

48

26



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"TECNOLOGIA PARA LA PRODUCCION DE RESINAS TERMOPLASTICAS DE ALTO CONSUMO"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :
CARLOS ALBERTO HEGEWISCH RODRIGUEZ
FERNANDO VAZQUEZ CARRILLO

MEXICO, D. F.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

1994



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



EXAMENES PROFESIONALES
EAG, DE QUIMICA

Jurado asignado al tema:

- PRESIDENTE Prof: EDUARDO ROJO Y DE REGIL
- V O C A L " : JORGE TRINIDAD MARTINEZ MONTES
- SECRETARIO " : JOSE ANTONIO ORTIZ RAMIREZ
- 1er. SUPLENTE " : JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA
- 2do. SUPLENTE " : CARLOS GALDEANO BIENZOBAS

Sitio donde se desarrolló el tema:

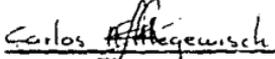
COMISION PETROQUIMICA MEXICANA Y FACULTAD DE QUIMICA

Asesor del tema: Ing. José Antonio Ortiz Ramirez



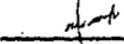
 VoBo.

Sustentantes: Hegewisch Rodriguez Carlos Alberto



 Firma

Vázquez Carrillo Fernando



 Firma

INDICE

INTRODUCCION

CAPITULO I. CONCEPTOS GENERALES

1.1	Conceptos Básicos de Polimerización.....	2
1.2	Reacciones de Polimerización	12
1.2.1	Polimerización por Adición.....	12
1.2.2	Polimerización por Condensación.....	17
1.3	Técnicas de Polimerización.....	18
1.3.1	Polimerización en Masa.....	19
1.3.2	Polimerización en Solución.....	20
1.3.3	Polimerización en Suspensión.....	21
1.3.4	Polimerización en Emulsión.....	22
1.3.5	Polimerización en Fase Gaseosa.....	23
1.3.6	Polimerización de Interfase.....	23
1.4	Clasificación de los Polímeros.....	25
1.5	Clasificación de las Resinas Plásticas.....	28
1.5.1	Resinas Termoplásticas.....	36
1.5.2	Resinas Termofijas o Termoestables.....	36
1.5.3	Resinas de Ingeniería.....	37
1.6	Procesamiento de los Plásticos.....	45

CAPITULO II. POLICLORURO DE VINILO - PVC

2.1	Descripción.....	56
2.2	Mercado del Policloruro de Vinilo.....	60
2.2.1	Mercado Internacional.....	60
2.2.2	Mercado Nacional.....	68
2.3	Química de Polimerización.....	74
2.4	Procesos Existentes y Comerciales.....	76
2.4.1	Proceso de Polimerización en Masa.....	77
2.4.2	Proceso de Polimerización en Suspensión.....	86
2.4.3	Proceso de Polimerización en Emulsión.....	99

2.4.4	Proceso de Polimerización en Solución.....	101
2.5	Descripción de los Procesos Competitivos.....	102
2.5.1	Tecnología Atochem - Proceso de Polimerización en Masa.....	102
2.5.2	Tecnología Shin Etsu - Proceso de Polimerización en Suspensión.....	107
2.5.3	Tecnología Huels - Procesos Intermitente y Continuo de Polimerización en Emulsión.....	109
2.6	Análisis Técnico-Económico.....	112
2.7	Discusión.....	114

CAPITULO III. POLIESTIRENO - PS

3.1	Descripción.....	118
3.2	Mercado del Poliestireno.....	129
3.2.1	Mercado Internacional.....	129
3.2.2	Mercado Nacional.....	140
3.3	Química de Polimerización.....	145
3.4	Procesos Existentes y Comerciales.....	148
3.4.1	Poliestireno Cristal (CPS).....	155
3.4.2	Poliestireno Impacto (IPS).....	158
3.4.3	Poliestireno Expansible (EPS).....	161
3.4.4	Polimerización en Emulsión.....	162
3.5	Descripción de Procesos Competitivos.....	163
3.5.1	Tecnología Monsanto para GPS (Proceso de Polimerización en Masa Continuo).....	163
3.5.2	Tecnología Monsanto para IPS - Modificado (Proceso de Polimerización en Masa Continuo).....	164
3.5.3	Tecnología BASF para EPS (Proceso de Polimerización en Suspensión Intermitente).....	165
3.6	Análisis Técnico-Económico.....	166
3.7	Discusión.....	169

CAPÍTULO IV. POLIETILENO DE BAJA
DENSIDAD CONVENCIONAL - PEBD

4.1 Descripción.....	174
4.2 Mercado del Polietileno de Baja Densidad Convencional.....	181
4.2.1 Mercado Internacional.....	181
4.2.2 Mercado Nacional.....	194
4.3 Química de Polimerización.....	199
4.4 Procesos Existentes.....	201
4.5 Procesos Comerciales.....	204
4.6 Descripción de los Procesos	211
4.6.1 Descripción del Proceso de Reactor Tubular.....	211
4.6.2 Descripción del Proceso de Reactor Autoclave.....	214
4.7 Análisis Técnico-Económico.....	216
4.8 Discusión.....	219

CAPÍTULO V. POLIETILENO DE ALTA
DENSIDAD - PEAD

5.1 Descripción.....	224
5.2 Mercado del Polietileno de Alta Densidad.....	231
5.2.1 Mercado Internacional.....	231
5.2.2 Mercado Nacional.....	245
5.3 Química de Polimerización.....	250
5.4 Catalizadores.....	251
5.5 Procesos Existentes y Comerciales.....	255
5.5.1 Procesos en Fase Gas.....	256
5.5.2 Tecnologías de Procesos en Fase Gas.....	257
5.5.3 Procesos en Suspensión.....	261
5.5.4 Tecnologías de Procesos en Suspensión.....	263
5.5.5 Procesos en Solución.....	265
5.5.6 Tecnologías de Procesos en Solución.....	266
5.6 Descripción de los Procesos Competitivos.....	268
5.6.1 Tecnología Unipol de UCC (Proceso en Fase Gas-Reactor de Lecho Fluidizado).....	268

5.6.2	Tecnología "PF" Phillips (Proceso en Suspensión-Reactor Tubular de Circuito Cerrado)..	270
5.6.3	Tecnologías Hoechst y Mitsubishi Chemical (Procesos en Suspensión - Reactor de Tanque Agitado).....	273
5.6.4	Tecnología Stamicarbon (Proceso en Solución).....	277
5.7	Análisis Técnico-Económico.....	279
5.8	Discusión.....	284

**CAPITULO VI. POLIETILENO LINEAL
DE BAJA DENSIDAD - PELBD**

6.1	Descripción.....	294
6.2	Mercado del Polietileno Lineal de Baja Densidad....	303
6.2.1	Mercado Internacional.....	303
6.2.2	Mercado Nacional.....	316
6.3	Química de Polimerización.....	319
6.4	Procesos Existentes y Comerciales.....	320
6.4.1	Procesos en Fase Gas.....	321
6.4.2	Tecnologías de Lecho Fluidizado en Fase Gas.....	322
6.4.3	Procesos en Solución.....	329
6.4.4	Tecnologías de Procesos en Solución.....	330
6.4.5	Procesos en Suspensión y Tecnologías.....	331
6.4.6	Procesos de Alta Presión Readaptados y Tecnologías.....	332
6.5	Descripción de los Procesos Competitivos.....	334
6.5.1	Tecnología UCC - Proceso Unípol de Lecho Fluidizado en Fase Gas.....	334
6.5.2	Tecnología Dow - Proceso en Solución a Baja Presión.....	338
6.5.3	Tecnología Du Pont - Proceso en Solución a Media Presión.....	341
6.6	Análisis Técnico-Económico.....	344
6.7	Discusión.....	349

CAPITULO VII. POLIPROPILENO - PP

7.1 Descripción.....	356
7.2 Mercado del Polipropileno.....	368
7.2.1 Mercado Internacional.....	368
7.2.2 Mercado Nacional.....	382
7.3 Química de Polimerización.....	388
7.4 Catalizadores.....	389
7.5 Procesos Existentes y Comerciales.....	394
7.5.1 Proceso en Masa-Suspensión.....	396
7.5.2 Tecnologías del Proceso en Suspensión (Diluyente).....	399
7.5.3 Tecnologías del Proceso en Masa.....	400
7.5.4 Proceso en Fase Gas.....	404
7.5.5 Tecnologías del Proceso en Fase Gas.....	405
7.5.6 Proceso en Solución.....	407
7.5.7 Tecnologías del Proceso en Solución.....	407
7.5.8 Procesos para Copolímeros.....	409
7.6 Descripción de los Procesos Competitivos.....	411
7.6.1 Tecnología El Paso (Proceso CSTR).....	411
7.6.2 Tecnología Himont (Proceso Spheripol).....	415
7.6.3 Tecnología UCC/Shell (Proceso Unipol PP).....	417
7.6.4 Tecnología BASF (Proceso Novolen).....	421
7.7 Análisis Técnico-Económico.....	424
7.7.1 Proceso en Suspensión (Diluyente).....	424
7.7.2 Proceso en Masa.....	426
7.7.3 Proceso en Fase Gas.....	429
7.8 Discusión.....	435

CAPITULO VIII. RECICLAJE

8.1 El Problema del Desperdicio Sólido y sus Posibles Soluciones.....	448
8.2 Degradabilidad.....	451
8.2.1 Fotodegradabilidad.....	451
8.2.2 Biodegradabilidad.....	451

8.3	Incineración.....	455
8.4	Reciclaje.....	456
8.4.1	Fuente Continua.....	458
8.4.2	Tecnología para Reciclaje.....	459
8.4.3	Aplicaciones y Mercados para los Productos.....	467
8.4.4	Empresa Económica.....	470
8.5	Principales Polímeros a Reciclar.....	476
8.5.1	Poliétilen Tereftalato (PET).....	476
8.5.2	Poliétileno de Alta Densidad (PEAD).....	478
8.5.3	Poliestireno (PS).....	478
8.5.4	Policloruro de Vinilo (PVC).....	480
8.6	Discusión.....	482
	CONCLUSIONES.....	484
	BIBLIOGRAFIA.....	492

INTRODUCCION

Existen muchos tipos de resinas plásticas de la misma forma que hay diferentes tipos de metales y cerámicas. Sin embargo, mientras que los últimos están compuestos por átomos o pequeñas moléculas en estructuras cristalinas o amorfas, el ingrediente esencial de una resina plástica es un polímero de alto peso molecular que contiene miles de unidades moleculares de repetición. La mayoría de los polímeros comerciales son producidos a partir de moléculas simples o monómeros, como etileno o propileno.

Estos polímeros sintéticos, recién son producidos, son embarcados en forma líquida, de pelets (cúbicas, cilíndricas o esféricas), gránulos o en polvo.

Las propiedades de los polímeros sintéticos pueden ser modificadas durante su formación o en una etapa posterior, a menudo más versátil, en la cual son mezclados con una serie de aditivos para dar lugar a un compuesto, generalmente hasta esta etapa estos polímeros son llamados "resinas". Así, cuando las resinas plásticas son modificadas con tales aditivos y moldeadas, dan origen a lo que genéricamente se conoce como "plásticos".

Dado que la palabra plástico se deriva del griego "plastikos", que significa capaz de ser moldeado, algunas veces se designa con este nombre, de una manera más general, a las sustancias de tipo orgánico e inclusive a las inorgánicas, a las que se puede dar la forma que se desee.

Desde su introducción, las resinas plásticas han encontrado un gran número de aplicaciones, y de esta manera han tomado muchos de los mercados de industrias de proceso más viejas como la metalúrgica, la del papel y la del vidrio.

Las resinas plásticas muestran el crecimiento más dinámico dentro de la industria petroquímica mundial, puesto que su campo de acción es cada vez más grande.

Así, en la actualidad, las resinas plásticas tienen una enorme presencia en las industrias de procesos químicos y son por mucho las principales consumidoras de productos químicos orgánicos.

En la industria del plástico, un importante factor económico y que además determina la estabilidad en el uso final de un producto, es el comportamiento del material a altas temperaturas.

El término termoplástico se aplica a materiales que se ablandan y fluyen al aplicarles presión y calor. Así, la mayoría de los materiales termoplásticos pueden ser moldeados muchas veces, aunque eventualmente la degradación química puede limitar el número de ciclos de reciclaje. La ventaja obvia es que una pieza rota o que es rechazada después del moldeo puede ser pulverizada y remodelada.

