



Documentación

NTP 266: Adhesivos sintéticos: riesgo higiénico de resinas y otros componentes

Adhesives synthétiques: risques hygiéniques des résines de base et des autres composants

Synthetic adhesives: health hazards due to resin bases and other major components

Redactora:

M^a Victoria Arriandiaga Abaroa
Dra. en Ciencias Químicas

CENTRO NACIONAL DE VERIFICACIÓN DE MAQUINARIA DE VIZCAYA

Introducción

Un adhesivo se puede definir como una sustancia capaz de sujetar dos cuerpos mediante la unión de sus superficies. La junta de unión formada, parecida a un film o película, puede ser resistente a la tracción mecánica y a la agresión química y ser estable frente a la acción atmosférica, temperatura y tiempos de uso.

En el presente momento no hay adhesivos para todo propósito que combinen todas las propiedades deseadas, siendo necesario llegar a un equilibrio entre su cohesión y tenacidad, fortaleza, durabilidad, resistencia a la corrosión y tardío envejecimiento. Los adhesivos deben, sin cesar, mejorar sus prestaciones adaptándose a las realidades y situaciones nuevas.

En los últimos años la producción industrial de adhesivos se ha desarrollado fuertemente, así como la importación de materias primas. Los adhesivos presentes en el mercado son mezclas cada vez más complejas, conteniendo productos de síntesis, algunos novedosos y poco conocidos. La aparición de nuevas mezclas es continua y muchos de estos productos pueden ser incluidos en un apartado de nuevos materiales.

La utilización industrial de adhesivos sintéticos va en aumento, ya que presenta mejoras frente a otro tipo de sujeciones de origen mecánico y puede ser aplicado a superficies de naturaleza y condición física muy variada, utilizándose, para ello, herramientas y equipos de fácil manejo.

De este modo, se simultanea de manera peligrosa la utilización de productos novedosos con técnicas de aplicación poco costosas y tradicionales, pudiendo presentarse situaciones y ocasiones de riesgo higiénico, por la aparición de contaminantes, algunos de acción desconocida.

Generalidades

Un sistema adhesivo sintético contiene un componente básico, que es un polímero o macromolécula de origen sintético, fabricado industrialmente.

Es corta la lista de familias de polímeros sintéticos que se utilizan como resina base en la fabricación de adhesivos. Sin embargo, es grande la diversidad de resinas que se originan por copolimerización y aleaciones entre ellas. La presencia de resinas secundarias, muchas veces prepolímeros o derivados de las primeras, la adición de polímeros naturales (almidón, caseína o látex) como sustancias auxiliares y el contenido de numerosos aditivos, pigmentos y cargas, dan idea de la complejidad de la composición y dificultad de la formulación de los adhesivos.

En general, un adhesivo sintético consta de:

- Una resina base sintética: homopolímero, copolímero o mezcla de polímeros.
- Una o varias resinas secundarias y polímeros auxiliares destinados a mejorar las características del adhesivo tanto para su manipulación como para su aplicación.
- Aditivos: plastificantes, endurecedores, antiespumantes, antioxidantes y bactericidas.
- Cargas y pigmentos.
- El vehículo que contiene las sustancias de la mezcla. Puede ser agua, en el caso de dispersiones y emulsiones, o bien, una mezcla de disolventes orgánicos (hidrocarburos, cetonas, éteres y alcoholes) en el caso de adhesivos en solución. Sin embargo, en muchos tipos de adhesivos son las propias resinas líquidas o en estado fundido las que mantienen la mezcla y aportan la acción adhesiva.

Clasificación y propiedades

Los adhesivos sintéticos se suelen clasificar de acuerdo con el tipo de resinas base que lleva en su composición, ya que ésta le confiere muchas de sus propiedades. Sin embargo, en la práctica es difícil la asignación de propiedades a una determinada sustancia, y se prefieren otras maneras de clasificación. La más sencilla y tradicional es la que se refiere al tipo de superficie al que van destinados; existen adhesivos sintéticos para superficies metálicas, para madera, cartón y papel, para plásticos, para cerámica, para piel y cuero, etc.

