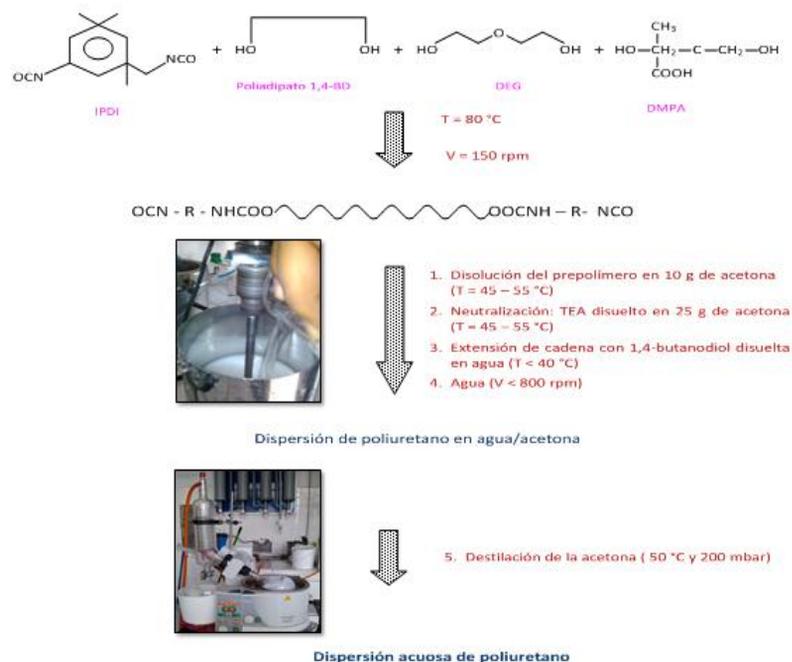
En base al peso final del polímero de Poliuretano que se requiera obtener y hacien-

do uso del programa PU Formulation se determinan los pesos de los reactivos iniciales. Como macroglicoles usamos Adipatos de 1,4 butanodiol y 1,6 hexanodiol; los diisocianato que más utilizamos fueron diisocianato de isofosfona (IPDI) y MDI; como emulsionantes internos ácido dimetilolpropionico (DMPA) y dietilenglicol (DEG). Para la neutralización se utilizó trietilamina (TEA) y como extendedores de cadena se usaron 1,4 butanodiol; 1,6 hexanodiol e hidracina.

A continuación se presenta un esquema general de la síntesis y dispersión en agua, mediante el método de la acetona partiendo de IPDI, como se puede notar en esta reacción se utilizó adipato de 1,4 butanodiol, experimentalmente hemos comprobado que cuando se utiliza este polioliol se debe utilizar 1,4 butanodiol como extendedor de cadena, de hecho trabajan mejor por afinidad química. Si se trabaja con adipato de 1,6 hexanodiol, igualmente se recomienda utilizar 1,6 hexanodiol como extendedor de cadena. En las fotos del esquema se observa la adición de la acetona y su posterior destilación haciendo uso de un rotavapor, el balón de acetona debe estar en baño de hielo (Figura 11).

Figura 5

Proceso de Síntesis de PU acuoso mediante el “método de la acetona” utilizando IPDI



**Leyenda:**

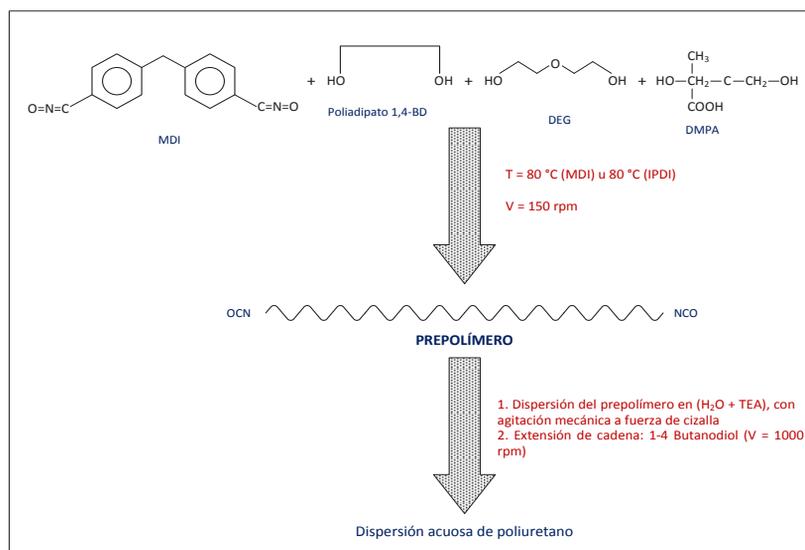
- IPDI : Diisocianato de Isofosfona
- DEG : Dietilen glicol
- DMPA : Acido dimetilol propiónico
- BD : Butanodiol
- TEA : Trietilamina