El término termofijo es aplicado a materiales que una vez calentados, reaccionan irreversiblemente de tal manera que la aplicación subsecuente de presión y calor no hace que se ablanden o fluyan. En este caso una pieza rechazada no puede ser pulverizada y remodelada.

CONSUMO

La historia de las resinas plásticas se remonta a la introducción del nitrato de celulosa como sustituto del marfil en las bolas de billar, hace más de 100 años. En 1909 aparecieron los compuestos fenólicos "bakelita", con los que se fabricaron los teléfonos negros y las tapas de distribuidor para autos por varias décadas. Desde entonces han aparecido muchos nuevos polímeros, sobre todo después de la segunda guerra mundial.

La mayor parte del volumen de producción anual de resinas

plásticas desde la guerra, ha sido para las llamadas resinas termoplásticas "commodities"¹, las cuales, al menos en lo que concierne a grados básicos, están disponibles en formulaciones relativamente estandarizadas en muchas compañías productoras de resinas en todo el mundo.

De esta manera entre las resinas plásticas se percibe una jerarquía en base al volumen de consumo y costo, la cual se muestra a continuación:

TERMOPLASTICAS	RELACION DE COSTO
Commodities: Polietileno de baja densidad	1.0
Polietileno de alta densidad	0.8
Policloruro de vinilo (grado tuberfa)	1.4
Polipropileno (homopolímero)	1.1
Poliestireno cristal	1.6
Poliétileno lineal de baja densidad	0.95
Intermedias: Polimetacrilato de metilo	2.85
Acrilonitrilo-butadieno-estireno (alto calor)	3.7
Butirato de acetato de celulosa	3.9
Elastómero olefinico termoplástico	2.85
De Ingeniería: Acetal (polioximetileno)	5.64
Nylon 6/6, fibra de vidrio al 30%	6.7
Policarbonato	6.7
Polisulfuro de fenileno	8.57
Avanzadas: Polímero líquido-cristal	28.57
Politetrafluoroetileno	32.14
Poliéter-etercetona	78.57
Poliétersulfona	17.85
 TERMOFIJAS	
Poliéster insaturado	2.64
Epóxicas, uso general	4.28
Fenólicas, uso general	1.92
Urea-formaldehído, negro	2.42

Fuente: Modern Plastics Mid-October Encyclopedia 1990

¹ Del inglés "commodity", término que se emplea para describir materiales de alto volumen de consumo y bajo costo.

En general, las características de las resinas plásticas de alto (commodities), medio (intermedias) y bajo (ingeniería, avanzadas y termofijas) consumo son:

RESINAS PLASTICAS DE ALTO CONSUMO

- Altos volúmenes de producción y venta.
- Precios bajos, márgenes bajos.
- Mercados dispersos y clientela atomizada.
- Clara orientación a la exportación.
- Precio de acuerdo a costos.
- Competencia por precio.
- Procesamiento y equipo relativamente simple.
- Mínimos requerimientos de asistencia técnica.
- Se puede usar el producto de diversos proveedores.

RESINAS PLASTICAS DE CONSUMO MEDIO

- Generalmente se acude a mercados definidos.
- No existe suficiente difusión de aplicaciones.
- Competencia en base a facilidad de procesamiento.
- Poca tecnología en producción y transformación.
- Desarrollo técnico estancado.
- Creatividad y diseño: clave para su desarrollo.

RESINAS PLASTICAS DE BAJO CONSUMO

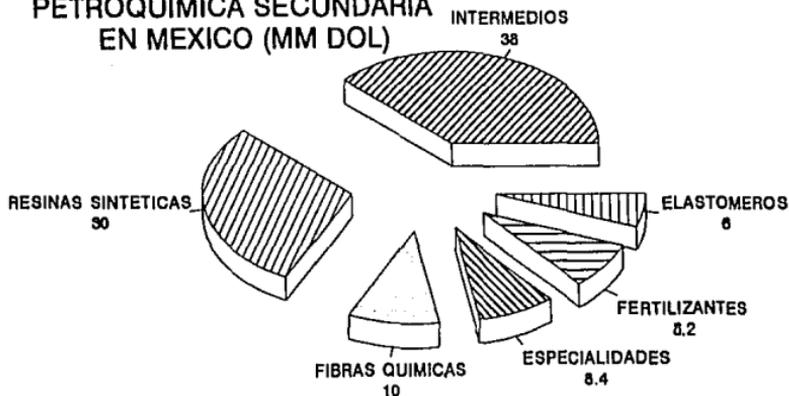
- Bajos volúmenes de producción y venta.
- Generalmente precios altos, márgenes altos.
- Mercado especial y amplio futuro.
- Se venden las propiedades de la resina.
- Procesamiento y equipo más especializado.
- Se vende con servicio técnico.
- Diversidad de formulaciones y grados.
- Sustitución de partes mecánicas.

La subrama de resinas sintéticas en México ocupa el tercer lugar en cuanto a volumen de consumo de toda la petroquímica secundaria y el segundo lugar en cuanto a valor monetario. En la última década las resinas sintéticas han experimentado un crecimiento moderado pero constante.

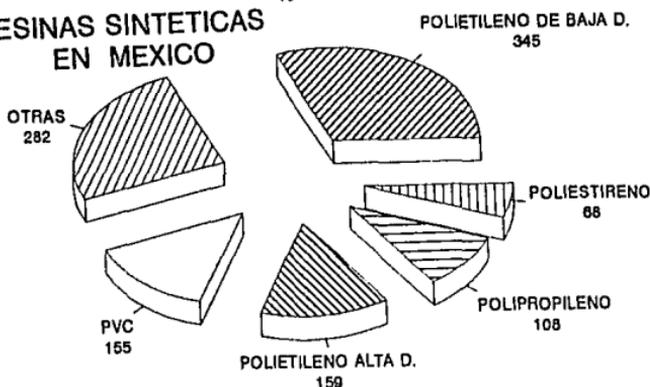
Hasta 1990 una situación interesante en el mercado de las resinas sintéticas en México, era que mientras que el policloruro de vinilo es el producto petroquímico secundario de mayor volumen de exportación, el polipropileno es el producto petroquímico secundario que más se importa. Este es un ejemplo de lo que ocasiona el desequilibrio en la balanza comercial de esta subrama. Sin embargo, actualmente están por concluirse proyectos que en un futuro inmediato seguramente consolidarán a la subrama de resinas sintéticas como una de las principales generadoras de divisas de la petroquímica mexicana.

Por otra parte, la participación de las resinas termoplásticas es casi el 80% del total de las resinas sintéticas en México.

PETROQUIMICA SECUNDARIA EN MEXICO (MM DOL)



RESINAS SINTÉTICAS EN MEXICO



TECNOLOGIA

Dado que la producción comercial de la mayoría de las resinas termoplásticas de alto consumo comenzó hace ya varios años, podría pensarse que la tecnología utilizada para este efecto no ha experimentado cambios sobresalientes en los últimos años. Sin embargo, ha sido especialmente en los últimos años cuando se han efectuado cambios de gran importancia.

Así por ejemplo, para el caso del policloruro de vinilo, en los últimos años se ha llevado a cabo la última etapa de la implementación de una serie de cambios en sus procesos, muchos de ellos relacionados al cumplimiento de normas ambientales y de contenido final de cloruro de vinilo en el producto terminado, pero destacando uno de gran importancia, la tendencia al uso de reactores de gran tamaño en los procesos de suspensión.

Por otra parte, la marcada tendencia al ahorro de energía ha impulsado enormemente el desarrollo tecnológico de las poliolefinas.

En lo que respecta a los polietilenos, los importantes avances en la tecnología de polimerización han sido resultado indiscutible del desarrollo de nuevos catalizadores, los cuales han permitido la elaboración de una mayor cantidad de grados de producto y la racionalización de la energía.

Derivado de estos avances, el nacimiento del polietileno lineal de baja densidad y de la llamada tecnología opcional, que permite la producción de este o del polietileno de alta densidad, han provocado el reemplazo de las tecnologías que producen una sola familia de productos.

Las nuevas resinas y los nuevos procesos han cambiado las economías y las estrategias en todo el mundo.

Ha sido también la marcada tendencia al ahorro de energía la que ha llevado a los productores de polipropileno a conservar la materia prima, reducir el capital y los costos de operación de sus plantas, cambiando de esta manera de las técnicas tradicionales a procesos más nuevos y al uso de catalizadores de mayor actividad y selectividad que han permitido simplificar y a la vez optimizar

sus procesos. Estos cambios se han presentado sobre todo durante la década de los 80's.

Para el poliestireno el cambio que se ha presentado ha sido básicamente en la evolución de los procesos en suspensión a los procesos en masa para el tipo cristal e impacto; manteniéndose los procesos en suspensión para el tipo expansible.

De esta manera, el objetivo principal de esta tesis es recopilar y presentar la información sobre el panorama tecnológico global actual que involucra la producción de las resinas termoplásticas de alto consumo, así como los principales cambios que se han presentado y las posibles tendencias a futuro.

Los procesos y las tecnologías o licenciadores de tecnología que se trataron más ampliamente en este trabajo, fueron clasificados y seleccionados de la siguiente manera:

La clasificación de los procesos comerciales se basó principalmente en su utilización a nivel mundial, de tal manera que, no todos los procesos involucrados son discutidos con la misma extensión.

En cuanto a las tecnologías, se intenta dar la información sobre las que son líderes en un tipo de proceso en particular, haciendo notar que en algunos no fué posible obtener cierto tipo de información por ser esta confidencial; en tales casos, se optó por dar la información disponible de alguna otra tecnología, que si bien no es líder es altamente competitiva.

Además se proporciona información de mercado sobre la cual se soportan en general, gran parte de los avances tecnológicos, y se adiciona un capítulo cuyo tema es el reciclaje, de cuyos avances por otra parte, dependerán en una buena medida el consumo y desarrollo tecnológico de las resinas plásticas en un futuro.

Cabe hacer notar que la tesis está planteada en base al hecho de que, al no contar con tecnología propia, se debe partir del conocimiento de lo que se ha desarrollado hasta la fecha en los países que cuentan con la infraestructura para crear tecnología líder o de primer nivel.

CAPITULO I
CONCEPTOS GENERALES

1.1 - CONCEPTOS BASICOS DE POLIMERIZACION

Los polímeros pueden ser de origen natural como las proteínas, el almidón, etc., o fabricados por el hombre (polímeros sintéticos). Los polímeros sintéticos representan el producto final de una porción muy grande de los petroquímicos.

En general, los polímeros son usados en tres amplios campos: plásticos, fibras y elastómeros. Campos específicos de aplicación para los polímeros incluyen recubrimientos, adhesivos, aislamiento, etc. La industria de polímeros está además integrada con industrias como la automotriz, de aparatos o utensillos, eléctrica y electrónica. Se usan también para producir plastificantes, aditivos y catalizadores. Los polímeros reemplazan en forma creciente a materiales naturales y metales en muchas aplicaciones.

Definición de polímero: es una molécula gigante -macromolécula- que contiene gran número de unidades de repetición o moléculas, elementales unidas entre sí, llamadas monómeros.

Homopolímero

Cuando el polímero se forma a partir de un mismo monómero o de la combinación de monómeros del mismo tipo, originando macromoléculas con idénticas unidades de repetición. Los polímeros formados por dos o más monómeros (de un solo tipo) pero acoplados en una secuencia regular, pueden también ser llamados homopolímeros. Ej.: los polímeros de condensación como poliamidas y poliésteres.

Copolímero

Los copolímeros son polímeros formados por dos o más monómeros diversos mediante polimerización por adición. Los copolímeros pueden presentar diferentes estructuras según estén situadas las diferentes unidades de repetición: al azar, alternadas o en

bloques.

- *Copolímeros al azar (random)*: tienen las diferentes moléculas de monómeros distribuidas de manera casual a lo largo de la macromolécula.

- *Copolímeros alternantes*: tienen los monómeros alternados de manera regular. Ej.: Estireno y Butadieno.

- *Copolímeros de bloque*: tienen bloques de un homopolímero unidos a bloques de otro. Ej.: Estireno - Isopreno.

En un copolímero se buscan combinar las mejores propiedades de distintos monómeros para producir un copolímero con cualidades superiores a las de los homopolímeros correspondientes.

NATURALEZA QUIMICA DE LOS POLIMEROS

Los polímeros están compuestos por monómeros que se encuentran unidos con enlaces de átomos de carbono, nitrógeno y oxígeno, en cadenas continuas de cientos y hasta miles. El número de unidades de repetición determina el grado de polimerización (DP)_n, que aumenta en el curso de la reacción, pero por la gran cantidad de cadenas formadas solo se puede conocer su valor medio. (Al multiplicar n por el peso molecular de la unidad de repetición se obtiene el peso molecular promedio). La longitud de las cadenas se especifica en términos del grado de polimerización.