También la utilización industrial de un adhesivo sintético se ve muchas veces facilitada por la naturaleza del vehículo portador y contenedor de las sustancias activas de la mezcla. Este puede ser un disolvente orgánico o mezcla de disolventes, o bien el agua, o bien ser los propios polímeros en estado de fusión los que ejercen la acción adhesiva. De esta manera, se pueden reunir los adhesivos sintéticos en tres amplios grupos:

- Adhesivos sintéticos en solución.
- Adhesivos sintéticos en dispersión o emulsión.
- Adhesivos sintéticos en fusión.

En las Tablas 1 y 2 se recogen respectivamente, datos concernientes a la composición de los adhesivos sintéticos en dispersión y en fusión así como sus temperaturas de utilización.

Tabla 1: Componentes de adhesivos sintéticos en dispersión. Temperaturas de utilización

ADHESIVOS EN DISPERSION	
TEMPERATURA DE UTILIZACION: Desde 80 hasta 150° C.	
RESINA BASE	ADITIVOS
VINILICA: Cloruro polivinilo (PVC) Acetato polivinilo (PVA) Alcohol polivinilo Cloruro polivinilideno/estireno Acetato polivinilo/maleico ACRILICA: Poliacrilonitrilo Poliacrilatos Policianocrilatos MELAMINA-FORMOLICA FENOLICA POLIURETANICA CAUCHO POLIESTIRENO/BUTADIENO EPOXIDICA	EMULSIONANTES: Tensioactivos aniónicos y catiónicos Polialcoholes PLASTIFICANTES: Ftalato butílico Ftalato bencil-butilo Estearatos Oleatos Hidrocarburos aromáticos Diclороetileno ENDURECEDORES Y ACELERANTES: Amidoaminas alifáticas Trietanolamina Sulfuro benzo-thiazilo Azufre Difencil-guanidina
RESINAS SECUNDARIAS	ANTIESPUMANTES: Tensioactivos no iónicos ANTIOXIDANTES: Ester fenil-propiónico Sales amónicas CARGAS: Fosfatos alcalinos y alcalino-térreos Hidróxido cálcico Hidróxido magnésico Arcilla y caolín Carbonato cálcico Oxido de cinc PIGMENTOS: Blanqueadores Dióxido de titanio Colorantes de fibras y textiles
ALCOHOL POLIVINILO UREA-FORMOLICA RESORCINO-FORMOLICA LATEX, CASEINA, ALMIDON	

Tabla 2: Componentes de adhesivos sintéticos en fusión. Temperaturas de utilización

ADHESIVOS EN FUSION (HOT-MELTS)	
TEMPERATURA DE UTILIZACION: Desde 190 hasta 300° C.	
RESINA BASE	ADITIVOS
CAUCHO VULCANIZADO POLIETILENO/ACETATO VINILO ACRILICAS: Poliacrilatos Acido poliacrílico	PLASTIFICANTES: Ceras parafínicas Fosfato dioctilo Hidroxi-tolueno butilado ANTIOXIDANTES: Sales amónicas Inhibidores de luz UV (benzofenonas, benzotriazoles)
RESINAS SECUNDARIAS	CARGAS: Sílice fundida Oxido de cinc
POLIETILENO POLITERPENO POLIVINILETERES	

Adhesivos en solución

Son aquéllos cuyo vehículo portador de la acción adhesiva es un disolvente orgánico o una mezcla de ellos. Los disolventes utilizados son hidrocarburos alifáticos y aromáticos, hidrocarburos clorados, cetonas, ésteres y alcoholes. La resina base puede ser de tipo neopreno, copolímero estireno-butadieno, caucho sintético, o bien fenólicas. La mezcla forma una solución homogénea. Actualmente, la utilización industrial de adhesivos sintéticos en solución, está en retroceso debido a su peligrosidad como poderoso contaminante químico en higiene industrial y medioambiental, siendo sustituidos por adhesivos de otros tipos.