Como se explicó en la metodología, para la síntesis de PU y posterior dispersión en agua,

mediante el método de emulsión de prepolímero, se realizó la dispersión utilizando un agitador mecánico a fuerza de cizalla. La figura 6 muestra el esquema general de este método partiendo de MDI. La figura 7 muestra el reactor para la síntesis de PU y el agitador utilizado en la dispersión, ambos dentro de la campana, cumpliéndose con las normas de seguridad.

**Figura 6**

Esquema de la síntesis de PU y dispersión acuosa mediante el “método de emulsión del prepolímero”, utilizando MDI



**Leyenda:**

- MDI : Metilideno difenil diisocianato

- DEG : Dietilen glicol
- DMPA : Acido dimetilol propiónico
- BD : Butanodiol
- TEA : Trietilamina

**Figura 7**

Equipo a escala de laboratorio utilizado para la síntesis del adhesivo de PU mediante emulsión de prepolímero

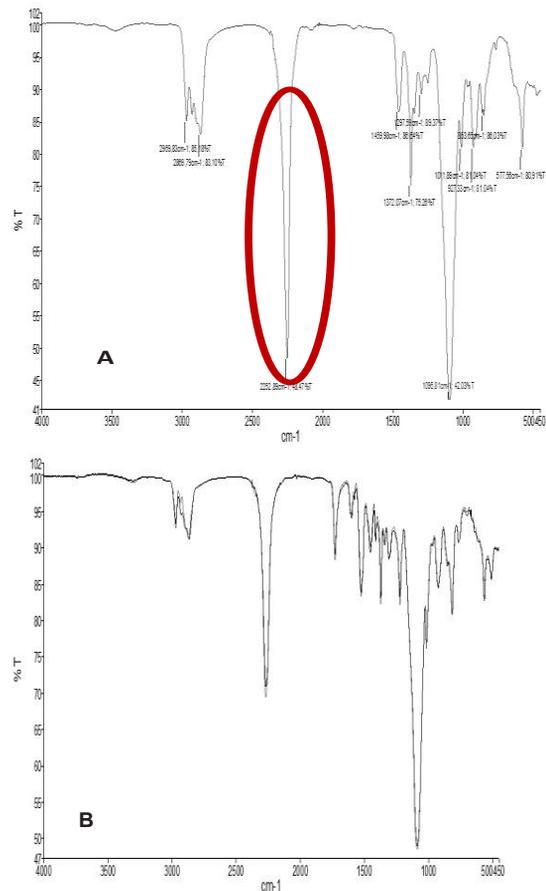


## 2. Respecto al seguimiento de la reacción química

Para el seguimiento de la reacción se utilizó un equipo infrarrojo IRTR Spectrum Two de PERKIN ELMER. Se tomó 0.5g de muestra de la solución reactante al inicio de síntesis, corrimos su espectro y se visualiza la banda de absorción característica del isocianato (aproximadamente a  $2252\text{ cm}^{-1}$ ). Con el avance de la reacción, tomábamos muestra cada hora y luego cada treinta minutos; la intensidad de la banda de isocianato empieza paulatinamente a disminuir, haciéndose más intensa la banda característica del poliuretano a aproximadamente  $1720\text{ cm}^{-1}$ , tal como se puede observar en los siguientes espectros (figuras 8 y 9).