Los átomos polivalentes son los que presentan mayor capacidad para formar más de un enlace y constituyen las llamadas cadenas del polímero. Al conjunto de estas se les denomina esqueleto del polímero, el cual puede tener átomos o grupos laterales llamados "colgantes" que son en su mayoría univalentes; es decir aquellos que pueden formar solo un enlace. Así, el polímero se encuentra compuesto por una macromolécula, integrada por varias unidades químicas de tamaño pequeño, teniendo un elevado peso molecular.

Generalmente estas grandes moléculas de polímeros tienen enlaces covalentes, mientras que las moléculas o segmentos de la misma molécula se atraen entre sí por "fuerzas intermoleculares" también denominadas secundarias o de Van der Waals.

La disposición de la estructura covalente en el espacio,

conduce a un medio conveniente de clasificación, que ayuda a explicar las propiedades de los polímeros.

Basicamente hay dos disposiciones. El polímero puede estar presente como una molécula única aunque de gran tamaño individual o como una red infinita. La distinción es importante debido a que solamente las moléculas separadas pueden exhibir flujo plástico y solubilidad.

Moléculas Individuales

Las moléculas individuales pueden ser lineales o ramificadas. Una consecuencia importante es que la ramificación interfiere con el ordenamiento de moléculas, de manera que la cristalinidad disminuye. Así también el flujo del material fundido formado por moléculas ramificadas se complica por los efectos elásticos.

Moléculas de red

Al entrelazar un polímero lineal o ramificado puede originarse una red polimérica.

Como se mencionó anteriormente los polímeros termoplásticos se ablandan cuando son calentados y se endurecen cuando se enfrían sin sufrir cambios químicos, mientras que los polímeros termofijos, una vez que se forman, no se ablandan a temperaturas menores que la temperatura de descomposición. Así, podemos identificar a los polímeros termoplásticos como estructuras lineales y ramificadas. Los termofijos generalmente forman polímeros de red después de ser calentados por primera vez.

Un arreglo más complejo resulta cuando se traslapan dos redes poliméricas en el espacio, lo cual se conoce como red interpenetrante.

ESTADOS FISICOS Y TRANSICIONES DE LOS POLIMEROS

Los estados físicos en los cuales un polímero puede existir

pueden ser idealizados considerando una larga cadena regular consistente de una sucesión de enlaces simples.

Estado de completa rotación. En este estado las moléculas se mantienen en completo movimiento, las moléculas en forma de zig-zag se pueden deslizar una sobre otra facilmente. Esto es un polímero fundido. A mayor temperatura, mayor intensidad de movimiento molecular.

Estado sin rotación. A una temperatura lo suficientemente baja, la rotación alrededor de los enlaces simples se vuelve imposible debido a las barreras de energía intramoleculares que un sustituyente de una cadena encuentra cuando trata de pasar sobre un sustituyente de una cadena de átomos adyacente. Aún los átomos de hidrógeno en carbonos adyacentes interfieren con otro a temperaturas lo suficientemente bajas. Las moléculas de polímero quedan atrapadas en un estado caótico, desordenado, enmarañado. Esto es un vidrio o estado vítreo.

Estado empacado. Las moléculas del polímero pueden estar juntas de tal forma que las atracciones intramoleculares estabilizan las cadenas en una forma regular aunque hay barreras intramoleculares negligibles las cuales no permiten la rotación alrededor de los enlaces simples. Este es el estado cristalino de "rango extenso". Si la temperatura es disminuida de tal manera que las barreras intramoleculares sean mayores, el cristal es aún más estable.

Las temperaturas principales de transición de estos tres estados son: la temperatura de fusión cristalina T_m , y la temperatura de transición vítrea T_g .

T_g es la temperatura abajo de la cual cesan las rotaciones libres debido a barreras intramoleculares de energía, es decir, los segmentos del polímero no tienen la suficiente energía para moverse uno al otro. T_g marca el principio de movilidad de estos segmentos cuando el polímero se calienta desde una temperatura suficientemente baja, esto es, la intensidad de movimiento aumenta

con la temperatura.

CRISTALINIDAD

El punto de congelación de un líquido puro es la temperatura a la cual las moléculas de este pierden libertad translacional y las moléculas del sólido se vuelven más ordenadas dentro de una estructura cristalina definida.

En el estado sólido, los polímeros pueden ser completamente amorfos, parcialmente cristalinos o casi completamente cristalinos.

Como no es posible un arreglo molecular amplio abajo de T_g , se sigue que si han de formarse cristales, la cristalización tendrá lugar arriba de T_g . La mayor temperatura a la cual la red cristalina es estable es T_m .

Los polímeros son considerados no-homogéneos y no mostrarán una temperatura definida a la cual el polímero cristalice. Cuando el polímero es enfriado, algunas moléculas se alinearán y formarán regiones cristalinas dentro de la masa fundida, las cuales son llamadas "cristalitos"; el resto del polímero es amorfo. Los "cristalitos", desaparecen cuando el polímero es calentado arriba de T_m .

El poliestireno atáctico por ejemplo, es un polímero que no forma cristales y que por enfriamiento abajo de T_g (alrededor de 100°C), cambia directamente de un estado fundido fácilmente deformable, a un vidrio rígido amorfo y transparente.

El grado de cristalinidad es un parámetro importante para determinar el comportamiento mecánico y térmico del polímero y con ello sus usos finales. Así por ejemplo, los polímeros altamente desordenados (predominantemente amorfos) muestran propiedades de un elastómero mientras que polímeros altamente cristalinos dan la rigidez necesitada para fibras.

Así, la tendencia de un polímero para ser ordenado y capaz de formar cristalitos es una función de la regularidad de las cadenas y de la presencia o ausencia de grupos voluminosos, su arreglo

espacial y la presencia de fuerzas secundarias como uniones hidrógeno.

Orientación

Cuando un polímero amorfo se calienta arriba de T_g y enseguida se le somete a un esfuerzo tensional, las moléculas tienden a alinearse en la dirección de la tensión aplicada. Al mantenerse la tensión y disminuir la temperatura abajo de T_g , las moléculas quedan orientadas.

La orientación mejora la resistencia al impacto y a los solventes, afecta propiedades ópticas (mejora la transparencia); se logra una película más delgada y con mayor resistencia a la tensión que en un polímero no orientado.

Cuando un polímero es sometido a una tensión en dos direcciones simultáneamente, el resultado es un polímero biorientado.

PESO MOLECULAR DE LOS POLIMEROS

La rapidez de flujo de un polímero se emplea como un indicador del peso molecular del mismo.

Evidentemente el flujo de un termoplástico fundido está directamente relacionado con su viscosidad, a mayor viscosidad esto es, cuando el peso molecular es muy elevado, la rapidez de flujo será menor.

Así, la rapidez de flujo mide comunmente el peso molecular de las resinas y se usa frecuentemente para clasificarlas.

La rapidez de flujo de un polímero termoplástico fundido se mide haciendolo pasar a través de un capilar contenido en un tubo. El polímero es sometido a la presión ejercida por un pistón con carga determinada, durante cierto tiempo y a una temperatura dada.

El método ASTM estándar de prueba para rapidez de flujo de termoplásticos es el D 1238-90b. La rapidez de flujo del material puede ser medida bajo varias condiciones, las más comunes son las siguientes:

La cantidad de fundido que pasa durante 10 minutos considerando una carga de 2.16 kg y una temperatura de 190°C, nos da el "índice de fluidez", MI (melt index), o I_2 (condición E). I_5 es el índice de fluidez medido a 5 kg de carga a la misma temperatura.

Si la carga considerada es 21.6 kg a la temperatura mencionada, se esta midiendo el "Melt Flow Index" MFI (condición F).

La rapidez de flujo de la masa fundida MFR es obtenida cuando la carga aplicada por el pistón es de 2.16 kg y la temperatura de 230°C (condición L).

La rapidez de flujo, que se expresa generalmente por la medición de la capacidad de la resina para fluir bajo condiciones controladas (MI, MFI, MFR) como se mencionó arriba, depende tanto del peso molecular como de la distribución del peso molecular (DPM). La DPM comunmente se estima midiendo la sensibilidad de corte de la masa fundida a 190°C. La relación del MI de alta carga al MI normal se usa como una medida de la DPM en un polímero, es decir, MI 21.6 Kg/MI 2.16 Kg conocida como relación de fluidez (melt flow ratio). Una relación alta indica una DPM amplia y una relación baja indica una DPM estrecha.²

La DPM usualmente se define como la relación de dispersión, que es la relación del peso del peso molecular promedio del polímero (M_w) al número del peso molecular promedio del polímero (M_n), o M_w/M_n , un número bajo (menor de 5) indica DPM estrecha, un número alto (mayor de 10) indica distribución amplia. Esta relación se conoce también como el índice de polidispersidad.

El M_w y el M_n son dos parámetros que se usan ampliamente para indicar las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros.

2 Los materiales con amplia DPM se procesan más facilmente en aplicaciones de moldeo por inyección. En otros usos, particularmente fibras, una DPM estrecha puede requerirse; al igual que en algunos productos como son las películas rígidas.

Peso molecular promedio

El peso molecular promedio de un polímero afecta sus propiedades mecánicas y físicas. A diferencia de las sustancias de bajo peso molecular, los polímeros comerciales usualmente tienen pesos moleculares sobre 5,000 y el polímero contendrá macromoléculas con un rango de PMs.

Los métodos usados para determinar los PM promedios de los polímeros incluyen la medición de una propiedad coligativa tal como la viscosidad o la sedimentación. Los diferentes métodos no se correlacionan bien entre sí y por eso la práctica habitual es determinar el PM promedio por más de un método. Los dos métodos siguientes son usados:

Número del peso molecular promedio (M_n): se define como el PM promedio conforme al número de moléculas presentes de cada especie. En otras palabras, cuando uno multiplica el número total de moléculas del polímero por M_n , el producto es igual a la suma del producto del número de cada especie multiplicado por su PM.

$$M_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

siendo:

i = el grado de polimerización (dímero, trímero, etc).

N_i = el número de cada especie de polímero.

M_i = el PM de cada especie de polímero.

W = peso total de todas las especies de polímero.

M_n puede ser determinado midiendo propiedades coligativas tales como la elevación del punto de ebullición, depresión del punto de congelación y el abatimiento de la presión de vapor.

Peso del peso molecular promedio M_w : es la suma del producto del peso de cada una de las especies presentes y su PM dividido por la suma de los pesos de todas las especies.

$$M_w = \frac{\sum W_i M_i}{W} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum N_i M_i}$$

donde:

W = el peso total de las diferentes especies poliméricas en la muestra.

W_i = el peso de cada una de las especies poliméricas.

M_i = el PM de cada especie de polímero.

Sustituyendo $M_i N_i = W_i$, el peso del peso molecular promedio puede ser definido como:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Técnicas como la dispersión de la luz y ultracentrifugación son usadas para determinar M_w .

La diferencia en el valor entre \bar{M}_n y \bar{M}_w indica la polidispersidad del sistema de polímero. Entre más cercanos \bar{M}_n y \bar{M}_w , más estrecha es la dispersión del PM. En sistemas monodispersos $M_n = M_w$.

Curvas de la DPM para sistemas polidispersos pueden obtenerse trazando la gráfica del grado de polimerización i , contra ya sea la fracción del número n_i , o la fracción del peso w_i .

La tabla 1.1 muestra la influencia de los parámetros básicos en las propiedades de la resina (fuente:IMPI 1987, Modern Plastics Encyclopedia Mid-October).