Adhesivos en dispersión o emulsión

Llevar agua como vehículo portador, formándose una dispersión o mezcla no homogénea, ya que la mayoría de los polímeros sintéticos conocidos son insolubles en ella. Si las partículas dispersas son de tamaño microscópico, no detectable a simple vista, la dispersión toma propiedades de emulsión. La adición a la mezcla de un detergente adecuado, que actúa como aditivo emulsionante, facilita el que la totalidad de los polímeros sintéticos termoplásticos utilizados como resinas base en adhesivos en solución puedan ser también utilizados en dispersión acuosa. Aunque la película de unión puede empezar a formarse a temperatura ambiente, la mayoría de los adhesivos sintéticos en fase acuosa necesita una temperatura algo elevada para la eliminación de agua y detergentes, pudiendo ésta alcanzar los 100° C. En todo caso, a temperaturas menores se necesita un mayor intervalo de tiempo para el curado y endurecimiento. La acción de un catalizador, una sustancia química o la luz ultra-violeta, puede rebajar temperaturas y tiempos de endurecimiento.

Adhesivos en fusión (hot-melts)

Están formados por una o más resinas base elastomérica o poliolefínica y plastificantes que reducen la temperatura y el tiempo necesarios para la termofusión y facilitan su aplicación sobre superficies irregulares de difícil preparación y acondicionamiento previos. Para una adecuada formación y endurecimiento de la junta de unión, es necesario una diferencia de temperatura suficiente entre el adhesivo en fusión y las superficies a unir.

Estos adhesivos son adecuados para superficies porosas y agrietadas cuya fragilidad impide operaciones de limpieza, desengrase, decapado químico, lijado o esmerilado como acondicionamientos previos. La unión resultante suele ser muy estable a la acción del calor y la luz, presenta propiedades notables de dureza y tenacidad, resistencia frente al agua, pero puede ser atacada por los disolventes orgánicos.

Muchas veces es difícil asignar un determinado sistema adhesivo a uno de estos grupos. Adhesivos sintéticos de utilización frecuente, como son, por ejemplo, algunos epoxídicos formados por resinas líquidas, pueden ocupar el espacio fronterizo entre los adhesivos en solución y aquellos en fase acuosa. Por otra parte los adhesivos en fase acuosa suelen llevar disolventes orgánicos como aditivo para mejorar sus prestaciones y además muchos compuestos orgánicos conocidos como disolventes, se adicionan como plastificantes a muchos polímeros en fusión.

Operaciones, como el acondicionamiento de las superficies a unir y las técnicas de aplicación del adhesivo a ellas y parámetros como la temperatura de aplicación y el intervalo de tiempo de formación y endurecimiento de la junta de unión, difieren según el adhesivo utilizado sea de un grupo o de otro, y estos son datos de interés desde el punto de vista de la prevención del riesgo higiénico.

Riesgos específicos

La utilización de un producto químico puede resultar peligrosa si éste presenta indicios de inestabilidad a temperaturas próximas a los 100°C, y la mayoría de las resinas base que entran en la composición de adhesivos en dispersión y en fusión comienzan a descomponerse a esa temperatura. El resultado de este tipo de degradaciones, aporte del oxígeno de aire, temperaturas moderadamente altas (100-200°C) y condiciones no drásticas, es la emisión de una gran variedad de productos intermedios de degradación, algunos de los cuales desconocidos, y no siempre coincidentes en presencia y cantidad

con los productos finales de una descomposición total como es una combustión.

El riesgo por inhalación se manifiesta en forma de asma bronquial, alergias respiratorias, irritaciones de ojos y mucosas, rinitis y conjuntivitis.

En la Tabla 3 se exponen los principales productos de emisión (gases y vapores) provenientes de una degradación parcial a temperaturas moderadamente altas de las resinas constituyentes de adhesivos sintéticos, así como su acción sobre el organismo. Sólo se recogen los datos referentes a adhesivos en dispersión acuosa y en fusión, ya que los adhesivos en solución tienden a ser sustituidos por éstos.