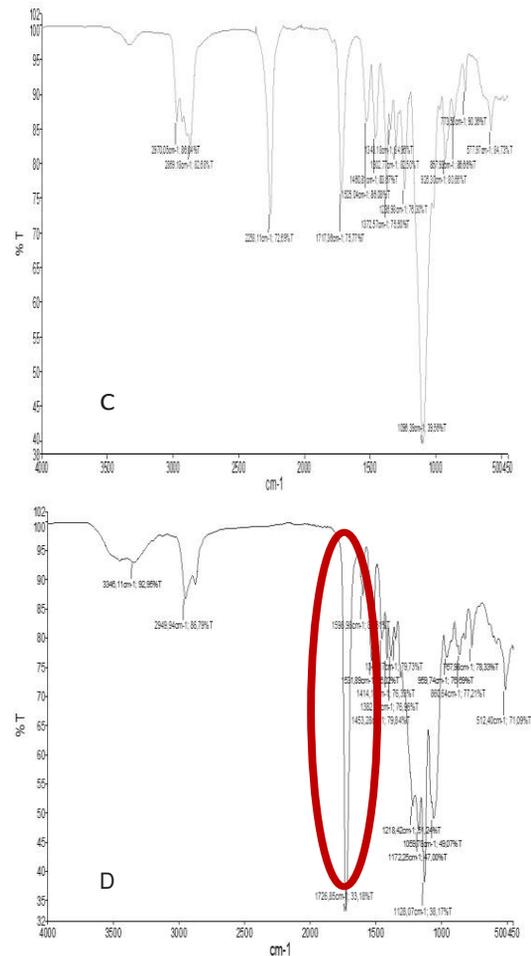
**Figura 8**

Seguimiento de la reacción mediante IR, el espectro A muestra la banda característica del isocianato a  $2252\text{ cm}^{-1}$ . B muestra la aparición de la banda correspondiente a poliuretano a  $1720\text{ cm}^{-1}$



**Figura 9**

En C ambas bandas están a la misma intensidad. En D se visualiza la banda de absorción de poliuretano, habiendo desaparecido la banda de isocianato



## 3. Respecto a la producción del adhesivo de PU acuoso a escala piloto.

Para la producción a escala piloto se utilizó un tanque reactor con una capacidad de 25 galones, tiene un sistema de agitación conformado por un motor de 4 caballos (HP) de potencia, con una capacidad de agitación de hasta 1150 rpm y un agitador de triple hélice con terminales de copas. El tanque tiene control de temperatura y manómetro para la presión de nitrógeno, cada uno de estos parámetros son controlados en un panel electrónico. Cuenta con una resistencia para calentamiento y termocupla; así como un sistema de enfriamiento mediante agua. Este reactor se muestra en la siguiente figura.

**Figura 10**

Síntesis a escala piloto de PU seguida de la emulsión del prepolímero en agua para obtener el adhesivo PU acuoso



#### 4. Respecto a los ensayos físico – químicos

El adhesivo de PU acuoso final presentó mejores características respecto a lo planteado

en el proyecto presentado a FIDECOM. Estas se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1**

Principales características del producto obtenido

Características del producto según la propuesta del proyecto	Características del producto obtenido: PU acuoso HACSA	Criterios de comprobación
80% de pureza	85 – 90% pureza	Determinación cualitativa por IR
70% de rendimiento	90 – 95% rendimiento	En base a los cálculos estequiométricos del peso del Prepolímero
Máximo 75% de sólidos totales	51%	Detección de sólidos totales en el deshumecedor
Mínimo de 25% de agua	50%	Cantidad de agua adicionada en función al peso del Prepolímero sintetizado.

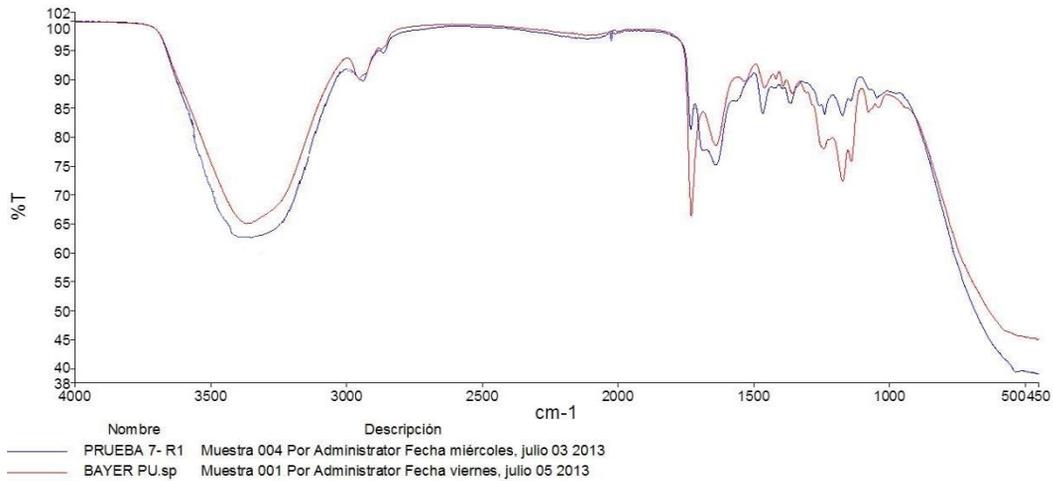
### Control de calidad de producto final por Infrarrojo

Para el control de calidad del producto final se comparó el espectro IR del adhesivo de PU acuoso de HACSA, con el IR de un adhesivo de PU acuoso comercial de la marca Bayer.