TABLA 1.1: INFLUENCIA DE LOS PARAMETROS BASICOS EN LAS PROPIEDADES DE LAS RESINAS

	DENSIDAD	PESO MOLECULAR	DISTRIBUCION DE PESO MOLECULAR	
	AUM. DISM.	AUM. DIS .	AMP.	ESTR.
Resistencia a la ruptura por esfuerzo ambiental	▲ ▼	▼ ▲	▼	▲
Resistencia al Impacto	▲ ▼	▼ ▲	▲	▼
Rigidez	▼ ▲	▲ ▼	—	—
Dureza	▼ ▲	▼ ▲	▲	▼
Resistencia a la Tensión	▼ ▲	▼ ▲	—	—
Permeabilidad	▲ ▼	— —	—	—
Barrera contra gases	▼ ▲	▼ ▲	—	—
Torcedura	▼ ▲	▼ ▲	▼	▲
Resistencia al rasgado (película)	▲ ▼	▼ ▲	—	—
Resistencia a la abrasión	▼ ▲	▼ ▲	—	—
Procesabilidad de Flujo	— —	▲ ▼	▼	▲
Fuerza de la masa fundida	— —	▼ ▲	▼	▲
Viscosidad de la masa fundida	— —	▼ ▲	▲	▼
Contenido de comonomero	▲ ▼	— —	—	—
Resistencia Química	▼ ▲	▼ ▲	—	—
Transparencia	▼ ▲	▲ ▼	—	—
Brillo	▼ ▲	▲ ▼	—	—
Punto de reblandecimiento	▼ ▲	▼ ▲	▲	▼
Elongación	▲ ▼	▼ ▲	—	—

AUM.: aumenta; DISM.: disminuye; AMP.: se amplía; ESTR.: se estrecha

1.2.- REACCIONES DE POLIMERIZACION

Las reacciones de polimerización son aquellas donde una molécula de bajo peso molecular, denominada monómero, forma una "macromolécula" de alto peso molecular por la adición repetida de varias unidades monoméricas. Esta macromolécula constituye el polímero.

Los polímeros sintéticos se forman mediante dos reacciones generales: reacciones en cadena (polimerización por adición) y reacciones por pasos (polimerización por condensación).

1.2.1 - POLIMERIZACION POR ADICION

Es la más ampliamente usada, ejemplos de este tipo de polimerización son: preparación de polietileno, poliestireno y de varios elastómeros.

El monómero contiene dobles enlaces que se rompen por medio de un iniciador; la molécula se encuentra activada y se une a otras del mismo tipo, originando un polímero generalmente lineal. La polimerización por adición se inicia normalmente mediante radicales libres pero se usan también catalizadores catiónicos, aniónicos y de coordinación. La polimerización procede por la auto adición de moléculas insaturadas, unas a otras, sin pérdida de una molécula pequeña. Este tipo de polimerización se lleva a cabo mediante una reacción en cadena, aunque algunos polímeros de adición pueden formarse mediante un mecanismo de reacción por pasos. Una característica distintiva de la polimerización por adición en cadena es que inmediatamente se forman polímeros de alto peso molecular aún a bajas conversiones y el monómero está siempre presente en cantidades apreciables durante la polimerización.

Los iniciadores, en su mayoría radicales libres, son moléculas o fracciones de moléculas que contienen electrones no apareados. Para obtener radicales libres se pueden tratar los compuestos

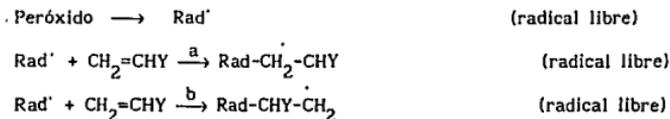
adecuados por calor, luz ultravioleta, descarga eléctrica o con sustancias llamadas promotores (ej.: oxígeno).

POLIMERIZACION POR RADICAL LIBRE

Los iniciadores de radicales libres son compuestos químicos que poseen una unión covalente débil que se rompe fácilmente en dos radicales libres cuando se somete a calor. Ej.: peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azo. Los peróxidos son los principales productores de radicales libres.

En forma simplificada, en la polimerización por adición se presentan tres etapas: iniciación, propagación y terminación.

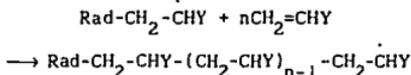
INICIACION: esta etapa involucra la formación de radicales libres a partir del iniciador (peróxido) y su adición al monómero en uno de dos caminos para producir un nuevo radical (se activan las moléculas del monómero).



Y = H, Cl, grupo metilo, grupo fenilo, etc.

La ruta "a" es favorecida sobre la ruta "b" como resultado de la resonancia y efectos inductivos del sustituyente lo cual aumenta la estabilidad del radical libre. El oxígeno y la luz ultravioleta se usan también para producir radicales libres.

PROPAGACION: el radical libre producido en la reacción de iniciación es muy reactivo y reacciona con los monómeros insaturados muy rápidamente para formar una cadena creciente - una reacción en cadena de radical libre.

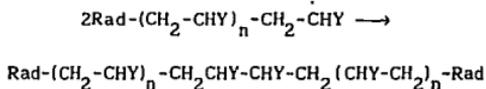


Se efectúa la reacción entre los monómeros activados y se produce la polimerización. En cada etapa, la reacción de un radical libre es acompañada por la formación de un nuevo radical

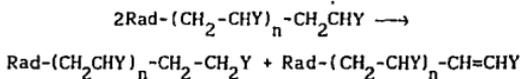
libre para continuar la reacción en cadena.

TERMINACION: la reacción en cadena es terminada por medio de reacciones que no forman radicales libres. Estas son combinación y desproporción de dos radicales libres.

Combinación:



Desproporción:



Las cadenas también pueden terminarse por contacto con las paredes del recipiente o en formas similares. Al consumirse los radicales se detiene el proceso.

Para controlar el peso molecular dentro de los límites deseados, se usan los llamados "agentes de transferencia de cadena" que regulan el crecimiento de la cadena sin afectar la velocidad de polimerización. Estos son compuestos que pueden transferir un átomo a la cadena creciente de polímero y ellos mismos llegan a ser radicales libres con la habilidad para empezar una nueva cadena de polimerización; generalmente son sustancias halogenadas. Ej.: tetracloruro de carbono, mercaptanos, etc.

El resultado global de las reacciones de transferencia de cadena es un polímero con un peso molecular promedio más bajo.

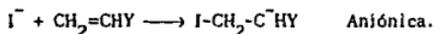
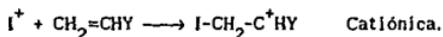
Las reacciones en cadena por radical libre son detenidas agregando un inhibidor; los inhibidores son compuestos que inhiben el proceso al reaccionar con los radicales libres crecientes, para producir nuevos radicales libres que no son suficientemente reactivos para añadirse un nuevo monómero y la cadena se termina. Estos inhibidores son frecuentemente aminas, fenoles y quinonas.

Debido a que aún vestigios de ciertas impurezas pueden actuar como agentes de transferencia de cadena o inhibidores, los monómeros usados para la polimerización se encuentran entre los petroquímicos producidos más puros.

POLIMERIZACION IONICA

Las reacciones de polimerización iónica son catalizadas por especies iónicas o un par iónico que se forman con el monómero en un paso inicial y pueden añadir más monómeros. Los iniciadores iónicos pueden ser catiónicos, tal como los ácidos protónicos y de Lewis; o aniónicos tal como los alquilos de metal.

Las reacciones de polimerización catiónica se describen en forma simplificada como un ataque electrofílico sobre las moléculas de monómero, mientras que las reacciones de polimerización aniónica como un ataque nucleofílico.



Las reacciones por adición en cadena iónicas, son diferentes de las reacciones por adición en cadena por radicales libres. En las primeras un "counterion" está involucrado y está en proximidad cercana a la cadena de polímero en propagación, mientras que en las segundas, los radicales libres están completamente libres. Esta situación afecta la terminación del polímero y las condiciones de reacción, así como la concentración de los reactantes. Por ejemplo, en la polimerización por radicales libres, la terminación puede llevarse a cabo combinando dos radicales libres de propagación; esto es imposible con la polimerización iónica. El efecto de la polaridad del solvente es pronunciado en la polimerización iónica aún cuando no pueden ser usados solventes muy polares; este efecto es poco importante en la polimerización por radicales libres.

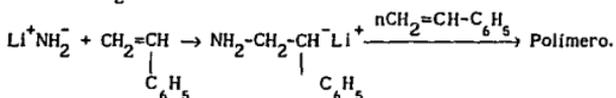
Las *polimerizaciones catiónicas* son inducidas por iniciadores químicos o por irradiación. Las especies activas son iones carbonio; un ión carbonio es un grupo de átomos que contiene un átomo de carbono soportando solo seis electrones y una carga positiva. Al igual que el radical libre, el ión carbonio es una partícula excesivamente reactiva.

La polimerización catiónica se usa para producir hules butilo,

poliisobutilenos, éteres polivinilo, politrioxanos, politerpenos, resinas de petróleo, polifuranos, aditivos y aceites de lubricación. En principio, los monómeros de vinilo y dienos pueden ser polimerizados usando iniciadores catiónicos.

La polimerización catiónica no es tan efectiva como la aniónica controlando la estructura del polímero. Se usa más comúnmente cuando el control no es necesario como en el caso de resinas fenol-formaldehído y polímeros de isobutileno. La polimerización de dienos con iniciadores catiónicos da polímeros de bajo peso molecular y se forman compuestos cíclicos. La polimerización por radicales libres por otro lado, da una forma sencilla para la preparación del polímero, pues puede usarse en todas las técnicas de polimerización. Solo las técnicas de masa y solución son usadas con polimerizaciones catiónicas. Los ácidos fuertes protónicos y de Lewis son iniciadores para polimerización catiónica.

Las polimerizaciones aniónicas son iniciadas por bases tales como Li^+NH_2^- .



También son efectivos como catalizadores los compuestos organometálicos como n-butil Li. La polimerización aniónica puede usarse para polimerizar óxidos orgánicos.

POLIMERIZACION POR COORDINACION

En la polimerización iónica, los iones portadores de carga están siempre balanceados por un ión de carga opuesta. Estos iones usualmente no están asociados cercanamente uno con otro; sin embargo, si el centro reactivo y el metal son apreciablemente covalentes, el proceso es llamado polimerización por coordinación. Esta es todavía una polimerización de tipo iónica aún si no está presente un anión separado. Su reactividad es debida a su carácter semejante al anión. Ej.: catalizadores de tipo

coordinación Ziegler-Natta.

Basicamente, los catalizadores Ziegler-Natta consisten de compuestos de metales de transición de los Grupos IV-VIII de la tabla periódica (ejs. $TiCl_4$, $TiCl_3$, VCl_4 , $MoCl_2$, $CoCl_2$, etc.) y compuestos de metales orgánicos de los Grupos I-III (ejs. $BuLi$, $AlEt_3$, etc.).

Las polimerizaciones de este tipo tienen dos ventajas claras sobre la polimerización por radicales libres:

- 1) Dan polímeros lineales. Ej.: PEBD (no lineal) vs. PEAD y PELBD (lineales).
- 2) Permiten control estereoquímico. Ej.: PP isotáctico, atáctico y sindiotáctico.

1.2.2 - POLIMERIZACION POR CONDENSACION

Los polímeros de este tipo son producidos por reacciones químicas entre moléculas que poseen grupos funcionales orgánicos como los grupos hidroxilo y los grupos carboxilo. La polimerización generalmente se lleva a cabo en presencia de un catalizador y/o por la acción del calor.

La condensación o reacción de condensación por paso, en general, procede mediante la reacción entre dos moléculas con la eliminación de una molécula más pequeña; a medida que la molécula resultante crece, se obtiene una macromolécula. En algunos casos, además del polímero, se obtiene de la reacción un producto secundario con agua, HCl , $NaCl$, etc., que es necesario separar de la mezcla final. La molécula pequeña usualmente es agua.

Este tipo de polimerización no es una reacción en cadena; no hay etapas de iniciación, propagación y terminación, y el crecimiento del polímero se lleva a cabo en forma desordenada. Los pasos son esencialmente independientes y los reactantes deben ser di- o poli-funcionales. El tipo de polímero que se obtiene depende de la "funcionalidad" de las moléculas reactivas. Las

moléculas con un solo grupo funcional (monofuncionales) producen polímeros de bajo peso molecular. Las moléculas bifuncionales dan generalmente polímeros lineales, mientras que las polifuncionales dan lugar a entrecruzamientos.

En la polimerización por paso, el monómero desaparece mucho más rápido que en la polimerización en cadena. Se forma primero un dímero, luego un trímero, un tetramero, etc. Los polímeros de alto peso molecular se obtienen hasta el final de la polimerización. Para una conversión alta se necesitan largos tiempos de reacción.

Las reacciones de polimerización de este tipo más importantes son la esterificación (formación de poliéster), formación de amida y varias reacciones de condensación del formaldehído como son consigo mismo y con otros compuestos como fenol, urea y melamina para formar resinas termoestables.

Ejs. de polimerización por condensación:

- Poliésteres (alcohol o polialcohol y ácido orgánico).
- Policarbonatos (polialcoholes y ácidos polibásicos).
- Poliaminas (grupos de amina primaria y ácidos carboxílicos).
- Poliacetales (polimerización de aldehídos).