Tabla 3: Productos emitidos en la descomposición parcial de adhesivos sintéticos en dispersión y en fusión. Acción sobre el organismo

RESINA	TEMPERATURA COMIENZO DESCOMP. (°C)	PRODUCTOS INTERMEDIOS DE DEGRADACIÓN CON APOORTE DE OXIGENO	ACCIÓN SOBRE EL ORGANISMO
Vinílica	100	Acido clorhídrico, ácido acético Formaldehído, acetaldehído Hidrocarburos saturados y olefinicos	Acidos irritantes y corrosivos Hidrocarburos y aldehidos narcóticos
Acrílica	100-120	Acido acético, ácidos acrílicos Nitrilos	Acidos irritantes y sensibilizantes Nitrilos tóxicos
Poliuretánica	80	Alcoholes, isocianato (monómero) Hidrocarburos alifáticos y aromáticos	Isocianato tóxico y alergizante Hidrocarburos y alcoholes narcóticos
Fenólica y Resor-cino-formol	180	Fenoles y formaldehído (monómeros) Hidrocarburos alifáticos y aromáticos	Fenol corrosivo e irritante Formaldehído irritante y narcótico Hidrocarburos narcóticos
Melamina-formol Urea formol	150	Amoniaco, formaldehído, alcoholes Hidrocarburos alifáticos	Amoniaco nocivo y asfixiante Vapores tóxicos y narcóticos
Poliéster maleico	100	Hidrocarburos alifáticos	Vapores tóxicos y narcóticos
Poliestireno	200	Hidrocarburos aromáticos y alifáticos	Vapores tóxicos y narcóticos
Poliétileno, Poli-terpeno Polibutadieno	200	Hidrocarburos alifáticos	Vapores tóxicos y narcóticos
Caucho vulcani-zado	80	Acido clorhídrico Dióxido de carbono, dióxido de azufre Monóxido de carbono Hidrocarburos alifáticos Prepolimeros volátiles	Acido irritante y corrosivo Gases nocivos y asfixiantes Monóxido tóxico sanguíneo Vapores narcóticos Sustancias volátiles nocivas
Epoxídica	100	Alcoholes, éteres y acetales Hidrocarburos alifáticos y aromáticos Amoniaco y aminas Acido clorhídrico	Vapores tóxicos y narcóticos Amoniaco asfixiante Aminas irritantes y alergizantes Acido irritante

NOTA: Los datos referentes a copolímeros se corresponden con las resinas consideradas individualmente.

Otro riesgo de importancia que puede presentarse en la utilización de adhesivos es el riesgo por contacto. Muchas de estas resinas son importantes alérgenos y sensibilizadores de la piel. Esta acción se manifiesta en forma de dermatitis de contacto que puede ser potenciada por la presencia de otras sustancias que acompañan a las resinas en la formulación, ya que aún los irritantes débiles pueden presentar, también, una acción acumulativa sobre la piel. Incluso, el contacto continuado con no irritantes como

dispersiones acuosas que contienen tensioactivos y sustancias higroscópicas como las que se presentan en muchas de estas emulsiones hacen daño a pieles débiles y desgastadas previamente por agresión mecánica, sirviendo de puerta de entrada a la acción de irritantes y sensibilizantes fuertes.

Además, la peligrosidad en el empleo de estos adhesivos puede verse incrementada por la técnica de aplicación utilizada. Por ejemplo, los aplicados en forma pulverizada pueden originar mayor riesgo por la posible proyección de partículas.

Los riesgos higiénicos debidos a la utilización industrial de adhesivos sintéticos en dispersión y en fusión se recogen en la Tabla 4. No se incluyen aquellos debidos a los adhesivos en solución porque éstos están siendo retirados del mercado. No se han tenido en cuenta los riesgos debidos a la operación de tratamiento previo de las superficies a ensamblar ya que depende principalmente del tipo de superficie tratada y del método de limpieza utilizado. Tampoco se han reseñado los riesgos de explosión e incendio, ya que la presencia de disolventes orgánicos es mínima en estos adhesivos y la potencial inflamabilidad de los polímeros presentes sólo es de considerar en operaciones de transporte y almacenamiento de estos productos.