Tal como se muestra en la superposición de espectros de ambos productos, las bandas de absorción principales son similares, esta comparación cuantitativa tiene un valor de 78%. El ligero desplazamiento de bandas se debe a que el producto comercial de Bayer contiene otros aditivos.

**Figura 11**

Superposición de espectros IR : Adhesivos acuosos de PU



### Pruebas de actitud al pegado

Este parámetro determinó la fuerza de la unión adhesiva del PU acuoso en diversos materiales. Este análisis se realizó en el laboratorio físico-químico Centro de Innovación Tecnológica del Cuero, Calzados e Industrias Conexas (CITEccal), dado que este laboratorio está acreditado en la norma UNE EN 1392.2000 para adhesivos de piel y materiales para calzado, adhesivos en base disolvente y en dispersión y métodos de ensayo para medir la resistencia de la unión en condiciones específicas. A continuación se muestran los resultados obtenidos en esta medición.

Aptitud de pegado: resistencia de la unión corte – piso:

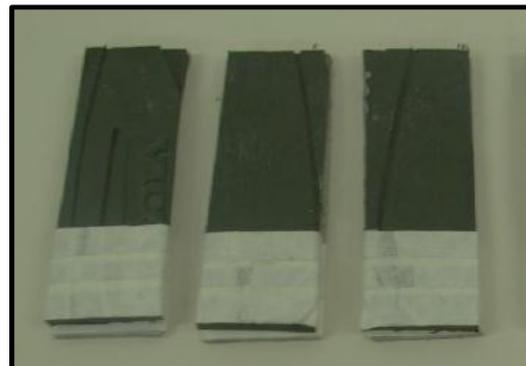
- Humedad relativa: 59.1 -67.0%
- Temperatura: 22-24  
Tiempo de acondicionamiento: 24 horas
- Temperatura ambiental: 22
- Humedad relativa ambiental: 59.0 - 61%

Datos de la muestra:

- Nombre del producto: Probeta de caucho y cuero
- Identificación y descripción de la muestra:  
Tres probetas de color negro identificadas como “probetas de caucho con cuero”, pegadas con el adhesivo de PU acuoso. Las muestras se presentan a continuación (Figura 14).

**Figura 12**

Probetas de caucho con cuero pegadas con el adhesivo de PU acuoso





**Tabla 2**

Viscosidad promedio del adhesivo PU acuoso

T (°C)	(cp)
25	1964.0
24,5	1968.0
24	1966.0
Viscosidad promedio:	1966.0

**Medición del pH**

La medición pH se realizó con un ph-metro Mettler Toledo portátil calibrado, con electrodo para materiales poliméricos. Se determinó un valor de pH = 5.28 a una temperatura de 21.1°C

**Medición de sólidos totales**

La medición se realizó con una balanza deshumedecedora Ohaus. El adhesivo de poliuretano tuvo un valor final de 50,97; ello se muestra en la siguiente imagen (Figura 12):

**Figura 16**

Balanza deshumedecedora Ohaus modelo MB45

**Conclusiones**

➤ Los treinta y siete ensayos experimentales realizados en el laboratorio, nos permitieron definir formulaciones adecuada para la

obtención de poliuretanos (PU) partiendo de monómeros de diisocianatos y polioles. Se determinaron las relaciones de peso de isocianato/OH, velocidad y secuencias de agitación, temperaturas, tiempos de reacción, presión de nitrógeno, entre otros parámetros reportados en resultados. El seguimiento de la reacciones se realizó mediante Espectroscopía Infrarroja. La preparación final del adhesivo acuoso se realizó mediante dos vías: “metodo de la acetona” y “método de emulsión del prepolimero”.

➤ El diisocianato de difosfona (IPDI) y el metiliden difenil diisocianato (MDI) trabajaron muy bien en la síntesis de adhesivo de PU acuoso. Los macroglicoles estos deben ser difuncionales; puesto que en nuestra experiencia cuando trabajamos con macroglicoles tipo trioles se forman estructuras tridimensionales que pueden generar impedimento estérico y obstaculizar la reacción con los grupos de diisocianatos.