1.3 - TECNICAS DE POLIMERIZACION

Las reacciones de polimerización por adición son generalmente exotérmicas; por ello, es necesario controlar el calor de la reacción, el cual puede ser controlado en cierto grado mediante el uso de un solvente apropiado (polimerización en solución); limitando la reacción a una baja conversión como en la polimerización en masa, o mediante el uso de enfriamiento externo.

Otra característica de la polimerización por adición que requiere control es el aumento progresivo en viscosidad; esto se resuelve al igual que el efecto de calor, por el uso de un

solvente o llevando la reacción solo a baja conversión.

La polimerización puede llevarse a cabo solo con monómero (masa), en un solvente (solución), como gotas cada una como una polimerización individual en masa, suspendidas en agua (suspensión), o como una emulsión en agua (emulsión). Los cuatro métodos se aplican comercialmente para polímeros de cadena iniciados por radicales. La mayoría de los sistemas complejos iónicos y de coordinación son inactivados por el agua, por lo que solo pueden ser usados los métodos de masa y solución.

Las polimerizaciones en fase gas y por condensación interfacial son técnicas especiales las cuales se pueden considerar como un tipo polimerización en solución.

1.3.1 - POLIMERIZACION EN MASA

La ausencia de un solvente es la característica de este tipo de polimerización. El propio monómero actúa como el solvente del polímero en las primeras etapas de la reacción; cuando la polimerización se completa, esencialmente todo el monómero ha sido consumido y el producto es una masa de polímero altamente viscosa; las únicas especies encontradas después de la reacción son el monómero residual y el polímero. Las impurezas en el polímero son bajas y dependen de la pureza del monómero original. El control del calor y la viscosidad son importantes y de alguna manera difíciles de lograr; una forma de controlar la temperatura es mediante agitación vigorosa y bajas conversiones. El monómero y los aditivos se mezclan en el reactor agitado, provisto de un sistema de enfriamiento.

Aunque las reacciones por adición son altamente exotérmicas, la polimerización de estireno, amidas, acrilonitrilo y dicloruro de vinilideno son algunos ejemplos de polimerización en masa.

Una variante de este tipo de polimerización es aquella donde el polímero se forma como una suspensión insoluble en el monómero, como sucede en la fabricación de policloruro de vinilo y de polipropileno.

En ciertas polimerizaciones en masa se puede usar un solvente para reducir la viscosidad final de la masa. Un ejemplo de esto es la llamada polimerización en masa modificada para la fabricación del poliestireno de alto impacto. Se debe tener cuidado en la selección de los solventes, debido a que frecuentemente actúan como agentes de transferencia de cadena que reducen el peso molecular promedio del polímero resultante.

1.3.2 - POLIMERIZACION EN SOLUCION

Consiste en polimerizar el monómero disuelto en un solvente orgánico apropiado (inerte). La polimerización en solución disminuye la rapidez de reacción y así controla mejor la temperatura; la principal ventaja de un solvente es absorber el calor de polimerización por aumento en su temperatura o vaporizándose. El control del calor y la viscosidad es más fácil que con la polimerización en masa, especialmente si el polímero es también soluble en el solvente.

Los solventes polares son los más adecuados para la polimerización iónica. Muchos catalizadores del tipo organometálico son usados para polimerización en solución.

Los solventes usados pueden mostrar alguna actividad con el polímero; esto afectará la longitud de la cadena y su pureza debido a reacciones de transferencia de cadena. El método es muy adecuado cuando se desea aplicar el polímero en forma líquida, pues en aplicaciones tales como adhesivos líquidos y recubrimientos, la remoción de solvente del polímero puede no ser necesaria. La polimerización en solución ofrece control de la estructura del polímero. Para no tener fluidos muy viscosos conviene mantener bajo el peso molecular promedio del polímero.

Este método tiene el inconveniente de presentar riesgos en el manejo de los solventes, como pueden ser la toxicidad y la inflamabilidad de los mismos.

A menudo las polimerizaciones en solución se pueden subdividir

por las fases presentes. Invariablemente, el monómero y el diluyente son miscibles, así que las cuatro combinaciones posibles son:

1) El iniciador y el polímero son solubles (todos los componentes solubles). Ej.: la polimerización de etileno a alta presión conteniendo una traza de oxígeno (iniciador).

2) Iniciador insoluble y polímero soluble. Ej.: la polimerización de etileno a presión moderada utilizando un catalizador de cromo sílica alúmina (insoluble).

3) Iniciador y polímero insolubles. Ej.: el sistema de polimerización de etileno y una suspensión de catalizador agitada con la cual se obtiene polietileno en forma de un "slurry" (polímero en suspensión).

La polimerización en fase gas en lecho fluidizado es análoga al proceso mencionado.

4) Iniciador soluble y polímero insoluble. Ej.: calentando una solución acuosa de acrilonitrilo con persulfato como iniciador, se obtiene como resultado un precipitado de poliacrilonitrilo.

Un ejemplo interesante de polimerización por condensación en esta categoría es la condensación interfacial.

Una variante de esta polimerización en solución es cuando el polímero tiene solo una solubilidad limitada en el solvente (un pequeño porcentaje).

1.3.3 - POLIMERIZACION EN SUSPENSION

En este tipo de polimerización el monómero y el iniciador se mezclan y dispersan en un líquido, usualmente agua, mediante un sistema de agitación mecánica que mantiene esta suspensión a lo largo de la reacción. La fase acuosa es el medio de transferencia de calor; ya que esta es una fase continua, los cambios de viscosidad son muy pequeños con la conversión, con lo que la transferencia de calor en las paredes del reactor puede ser eficiente. Se seleccionan iniciadores que sean solubles en el monómero, solubles en aceite. Se pueden usar como auxiliares

estabilizadores -agentes de suspensión tales como talco, alcohol polivinílico-, para prevenir a las cadenas del polímero de adherirse entre sí y para mantener el monómero disperso en el líquido. Terminada la reacción el polímero deja el reactor en forma de una suspensión que se seca posteriormente para obtener el polímero en forma granular.

Los polímeros producidos por suspensión son más puros que aquellos producidos por polimerización en solución debido a la ausencia de reacciones de transferencia de cadena. Al igual que en la polimerización en solución, hay control de temperatura pues el líquido dispersante ayuda a controlar el calor generado durante la reacción ya que es fácilmente enfriado por contacto con la superficie de transferencia de calor (generalmente la pared de la chaqueta del reactor).

1.3.4 - POLIMERIZACION EN EMULSION

Algunas distinciones importantes entre las polimerizaciones en suspensión y en emulsión son:

- 1) Las emulsiones se componen de partículas pequeñas, 0.05 a 5 μm , comparadas con las suspensiones, con partículas de 10 a 1000 μm de diámetro.
- 2) Se usan iniciadores solubles en agua en lugar de solubles en el monómero.
- 3) El producto final usualmente es un látex estable -una emulsión de polímero en agua en lugar de una suspensión filtrable.

Debido a estas condiciones el mecanismo de polimerización es diferente.

En el proceso en emulsión se emplean agentes emulsificantes que logran disminuir el tamaño de la partícula, con lo que se pueden obtener polímeros de mayor peso molecular. El agente emulsificante debe tener una solubilidad finita y es no iónico, usualmente alcohol polivinílico, o un tipo aniónico tal como alquilsulfato, aril sulfonato y varios tipos de jabón.

El medio de emulsión tiene una concentración capaz de formar

agregados de miscelas con grandes áreas de superficie. Estas miscelas pueden absorber las gotitas de monómero. Rayos X y técnicas de diseminación de la luz han mostrado que las miscelas aumentan de tamaño después de la adición del monómero al medio de emulsión; esta es una indicación de la presencia de moléculas de polímero que se han formado a partir de monómeros dentro de las miscelas.

Polímeros en forma de emulsiones tales como pulidores de piso y pinturas, pueden ser hechos directamente por polimerización en emulsión y el medio emulsificante, agua, no se separa.

La presencia de jabón puede afectar las propiedades eléctricas y la transparencia del polímero.

La polimerización en emulsión se usa extensamente para producir polímeros para la industria del hule.

1.3.5 - POLIMERIZACION EN FASE GASEOSA

En este tipo de polimerización el monómero se alimenta en fase gas, sin el uso de ningún tipo de solvente, a un reactor que ya contiene un lecho de partículas de catalizador y polímero. La agitación para controlar el calor generado es provista por fluidización del gas o por agitación mecánica.

1.3.6 - POLIMERIZACION DE INTERFASE

Cuando se usan cloruros de ácido para producir polímeros tales como poliésteres y poliamidas, las tasas de reacción son mucho más rápidas que cuando se usan ácidos o anhídridos carboxílicos. Se usan temperaturas bajas para controlar la rapidez de reacción y la polimerización se efectúa mediante la adición de una solución del segundo monómero a la solución del cloruro de ácido. La reacción toma lugar en la interfase entre los dos líquidos inmiscibles. El polímero es continuamente

removido de la interfase.

Este tipo de polimerización se usa para producir polímeros sensitivos al calor.

1.4 - CLASIFICACION DE LOS POLIMEROS

Existen varias formas de clasificar a los polímeros sintéticos:

- *Por tipo de reacción de formación:* polimerización por adición o por condensación.
- *Por tipo de proceso de polimerización usado:* masa, suspensión, solución, etc.
- *Por tipo químico de monómero:* poliolefinas, poliésteres, poliamidas, etc.

Para dar los datos del polímero se usa su nombre: polietileno, poliestireno; o el tipo químico de monómero: acrílico o poliéster.

- *Por tipo de utilización:* termoestables, termoplásticos, fibras, plásticos de ingeniería, laminado, etc.

Sin embargo, los polímeros son distinguidos generalmente en función de su estructura y de las condiciones de trabajo a que son sometidos por sus usos finales en: fibras, elastómeros o resinas plásticas.

1) *Fibras:* son polímeros altamente cristalinos (debido a fuerzas secundarias), con las regiones cristalinas orientadas hacia la dirección axial de la fibra. Las fibras tienen poca elasticidad, mucho menor que la de elastómeros y plásticos, y se distinguen por su alta fuerza tensil, peso ligero, alta resistencia a la deformación y baja absorción de humedad. Con frecuencia muestran una temperatura de fusión bien definida.

2) *Elastómeros:* son polímeros predominantemente amorfos, con muy bajas temperaturas de transición vítrea y con cierto grado de entrecruzamiento, que previene la movilidad global de las cadenas (deslizamiento de una sobre otra), por lo que se reblandecen por la acción del calor, pero sin llegar a fundirse. Tienen una alta capacidad de estiramiento y son muy elásticos; la elasticidad reversible es impartida a las moléculas del polímero por sus largas cadenas flexibles con fuerzas intermoleculares débiles.

3) *Resinas Plásticas*: son polímeros amorfos o cristalinos, cuya temperatura de transición vítrea está por arriba de la temperatura ambiente. Las regiones cristalinas, cuando existen, están orientadas al azar. Los plásticos pueden ser duros y quebradizos a temperaturas ordinarias, pero siempre que no sean altamente entrecruzados pueden ser suavizados y moldeados a altas temperaturas.

TABLA 1.2: PRODUCCION DE POLIMEROS EN ESTADOS UNIDOS
(MILLONES DE TONS)

PLASTICOS	20.48	20.95	-2.2
RESINAS TERMOESTABLES	2.90	2.98	-3.0
Resinas fenol y otras similares	0.93	1.39	-6.7
Resinas de urea	0.66	0.64	3.1
Poliésteres (no saturados)	0.59	0.63	-6.1
Epóxicas (no modificadas)	0.23	0.22	4.7
Resinas de melamina	0.10	0.09	10.6
RESINAS TERMOPLASTICAS	17.58	17.96	-2.1
PEBD Y PELBD	4.41	4.71	-6.4
PVC y copolímeros	3.85	3.78	1.7
PEAD	3.67	3.81	-3.6
PS	2.31	2.37	-1.6
PP	3.33	3.29	1.1
FIBRAS SINTETICAS	4.09	4.14	-1.4
CELULOSICAS	0.22	0.27	-18.6
Rayón	0.12	0.18	-29.5
Acetato	0.10	0.09	1.9
NO CELULOSICAS	3.86	3.87	-0.1
Poliéster	1.60	1.66	-2.4
Nylon	1.24	1.21	2.6
Olefínicas	0.74	0.72	3.3
Acrílicas	0.24	0.26	-7.8
HULE SINTETICO (tons)	5.08	5.15	-1.4
Estireno - Butadieno	1.93	2.0	-3.9
Polibutadieno	0.91	0.90	1.0
Etileno - Propileno	0.57	0.58	-1.1
Nitrilo	0.15	0.17	-9.2
Otros	1.52	1.50	1.3

Fuente: Chemical and Economic News - Abril 9, 1990.