Tabla 4: Riesgos específicos en la utilización industrial de adhesivos sintéticos en dispersión y en fusión

TIPO DE ADHESIVO	TECNICA DE APLICACION	RIESGO ESPECIFICO
ADHESIVO EN DISPERSION ACUOSA Y EMULSIONES	<p>Manual: Pinceles brochas y rodillos. Pulverización a pistola</p> <p>Automática: De flujo continuo o dispensador cíclico. Pistolas y cilindros mecánicos.</p>	<p>Inhalación de vapores y gases tóxicos.</p> <p>Contacto con sustancias irritantes y sensibilizantes.</p> <p>Proyección de partículas.</p>
ADHESIVO EN FUSION (TERMOFUSION, HOT-MELT)	<p>Manual: Brochas y espátulas. Pistolas a chorro.</p> <p>Automática: Pistolas automáticas. Rodillos y cuchillas mecánicas.</p>	<p>Inhalación de vapores y gases tóxicos y sustancias volátiles nocivas.</p> <p>Contacto con sustancias alérgicas y sensibilizantes.</p> <p>Calor proveniente de recipientes a altas temperaturas.</p>

Medidas de prevención

Diversas medidas de prevención deben ser tomadas para garantizar una utilización de adhesivos sintéticos segura, carente de riesgos higiénicos.

Estas se pueden resumir en:

1. Limpieza de la zona de trabajo: mesas, herramientas y utensilios deben ser limpiados regularmente.
2. Una ventilación eficaz natural o forzada siempre es aconsejable y si es posible también es conveniente una aspiración localizada de vapores y gases tóxicos. La disposición y características de los sistemas de extracción dependen del modo de operar y tamaño de las superficies a unir, pero para la práctica totalidad de gases y vapores que pueden desprenderse, la velocidad de captura de 0,5-0,7 m/s suele ser

suficiente.

Operaciones como el mezclado de sustancias de una formulación adhesiva previo a su aplicación, así como el calentamiento para su fusión deben realizarse en áreas bien ventiladas.

3. En el supuesto de que la instalación de sistemas de extracción localizada no sea posible, o las circunstancias obliguen a una concentración de contaminantes importante, se deberá recurrir a los sistemas de protección personal:
 - Adaptadores faciales.
 - Filtros mecánicos.
 - Mascarillas autofiltrantes (polvo).
 - Filtros químicos y mixtos contra diversos gases.
 - Gafas y oculares protectores contra proyección de partículas.
4. Para prevenir el riesgo por contacto es conveniente utilizar guantes de protección frente a agresivos químicos y protección de manos y superficies del cuerpo expuestos mediante aerosoles de protección, cremas o pomadas activas que reaccionan con la sustancia nociva impidiendo su penetración a través de la piel, o cremas barrera que impidan o dificulten el contacto de la sustancia con la piel.
5. Utilización de ropa de trabajo apropiada, así como medidas de limpieza e higiene personales, separación completa de las vestimentas de calle y de trabajo, evitar el almacenamiento y consumo de bebidas y comidas en el área de trabajo donde se utilicen adhesivos.
6. Las recomendaciones precautorias en caso de inhalación y/o contacto con adhesivos son:

En caso de inhalación, separar al sujeto de la zona contaminada y requerir la atención médica.

En caso de salpicaduras y proyecciones accidentales a ojos, lavarlos inmediatamente con abundante agua, y requerir la atención médica.

En caso de contacto con zonas de la piel no protegidas, lavar inmediatamente con abundante agua, no dejando secar el producto sobre la piel. No se debe utilizar un disolvente para limpiar la zona afectada.

En la utilización de adhesivos en fusión pueden ocasionarse quemaduras importantes, en caso de contacto con zonas de la piel no protegidas. En este supuesto es necesario sumergir la zona afectada en agua fría, cubrirla con un trozo de tela limpia, no retirar el adhesivo inmediatamente y avisar a un médico.

Como complemento de toda medida preventiva son necesarios:

- Un control riguroso y regular de la concentración de los contaminantes químicos en la atmósfera de trabajo.

- La información al trabajador de la naturaleza de los productos que manipula y los riesgos que pueden presentarse.

Disposiciones legales

No existen disposiciones legales nacionales relacionadas con la utilización industrial de adhesivos sintéticos.