➤ Si bien el método de la acetona resultó ser más práctico respecto al de la emulsión del prepolimero (referido al polímero en solución), tiene la desventaja que usa un disolvente orgánico en la emulsión acuosa; si bien la acetona se destila de la emulsión, esta característica puede ser cuestionable. Consideramos que a pesar que la emulsión acuosa directa del polímero es más trabajosa y de mayor cuidado en las viscosidades de los reactantes, es ecológicamente más aceptable y debe ser el método que se priorice en la industria. El adhesivo acuoso de PU, se preparó mediante emulsión acuosa directa usando un agitador mecánico de alta revolución.

➤ El ensayo de resistencia de la unión corte-piso (Norma UNE EN 1392.2000), fue realizado por el laboratorio de CITEccal. Para uniones de cuero-caucho nuestro adhesivo de PU acuoso arrojó valores de 5.09 N/mm, 7.33N/mm y 7.09 N/mm. Considerando las normas NTP 241.001:2008, NTP 241.023:2008, NTP 241.021:2007 y NTP

241.022: 2007, que establecen que los valores de esta resistencia deben ser igual o mayores a 4.0 N/mm, para que el adhesivo cumpla con este parámetro de calidad, podemos afirmar que nuestro producto cumple con estas especificaciones, pues sus uniones tienen una excelente fuerza adhesiva.

- El producto comercial tiene un porcentaje de sólidos de 51%, a diferencia de los de base solvente que tienen entre 18-20%, lo cual implica un ahorro en la aplicación; es estable, presenta una excelente fuerza adhesiva, no tiene olor, no mancha, es fácil de limpiar, minimiza la generación de mermas y se puede usar como pegamento sprayable. Por estas cualidades podemos afirmar que este adhesivo es de alta calidad y ecológicamente amigable.
- Este proyecto ha permitido desarrollar un adhesivo de PU acuoso, sintetizado desde sus monómeros y es una excelente alternativa para reemplazar los adhesivos de base solvente, pues si bien demoran más tiempo en secar, no ponen en riesgo la salud, ni contaminan el medioambiente. La pro-

ducción nacional del PU acuoso, permitirá abaratar los costos y competir con los importados, con la ventaja que el adhesivo nacional tendrá mayor tiempo de vida para su uso. Este adhesivo, aliviaría a los empresarios de los engorrosos trámites por el uso de solventes controlados.

#### AGRADECIMIENTO

Los participantes del Proyecto agradecen al Fondo de Investigación y Desarrollo para la Competitividad (FIDECOM), al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional Federico Villarreal, al Centro de Innovación Tecnológica del Cuero, Calzado e Industrias Conexas (CITEccal) por las facilidades brindadas para la elaboración de este proyecto.

Del mismo modo, expresamos nuestro reconocimiento a la gerencia de la empresa HACSA por el apoyo brindado durante la ejecución de la investigación y a Nelson Villacrés, Giovanni Ponce y Miguel Morales, estudiantes de la Escuela Profesional de Química de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, por su colaboración permanente en el desarrollo experimental.

## Referencias

- Castañeda L. (2012). Vigilancia Tecnológica de los Adhesivos en el Perú, Informe de Investigación para Hacsa y Fincyt.
- INESCOP, (2006). *Adhesivos en base agua para calzado*. España: Gráficas Azorín.
- Kanter, S., Scholz, M., Lewandowski, K., et. al (2002). Dispersión de poliuretano en un sistema alcohol-agua, formando poliisocianato que contiene un hidrógeno poliactivo en una mezcla de alcohol y agua, Patente N° US 6,433,073 B1.
- Oficina Española de Patentes y Marcas, OEPM (1999). Composiciones adhesivas de dispersión acuosa de poliuretano con resistencia optimizada al calor”, N° de publicación: 2 134 433.
- Orgiles E., Torró, A., Orgiles C., et al. (2010). Influencia del extendedor de cadena en dispersiones de Poliuretano, X Congreso de Adhesión y Adhesivos, Alicante, España.
- Pérez-Limiñana Ma.(2004). *Síntesis y caracterización de dispersiones acuosas de poliuretano como alternativa a los adhesivos en usados en calzado*; Tesis Doctoral. España: Universidad de Alicante.
- Seymour R. & Carraher R. (2010). *Química de los Polímeros*, España: Editorial Reverte.
- UNE-EN 1392 (2007). Adhesivos para piel y material para calzado, Adhesivos en base disolvente y en dispersión, Métodos de ensayo para medir la resistencia de la unión en condiciones específicos. Norma de la Unión Europea.
- United States Patent (2004). Water-based adhesive: Cross reference to related applications, Patente N°: US 6,797,794 B2