1.5 - CLASIFICACION DE LAS RESINAS PLASTICAS

PROPIEDADES

Las resinas plásticas han encontrado grandes aplicaciones, sustituyendo a materiales convencionales como el cuero, acero, concreto, vidrio, madera, fibras naturales -lana, algodón- y hasta el papel. Su gran crecimiento se atribuye a ciertas propiedades muy atractivas del producto como:

- Ligereza en peso.
- Resistencia al agua.
- Resistencia a la humedad y a los hongos.
- Resistencia a productos químicos.
- Buen aislamiento eléctrico.
- Habilidad para ser metalizados.
- Adaptabilidad para cualquier aplicación.
- Facilidad para fabricación en masa.
- Higiénicos y no alergénicos.
- Transparencia.
- Agradables al tacto.
- Gran variedad en color y apariencia.

Factores económicos favorables en su crecimiento:

- Precios competitivos o inferiores a los materiales de fuentes naturales para un mismo artículo.
- Oferta limitada de los materiales a partir de fuentes naturales.

Como resultado, el mercado de fuentes naturales ha sido penetrado por los plásticos.

Existen dos tipos comerciales de resinas plásticas, termoplásticas y termofijas, las cuales se definirán con detalle más adelante. A continuación, se muestra una clasificación por familias de las resinas plásticas:

1) *Resinas Estirénicas* (polímeros y copolímeros de estireno): tienen como materia prima al estireno, siendo el primero el poliestireno (PS) con sus tres formas (cristal, impacto y expansible); de él se han derivado, entre otros, el ABS (mezcla de acrilonitrilo, butadieno y estireno), el SAN (polímero de acrilonitrilo-estireno), el ASA (acrílico-estireno-acrilonitrilo), copolímeros de estireno butadieno (SB), estireno-acrilonitrilo modificado de olefina, SMA (estireno - anhídrido maleico), etc.

Entre sus ventajas están la facilidad de moldeo y la versatilidad de aplicaciones.

2) *Resinas Vinílicas* (basadas en vinilo): la principal es el policloruro de vinilo (PVC) rígido o flexible, incluyendo además al PVC clorinado, dispersión, el policloruro de vinilideno (PVDC), etc.

El PVC es el plástico de mayor versatilidad (puede formularse con diferentes aditivos), pero también es el que se degrada más fácilmente.

Otra resina vinílica importante es el poliacetato de vinilo (PVA), del cual se puede producir por hidratación el alcohol polivinílico (PVAL).

El PVA no puede usarse para plásticos moldeados debido a su baja temperatura de moldeo; es por ello que se usa en un grupo de productos de especialidades incluyendo adhesivos y recubrimientos y para tratamiento textil. Los usos del PVAL son similares a aquellos del PVA.

3) *Resinas de Fluorocarbono* (Fluoroplásticos): el más importante es el "Teflón", politetrafluoroetileno (PTFE), teniendo entre otros al polifluoruro de vinilo (PVF), el polifluoruro de polivinilideno (PVDF), etc.

4) *Resinas Poliolefínicas* (Poliolefinas): incluyen a los polietilenos en sus múltiples formas: baja densidad convencional (LDPE), lineal de baja densidad (LLDPE), flexómeros de muy baja- (VLD) y ultra baja-densidad (ULD), alta densidad (HDPE), alto peso molecular (HMW), ultra alto peso molecular (UHMW), copolímero

ácido de etileno, etc. También se incluyen el polipropileno (homopolímero y copolímeros "random" e impacto), polimetil-penteno (PMP), copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA), etc.

5) *Resinas Celulósicas* (Plásticos de Celulosa): existen diversos tipos, entre los que se encuentran el nitrato de celulosa, el acetato de celulosa (CA) y otros ésteres de celulosa como el acetato butirato (CAB), propionato (CP), etc.

6) *Resinas Nylon* (Poliámidas): Nylon es el nombre general para un gran número de polímeros de condensación que contienen un eslabonamiento amida. Para distinguirlos se les añade un número, por lo que existe el Nylon 6, 7, 9, 11, 6,6 y 6,10.

Se emplean principalmente para la fabricación de fibras sintéticas, pero propiedades tan importantes como su alta fuerza de impacto y tensil, dureza, buena resistencia a la abrasión y al deterioro natural además de procesarse fácilmente, los hacen excelentes termoplásticos de ingeniería.

Los nylons termoplásticos más importantes son el nylon 6 y el nylon 6,6. El nylon 6 es producido por polimerización de caprolactama y el nylon 6,6 mediante polimerización por condensación de hexametilendiamina y ácido adípico.

El nylon puede ser moldeado por inyección y soplado.

7) *Resinas de Policarbonatos* (PC): químicamente son poliésteres de ácido carbónico, producidas mediante polimerización por condensación de la sal de sodio del bisfenol A³ y el fósgeno (Cl-CO-Cl), en presencia de un solvente orgánico. Otro método es mediante una reacción de intercambio de éster usando el bisfenol A y difenil carbonato.

Los policarbonatos son materiales muy duros sobre un amplio rango de temperaturas, termicamente estables y pueden moldearse a temperaturas tan altas como 550°C; su temperatura de uso máxima continúa es 125°C. Se clasifican como auto-extinguibles y tienen

³ El bisfenol A, 2,2'-bis(4-hidroxifenil)propano es el producto principal de la reacción de dos moles de fenol con una de acetona y se usa en la producción de diversos plásticos como policarbonatos, polisulfonas y epóxidos.

buenas propiedades eléctricas. Sus productos son transparentes, resistentes al calor y al rompimiento.

Los policarbonatos son resistentes a la luz, agua, oxidación, grasas y sales. Son atacados por álcalis y ácidos débiles y son solubles en muchos solventes. Pueden ser inyectados y moldeados por soplado y pueden ser extruidos.

B) *Resinas Poliéster* (Poliésteres): producidas a partir de un ácido orgánico de más de un grupo $-COOH$, y un alcohol que posea cuando menos dos grupos $-OH$. Los plásticos más conocidos de esta familia son el "Terylene", llamado también "Dacrón" que es el polietilentereftalato (PET) y el polibutilentereftalato (PBT).

El PET es una fibra sintética importante, pero es además un material termoplástico que se usa como película para cinta magnética. Las películas hechas de PET tienen buena resistencia a la abrasión y química, baja absorción de agua y baja permeabilidad para gases. El PET grado botella es usado para botellas de bebidas carbonatadas.

El PBT es un plástico de ingeniería de comercialización relativamente reciente (1971). El polímero (p.f. $224^{\circ}C$) se produce mediante polimerización por condensación en masa o en solución del 1,4-butanodiol y ácido tereftálico o su éster metílico.

Los poliésteres termoplásticos están entre los plásticos de ingeniería de mayor crecimiento.

La resina poliéster insaturada (o resina alquídica) es un plástico termoestable resultado de la reacción entre ácidos dibásicos y glicoles, teniendo en su estructura poliésteres con ácidos dicarboxílicos insaturados. Se encuentra en forma de soluciones.

Esta resina se utiliza en encapsulados, sillas, cascos industriales y deportivos, fabricación de lanchas, antenas parabólicas y toldos de autobuses.

9) *Resinas Acetal* (Poliacetales): son polímeros de formaldehído (poliformaldehído) que técnicamente son llamados polióxidos de metileno (POM). Químicamente se definen como polímeros producidos por la adición de moléculas de aldehído a través del grupo $(-CH_2O-)_n$. (En los copolímeros la unión C-C rompe las uniones uniformes de C-O en la cadena acetal).

El poliactal $-CH_2-$, es producido por la polimerización de formaldehído bajo condiciones controladas cuidadosamente. Un proceso típico para la producción de poliformaldehído consiste en pasar formaldehído anhidro por un hidrocarburo líquido inerte a baja temperatura.

Los poliacetales son altamente cristalinos con buena estabilidad dimensional, alta resistencia al impacto, altos límites de duración a la fatiga, gran fuerza y bajo coeficiente de fricción. Son muy resistentes a químicos e hidrólisis e insolubles en cualquier solvente a temperatura de habitación; son atacados por ácidos fuertes y agentes antioxidantes.

Se usan para moldeo y hay grados de extrusión y especiales.

10) *Resinas Acrílicas* (Poliacrilatos): se inician con el monómero de metil metacrilato (MMA); las más importantes son el polimetilmetacrilato (PMMA) y el poliacrilonitrilo (PAN).

11) *Resinas de Polisulfonas* (basadas en sulfona): las más importantes son las polifenilén sulfonas (PPS) y las poliéter sulfonas (PES).

Las *polietersulfonas aromáticas*, PES pueden ser preparadas usando la sal de sodio o potasio del bisfenol A y 4,4'-diclorodifenilsulfona. La flexibilidad y movilidad deseadas de la cadena de polímero se obtiene mediante la introducción de grupos éter. Los copolímeros de polietersulfonas con diversas relaciones de monómeros tienen diferentes propiedades y diferente resistencia térmica.

Son termoplásticos de ingeniería generalmente usados para objetos que tienen uso continuo a altas temperaturas (alrededor de 200°C) y que también pueden usarse a bajas temperaturas, sin cambio en sus propiedades físicas. Sus propiedades son similares

a las de los policarbonatos, pero pueden emplearse a temperaturas más altas. Son resistentes a álcalis, sales ácidas e inorgánicas, pero no son resistentes a hidrocarburos altamente polares y clorados. Su alta fuerza tensil es mayor que la de policarbonatos y nylons.

Pueden extruirse a películas delgadas y ser moldeadas por inyección.

12) *Resinas de Uretano* (Poliuretanos⁴ - PUR): se producen por la reacción de compuestos que tengan cuando menos dos grupos isocianato (-NCO), con un alcohol que posea cuando menos dos grupos hidroxilo (-OH). La polimerización se lleva a cabo en solución.

Los polímeros de poliuretano son rígidos o flexibles dependiendo del tipo de poliol usado y el número de hidrógenos activos. Los polioles de óxido de propileno (PO) se prefieren porque el uso de óxido de etileno (EO) afecta la resistencia a la humedad de las espumas. La densidad de los tipos flexibles va de 1.0 a 6.0 lb/ft³ (0.016 a 0.096 g/cm³) y la de los tipos rígidos de 1.0 a 50.0 lb/ft³ (0.016 a 0.8 g/cm³).

Los poliuretanos tienen buenas características para soporte de carga, buena resistencia a la abrasión, baja conductividad térmica, resistencia química moderada a solventes orgánicos pero son atacados por ácidos fuertes.

Con estos plásticos se fabrican espumas rígidas, semi-rígidas o flexibles (hule espuma y tipos similares de materiales flexibles). Son buenos materiales de recubrimiento y pinturas (del tipo éster o éter). El proceso para la fabricación de uretanos moldeados es moldeo por inyección por reacción (RIM).

Los elastómeros de poliuretano (transformables por los procesos tradicionales como inyección, extrusión y soplado) tienen buenas propiedades de dureza, resistencia a la abrasión, aceites y oxidación.

⁴ Los poliuretanos son polímeros de adición y no, en el sentido estricto, polímeros de condensación. Su estructura, sin embargo, es similar tanto a la de los poliésteres como poliámidas.

13) *Resinas Fenólicas* (Fenoplásticos): se producen por la reacción de condensación entre fenoles y aldehidos (generalmente formaldehido); pueden variar sus estructuras dependiendo de la relación fenol/formaldehido, del pH y de la temperatura. Se producen dos tipos de productos por la reacción entre fenol y formaldehido: los polímeros catalizados con base "resoles" y los catalizados con ácido "novolacas".

Las resinas fenólicas con propiedades especiales se hacen usando otros fenoles como cresoles (cresol formaldehido - CF) y "resorcinol". El furfural también puede usarse.

Sus propiedades más importantes son su dureza y rigidez y su resistencia a la hidrólisis de ácido y agua. Tienen excelentes propiedades de aislamiento y pueden usarse en forma continua hasta 150°C. Se aplican como aglomerantes, adhesivos, recubrimientos, piezas moldeadas. Una característica peculiar es que son materiales plastificables que se pueden moldear pero son infundibles después de curar. Son usadas como afianzadores, adhesivos y materiales de aislamiento y como laminados para construcción, amueblado, paneles y partes de auto.