Los fabricantes de adhesivos pueden verse afectados, en cierta medida, por la Ley básica de residuos tóxicos y peligrosos, en cuanto que en ella se lista una relación de materias y sustancias tóxicas y peligrosas, entre las que se encuentran los componentes de algunos adhesivos. Además, siendo los adhesivos, productos que pueden ser fácilmente eliminados por vía acuosa, se convierten en importantes contaminantes medio-ambientales. Fabricantes y usuarios industriales pueden, también, verse afectados por el Plan Nacional de Residuos Industriales.

Las disposiciones legales comunitarias son más específicas en cuanto que recogen los requisitos para la clasificación, envasado, y etiquetado de adhesivos, incluyendo advertencias sobre el contenido en isocianato, cianoacrilato y compuestos epoxídicos de peso molecular menor que 700. Se armonizan disposiciones semejantes que rigen en varios países comunitarios y son de recomendado cumplimiento para los fabricantes de adhesivos.

Las disposiciones legales nacionales y comunitarias se recogen en la Tabla 5.

Tabla 5: Disposiciones legales nacionales y comunitarias

B.O.E.

Ley 20/ 1986 del 14 de mayo de 1986 (B.O.E. del 20 de mayo) Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos.
Resolución del 24 de julio de 1989 (B.O.E. del 28 de julio) por el que se aprueba el Plan Nacional de Residuos Industriales y se constituye la Comisión de Seguimiento del mismo.

C.E.E.

Directiva del Consejo 77/28/CEE del 7 de noviembre de 1987 (L303 del 28 de noviembre) relativa a la aproximación de disposiciones legales en materia de clasificación, envasado y etiquetado de pinturas, barnices, tintas de imprenta, colas y productos afines.

Directiva del Consejo 81/96/CEE del 5 de octubre de 1981 (L342 del 28 de noviembre) adaptando la Directiva a los avances del progreso técnico.

Proposición de Directiva del Consejo del 11 de junio de 1981 (C156 del 25 de junio) modificando la Directiva primera.

Directiva de Consejo 83/265/CEE del 16 de mayo de 1983 (L147 del 6 de junio) que introduce nuevas modificaciones.

Proposición de Directiva del Consejo 85/C210/05 del 29 de julio de 1985 (C211 del 22 de agosto) sobre actualización de la Directiva sobre preparados peligrosos, introduciendo advertencias específicas para adhesivos.

Directiva de la Comisión 89/451/CEE del 17 de julio de 1989 (L216 del 27 de julio), tercera modificación de la Directiva primera.

Bibliografía

(1) INTERNATIONAL LABOUR OFFICE (ILO)
Encyclopedia of Occupational Health and Safety
Ginebra, 1983

(2) KIRK-OTHMER
Encyclopedia of Chemical Technology
New York, Wiley-Interscience, 1963

(3) SKEIST, I.

Handbook of Adhesives

New York, Van Nostrand-Reinhold, 1977

(4) HANDBOOK OF INDUSTRIAL MATERIALS

Trade and Technical Press Ltd

England, 1979

(5) ARRIANDIAGA, M.V. y col.

Utilización Industrial de adhesivos. Riesgo higiénico y prevención. XI Congreso Nacional de Medicina, Higiene y Seguridad del Trabajo
Madrid, 1987, Comunicación

(6) ARRIANDIAGA, M.V. y col.

Uso Industrial de adhesivos. Riesgo higiénico y prevención. Jornada Técnica del Centro Nacional de Verificación de Maquinaria
Baracaldo, INSHT, 1988, Ponencias

(7) **Techniques de Ingénieur**

París, 1982, Vol. A7

(8) KENT, J.A.

Química Industrial

Barcelona, Grijalbo, 1964

Adenda

Revisión normativa

- **LEY 20/1986.** Régimen jurídico básico sobre residuos tóxicos y peligrosos, (JEFATURA DEL ESTADO, BOE núm. 120, de 20 de Mayo de 1986). Afectado por:
 1. Derogada por **Ley 10/1998**, básica de residuos tóxicos y peligrosos.