14) *Resinas Amino* (Aminoplastos): son resinas obtenidas a partir de aldehidos con aminas y amidas; las más comunes son la resina urea-formaldehido (UF) y la melamina-formaldehido (MF). La reacción entre la urea y el formaldehido se lleva a condiciones suaves con una relación formaldehido - urea mayor de tres a dos para permitir entrecruzamiento. Otras resinas amino incluyen condensados de formaldehido con toluen-p-sulfonamida, tiourea y anilina.

Estas resinas forman productos libres de agua, duros, fuertes pero que pueden romperse; tienen buenas propiedades eléctricas pero baja resistencia al clima. Su uso más importante es en la producción de adhesivos para madera y cartón.

15) *Resinas Epóxicas* (Epoxi - EP): son polímeros de uso general hechos mediante la reacción entre un difenol (generalmente bisfenol A) y la epíclorhidrina ($\text{CH}_2\text{OCH}-\text{CH}_2\text{Cl}$) - producida a partir de cloruro de alilo). Cresoles, novolacas y otros bisfenoles

también se usan para preparar resinas epóxicas. A esta familia pertenecen también otras resinas que contienen grupos epoxi con o sin grupos glicidiléter. El término epoxi se refiere al grupo químico compuesto por un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono; este grupo es el centro fundamental de reactividad en estas resinas y en promedio existen dos grupos epoxi por cada molécula de resina. Pueden ser sólidas o líquidas. Su peso molecular varía de 300 a 10,000.

Sus propiedades más importantes son la resistencia mecánica a temperaturas elevadas (hasta 500°C) y su fuerte adherencia a superficies metálicas y diferentes tipos de sustratos. Tienen buena resistencia a químicos y al intemperismo, y estabilidad dimensional. Sirven para aislamiento eléctrico (resistencia a la erosión eléctrica y al arco eléctrico). Se usan en recubrimientos de superficie para terminados de aparatos, recubrimientos de latas y como adhesivo. También se usan en moldeo y laminado para construcción y laminados eléctricos.

16) *Resinas de Silicón* (Siliconas - Si): son constituidas por combinaciones orgánicas del silicio, con una estructura fundamental silicio-oxígeno.

Entre sus propiedades están: estabilidad térmica (de -100°C hasta 250°C), repelencia al agua, a los adhesivos y a los plásticos, resistencia a las radiaciones, (contra) hongos y microorganismos, buen comportamiento dieléctrico.

Se presentan como aceites, resinas, elastómeros; derivándose pastas, agentes antiespumantes, grasas, agentes de impregnación, agentes desmoldantes, aditivos para pinturas.

17) *Elastómeros Termoplásticos* (TPEs): los hay de Ingeniería, Olefínicos, Poliuretanos, Estirénicos.

Son polímeros con propiedades tipo hule (elastómeros), pero con la peculiaridad que pueden ser procesados mediante los procesos de transformación convencionales (extrusión, moldeo por inyección, etc.) empleados para los plásticos.

1.5.1 - RESINAS TERMOPLASTICAS

Son polímeros orgánicos de cadena larga, lineal o ramificada con poco o sin entrecruzamiento, que pueden cambiar su forma y estructura al cambiar la temperatura; bajo la acción del calor pueden fundirse o reblandecerse. Usualmente poseen cristalinidad moderada y pueden sufrir gran elongación, pero esta no es tan reversible como en los elastómeros. Ejs.: polietileno y polipropileno.

Las resinas termoplásticas se presentan en forma de pelets o gránulos de forma cúbica, esférica o cilíndrica.

1.5.2 - RESINAS TERMOFIJAS O TERMOESTABLES

Las resinas termoestables son una red de moléculas de cadena larga que están entrecruzadas, lo que da al polímero una estructura tridimensional "infusible". Se polimerizan irreversiblemente⁵ o se curan bajo la acción del calor, la presión o un catalizador, para formar masas duras, rígidas. (Ver la Tabla 1.4).

Las resinas termofijas existen frecuentemente en forma de polvos.

La reacción de entrecruzamiento usualmente ocurre durante la reacción de curado. El entrecruzamiento puede ocurrir, sin embargo, durante la reacción de polimerización o después de la polimerización entre los polímeros lineales. Un ejemplo del entrecruzamiento concurrente con la formación de polímero es el caso de las resinas fenol-formaldehído. El entrecruzamiento también puede obtenerse mediante el uso de agentes especiales de entrecruzamiento (agentes reticulantes). E.j.: resinas epoxi.

El consumo de resinas termoestables⁶ es mucho menor que el de los termoplásticos. Una diferencia económica es que los

⁵ Esta es la diferencia básica entre los polímeros termoplásticos y los polímeros termofijos.

Fragmentos del material de desecho del moldeo y de partes rechazadas hechas a partir de polímeros termoestables no pueden ser remodeladas. Los termofijos, sin embargo, mantienen mercados específicos. Ej.: las resinas de urea y melamina en el ajuste de mercancías en depósitos ("bonding"), y como adhesivos para la madera granulada.

1.5.3 - TERMOPLASTICOS DE INGENIERIA

Los puntos de reblandecimiento relativamente bajos de los termoplásticos que eran esenciales para el moldeo por inyección, suponen una desventaja en aplicaciones a altas temperaturas. Sin embargo, en las décadas de los 60's y 70's aparecieron resinas más caras con buena resistencia a altas temperaturas. En la actualidad se pone especial énfasis en termoplásticos de alta resistencia térmica moldeables por inyección denominados resinas de ingeniería o de alta prestación, productos sofisticados que pueden competir con metales y productos cerámicos.

El término resinas de ingeniería o de alta prestación se aplica normalmente a termoplásticos con alto módulo de flexión y altas temperaturas de flexión bajo carga. El primero es superior a 6×10^4 Kg/cm² y la segunda se sitúa normalmente por encima de 125°C.

El peso específico de los plásticos de ingeniería varía de 1.15 para el nylon y 1.50 para poliésteres termoplásticos; el de los metales varía de 2.7 del aluminio a 8.9 del cobre.

Los termoplásticos de ingeniería incluyen polímeros con propiedades especiales como alta estabilidad térmica, buena resistencia química y al medio ambiente, transparencia, buenas propiedades eléctricas y otras características útiles.

Existen ocho familias diferentes de plásticos de alto-desempeño que son clasificadas como plásticos de ingeniería: poliamidas (nylons), policarbonatos, acetales, óxido de polifenileno, acrilonitrilo butadieno estireno (ABS)⁷ (grado ingeniería), poliésteres termoplásticos (PET y PBT), polisulfona y el sulfuro de polifenileno⁸. (Ver Tabla 1.5).

⁶ Aproximadamente 1/5 parte del mercado total de los plásticos.

Una porción importante de estos plásticos se procesa por moldeo por inyección y se usan para reemplazar a metales como zinc, magnesio, y aluminio.

El nylon es considerado la resina de Ingeniería número uno, seguida por los policarbonatos, el óxido de polifenileno y los acetales.

La principal demanda para los plásticos de Ingeniería se encuentra en la transportación, productos eléctricos y electrónicos, y en los campos combinados de mercancías para el consumidor, aparatos, y máquinas de negocios, donde estos plásticos compiten con metales, vidrio, cerámicas, y entre ellos mismos.

7 El ABS es generalmente considerado como un plástico de Ingeniería porque puede ser formulado y modificado para producir productos que tienen propiedades mecánicas y térmicas satisfactorias para usos finales de largo período.

8 El polisulfuro de fenileno), aunque clasificado como una resina termoplástica, es más correctamente identificado como un termoplástico termoestable cuyas características de curado únicas son controlables y reproducibles.

TABLA 1.3: Fuente: IMPI - 1987

TERMOPLASTICOS

NOMBRE QUIMICO:	ABR.	UNIDAD REPETITIVA	APLICACION TIPICA
<u>POLIMEROS Y COPOLIMEROS DE ESTIRENO:</u>			
POLIESTIRENO	PS	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Juguetes
POLIESTIRENO IMPACTO	SB	Modificado con Polibutadieno	Carcasas de Electrodomésticos
ACRILONITRILLO-BUTADIENO ESTIRENO	ABS	Con Polibutadieno y Acrilonitrilo	Piezas Automotrices
ESTIRENO-ACRILONITRILLO	SAN	Poliestireno con Acrilonitrilo	Aspas de Ventilador
<u>POLIMEROS HALOGENADOS:</u>			
POLICLORURO DE VINILO	PVC	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Tubería y Piel sintética.
CLORURO DE POLIVINILIDENO	PVDC	$-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$	Película para Empaque
POLITETRAFLUOROETILENO	PTFE	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	Recubrimiento de Sartenes
FLUORURO DE POLIVINILO	PVF	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{F} \end{array}$	Diafragmas
<u>POLIOLEFINAS:</u>			
POLIETILENO	PE	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Bolsas, Juguetes
ETIL-VINIL-ACETATO	EVA	Con Vinil acetato	Bolsas
POLIPROPILENO	PP	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Rafia, Jeringas, Defensas para Automóviles
<u>CELULOSICOS:</u>			
ACETATO DE CELULOSA (R=H)	CA	$\begin{array}{c} \text{CH} - \text{OR} \\ \\ \text{CH} - \text{O} \end{array}$	Armazones de Anteojos
ACETATO BUTIRATO DE CELULOSA (R=COCH ₃)	CAB	$\begin{array}{c} \text{CH} - \text{O} \\ \\ \text{CH} - \text{CH} \\ \quad \\ \text{RO} \quad \text{OR} \end{array}$	Cepillos de Dientes
PROPIONATO DE CELULOSA (R=CO-CH ₂ CH ₃)	CP	$\begin{array}{c} \text{CH} - \text{O} \\ \\ \text{CH} - \text{CH} \\ \quad \\ \text{RO} \quad \text{OR} \end{array}$	Envolturas

TABLA 1.3 (continuación):

TERMOPLASTICOS

NOMBRE QUIMICO:	ABR.	UNIDAD REPETITIVA	APLICACION TIPICA
<u>POLIAMIDAS:</u>			
NYLON-6 (POLIAMIDA-6)	PA-6	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	Engranés
NYLON-6,6	PA-66	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	Suelas de Zapatos
NYLON-6,10	PA610	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	Engranés
NYLON-11	PA 11	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$	Tanques de Gasolina
NYLON-12	PA 12	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-$	Aislamiento de Cables
<u>POLIESTERES:</u>			
POLICARBONATO	PC	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Cascos de Seguridad
POLIETILEN-TEREFTALATO	PET	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-$	Botellas de Bebidas Carbonatadas
POLIBUTILEN-TEREFTALATO	PBT	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-$	Tostadores Electricos
<u>POLIACETALES:</u>			
POLIOXIDO DE METILENO	POM	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	Engranés y Levas
<u>POLIACRILATOS:</u>			
POLIACRILONITRILLO	PAN	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	Película para Empaque
POLIMETILMETACRILATO	PMMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	Anuncios Luminosos
<u>POLISULFONAS:</u>			
POLIFENILEN SULFONA	PPS	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-$	Carcasas de Bombas
POLIETER SULFONA	PES	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	Conectores Eléctricos Automotrices

TABLA 1.4:

TERMOFIJOS

NOMBRE QUIMICO:	ABR.	COMPONENTES	GRUPO REACTIVO	APLICACIONES
<u>POLIURETANOS:</u>	PUR	Di ó Poliisocianatos con Dioles o Polioles	-N=C=O + HO- -NH-CO-O-	Colchones Asientos y Volantes de Automóviles
<u>FENOPLASTICOS:</u>			-CH ₂ OH;	
RESINA FENOLICA	PF	Fenol (R=H) y Fenoles Sustituídos	-C ₆ H ₅ OH R	Accesorios Eléctricos, Planchas
CRESOL FORMALDEHIDO	CF	Cresol (R=CH ₃) y Formaldehido		
<u>AMINOPLASTICOS:</u>				
UREA FORMALDEHIDO	UF	Urea y Formaldehido	-NH ₂ ; -NH-CH ₂ OH	Partes Eléctricas, Vajillas
MELAMINA FORMALDEHIDO	MF	Melamina y Formaldehido	-N(CH ₂ OH) ₂	Madera Aglomerada
<u>RESINAS EPOXI:</u>	EP	Bisfenol y Epiciorhidrina	-CH-CH- O	Recubrimientos Anticorrosivos
<u>POLIESTER INSATURADO:</u>	UP	Poliésteres con Acidos Dicarboxílicos Insaturados	-CO-CH=CH-CO-	Lanchas, Encapsulados

Fuente: IMPI - 1987

TABLA 1.5:

PROPIEDADES IMPORTANTES DE LOS PRINCIPALES TERMOPLÁSTICOS DE INGENIERÍA

	Nylons		Políeter Sulfonas	PBT	Óxido de Fenileno	Acetales		PC
	6	66				Homopol.	Copol.	
Punto de Fusión								
T _m (cristalino) °C	225	276	---	232 - 267	105 - 120	181	175	---
T _g (amorfo) °C	---	---	230	---	---	---	---	150
Densidad (g/ml)	1.14	1.15	1.37	1.35	1.10	1.42	1.41	1.2
Resistencia Tensil (psi)	11,000-10,000	12,000-11,000	12,200 ^a	8,200	7,800-11,500	10,000	8,800	8,000-9,500
Elongación (%)	100-300	60-300	30-80 ^b	50-300	50-60	25 - 75	40 - 75	100 - 130
Resistencia Flexural (psi)	14,000-5,000	17,000-6,100	18,650 ^a	12,000-16,700	12,800-13,000	18,000	16,000	12,500
Módulo Tensil (E 5 psi)	3.8 - 1.0	---	3.5	2.8	3.5	5.2	4.1	3.0 - 3.5
Expansión Térmica (E -5 in/in/°C)	8.3	8.0	5.5	6.0 - 9.5	5.2	10.0	8.5	6.6
Absorción de agua en 24 horas (1/8 en grosor)	1.3 - 1.9	1.5	0.43	0.08 - 0.09	0.066	1.48		0.15 - 0.18
Constante Dieléctrica (10 Hz)	4.8	4.0						
Resistencia Dieléctrica (Tiempo corto V/mil)	440	385						

a. Al punto cedente.

b. A la fractura.

ADITIVOS

Los plásticos pueden emplearse solos o reforzados con otro material, generalmente inorgánico, para mejorar su resistencia a los esfuerzos, su apariencia y así aumentar su campo de aplicación. (Ver Tabla 1.6).

El refuerzo del plástico se ha practicado por más de cuarenta años continuando el desarrollo en esta técnica de procesamiento con reforzamiento para mejorar la calidad, dureza y resistencia a la corrosión. Como ejemplo, se hacen componentes de moldeo de lámina (SMC) que permiten a la resina el refuerzo de vidrio, cargas de pigmento y engrosadores para intercalarse entre dos láminas del plástico.

El material más ampliamente usado para refuerzo es la fibra de vidrio que se usa en proporciones variantes de entre 20 a 30%.

Aproximadamente el 90% de los plásticos reforzados (RP), es del tipo termofijo, la mayoría hechos a partir de resinas poliéster. Otros termofijos que son reforzados son los uretanos, fenólicos, melaminas y epoxies. Uno de los usos más grandes de los plásticos reforzados es para equipo de proceso químico.

TABLA 1.6:

A D I T I V O S

A D I T I V O	F U N C I O N	E J E M P L O S
CARGAS	Aumentan resistencia mecánica. Disminuyen movimiento intermolecular. Producen costos.	Negro de humo. Sílicas, Carbonatos Harina de madera
2.- PIGMENTOS	Dan color. Mejoran la apariencia. Resistencia a la luz.	Inorgánicos naturales Orgánicos sintéticos Inorgánicos sintéticos
3.- MODIFICADORES DE IMPACTO Y DE FLUJO	Aumentan resistencia al impacto. Modifican la viscosidad del plástico fundido.	Butadieno Cargas o refuerzos que aumentan la flexibilidad
4.- ESTABILIZADORES A) Antioxidantes B) De Calor C) Radiación U.V.	Mantienen las características originales del polímero.	A) Arilaminas B) Ácidos orgánicos carboxílicos C) 2-hidroxifenonas sustituidas
5.- LUBRICANTES A) Externos B) Internos	Reducen la fricción del plástico fundido en la maquinaria de proceso.	Ceras Ácidos grasos Silicones
6.- REFUERZOS	Aumentan la resistencia mecánica.	Fibra de vidrio
7.- VARIOS A) Agentes Antiestáticos B) Agentes de Acoplamiento C) Retardantes a la flama D) Plastificantes E) Preservativos	Repelen cargas eléctricas estáticas. Ayudan a unir cargas con el polímero. Reducen la temperatura de flama y detienen la generación de estas. Dan flexibilidad y resistencia al impacto. Evitan la formación de microorganismos y hongos.	Sales cuaternarias de amonio. Silanos, titanatos Tetra cromo, Bisfenol-A Ftalatos de alquil bencilo 2-erilexato de difenil antimonio

1.6- PROCESAMIENTO DE LOS PLASTICOS

La secuencia usual de procesamiento de un termoplástico es calentarlo para que se ablande y fluya, forzar el material a través de un dado (bloque de acero que contiene un orificio a través del cual el plástico es extruido) o a un molde de la forma deseada y enfriarlo y moldearlo en su forma final. En comparación, un termofijo es procesado típicamente partiendo de un material parcialmente polimerizado que es ablandado y activado por calentamiento (dentro o fuera del molde) forzándolo a la forma deseada por presión y manteniéndolo a la temperatura de curado hasta que la polimerización final alcanza el punto donde la parte se endurece y se vuelve lo suficientemente rígida para mantener su forma.

El costo de la parte terminada depende básicamente del material, la complejidad de la parte y el proceso usado.

MOLDEO POR INYECCION

Más tipos de artículos plásticos son producidos por moldeo por inyección que por cualquier otra técnica.

Cuando se trata de un termoplástico, el método consiste en calentar el material plástico hasta ablandarlo lo suficiente para que fluya como una masa homogénea, después se inyecta a alta presión, típicamente 5,000-20,000 psi, dentro de la cavidad de un molde. El plástico llena la cavidad y reproduce los detalles del molde a medida que se enfría y se endurece. El molde es después abierto y la parte final es removida.

En las primeras máquinas de moldeo, las pelets plásticas eran forzadas a través de un cilindro calentado y alrededor de un rociador interno mediante un simple émbolo reciprocante. Cada carrera del pistón sucesiva avanzaba el fundido progresivamente más blando hacia el orificio de inyección. Finalmente el émbolo empujaba el fundido a través del orificio y dentro de la cavidad cerrada del molde.

Esta máquina tipo émbolo tenía un tamaño de disparo limitado

(cantidad de plástico fundido requerido para una parte), debido a la necesidad de transferir la presión de inyección a través de una masa de pelets parcialmente fundidas. Consecuentemente emergió un mejor diseño, donde un tornillo giratorio transporta los pelets a lo largo de un cilindro calentado, mejorando el mezclado y la transferencia de calor. Una vez que el tamaño de disparo requerido se ha acumulado, el tornillo deja de girar y se mueve hacia adelante como un émbolo bajo presión hidráulica. Esta carrera inyecta el fundido dentro de la cavidad. Estas máquinas de tornillo recíprocante son las más comunes hoy en día y pueden procesar virtualmente todas las resinas termoplásticas.

El moldeo por inyección de termofijos difiere en la forma en que el fundido es endurecido en el molde. Los termofijos son inyectados dentro de este rápidamente, causando que el fundido incremente su temperatura a causa de la fricción de inyección. El calor también puede adicionarse a través de las paredes del molde. Se lleva a cabo una reacción irreversible o entrecruzamiento del polímero. La parte se vuelve rígida y es removida en caliente sin necesidad de la etapa de enfriamiento de los termoplásticos. Aquí también, las máquinas de moldeo por inyección de tornillo recíprocante son las más comunes.

Variaciones

En el *moldeo estructural de espuma*, un agente químico de soplado se adiciona al material termoplástico como parte de la alimentación inicial de una operación de moldeo por inyección. El molde solo es llenado parcialmente y luego el plástico se expande dentro del molde para crear una estructura de espuma, como resultado de los gases liberados por el agente de soplado activado por la temperatura.

Se puede lograr el mismo efecto adicionando un agente de soplado gaseoso a la masa fundida de polímero en el orificio de inyección.

El moldeo estructural de espuma puede ser utilizado en un amplio número de polímeros como óxido de polifenileno (PPO), ABS, polietilenos, PP, PVC, PS, nylon, poliésteres, acetales,

policarbonatos y hules termoplásticos.

El *moldeo por co-inyección* es un proceso en el cual una capa de un material envuelve una parte central de otro; los dos materiales son inyectados secuencialmente por medio de tornillos y tolvas de alimentación separados.

En general, el moldeo por inyección se usa cuando las especificaciones del producto citan una parte tridimensional, con un detalle consistente rigurosamente definido. Tal detalle es posible debido a las altas presiones en el molde. La técnica muy probablemente se requiere cuando el diseño de una parte incluye detalles estructurales complejos.

Sin embargo, los costos de diseño y fabricación son mayores que los de moldeo por soplado y termoformado. Esto se debe a la complejidad del molde, los altos costos del material del molde (aceros duros), requerido para repetidos cierres a alta presión y los requerimientos para acabados especiales, como el pulido de precisión para la superficie del molde. Por consiguiente, el moldeo por inyección no es considerado típicamente para trabajos de volumen pequeño donde los costos de diseño y fabricación no pueden ser fácilmente amortizados para un gran número de partes.

Por otra parte, el tamaño de la pieza a producirse también es un factor, pues el uso del moldeo por inyección generalmente está limitado por la cantidad factible de tonelaje de fijación, esto es, la fuerza que mantiene las dos mitades del molde cerradas. Aproximadamente se requieren de 2 a 5 toneladas de fuerza de fijación por pulgada cuadrada de superficie de la parte proyectada; el número mayor está asociado a polímeros de flujo más rígido como policarbonatos.

MOLDEO POR SOPLADO

El moldeo por soplado es una técnica clave para producir artículos que son huecos. La versión más ampliamente usada es el moldeo por extrusión y soplado.

En el *moldeo por extrusión y soplado*, un tornillo transporta

los pelets de plástico a través de un cilindro calentado donde los pelets se ablandan hasta formar una masa fundida. El fundido luego es extruido a través de un dado, formando un tubo hueco llamado parison. Este cae entre las dos mitades de un molde abierto que se cierra sellando el tubo por las partes superior e inferior. Después se inyecta aire a la mitad del parison a 100 psig aproximadamente, lo que hace que se expanda hasta llenar el contorno del molde; la parte hueca y sin costura se enfría, el molde se abre, y la parte se remueve.

El aprisionamiento del parison entre las mitades del molde genera una tira de rebaba de plástico alrededor de la superficie de sellado llamada "flash" que es recortada una vez que la parte está fuera del molde.

Para formar el parison se puede usar extrusión continua o intermitente.

Otra técnica utilizada es el *moldeo por inyección y soplado*, la cual difiere de la anterior en que la masa plástica fundida es forzada directamente al interior de un molde para producir una preforma, la cual es rápidamente expandida con aire en un segundo molde de "soplado". Como no hay aprisionamiento de parison entre las mitades del molde, el proceso está virtualmente libre de rebaba, produce un parison uniforme cada vez y da como resultado un espesor de pared más controlado. Este método es muy usado en la elaboración de botellas.

El moldeo por soplado en general, puede manejar la elaboración de partes grandes que no requieran el nivel de detalle o acabado de superficie demandado por las aplicaciones típicas de moldeo por inyección. Ofrece un punto favorable clave: generación directa de un producto sin costuras con una unión que no requiere ensamblaje.

Los costos de diseño y fabricación son mayores que para el termoformado, y han sido generalmente menores que para el moldeo por inyección. Sin embargo, para materiales que no son de alto consumo, los costos del moldeo por soplado se aproximan en algunos casos a los del moldeo por inyección, dependiendo del terminado de superficie requerido, el número de partes a ser

producidas y la complejidad global de la parte. Esto se debe al material de construcción del molde requerido (acero duro) para las altas tasas de producción, el acabado del molde requerido para producir superficies de alta calidad y la cantidad de labrado necesario para partes particularmente complejas.

Desde el punto de vista del material, el moldeo por soplado requiere que el plástico tenga una alta resistencia de la masa fundida (para que el parison se soporte a sí mismo) y cuyo flash pueda ser retrabajado dentro de la alimentación virgen sin crear problemas de procesamiento. La mayoría de los termoplásticos satisfacen este criterio.

EXTRUSION

Basicamente el proceso de extrusión comienza con la introducción de las pelets plásticas desde una tolva de alimentación a un tornillo que gira. El tornillo está dentro de un cilindro calentado donde el material se ablanda hasta fundirse. Un dado forma una corriente continua de fundido en una forma de sección transversal particular, la cual es retenida a medida que el material sale del dado y comienza a enfriarse y solidificarse.

Se pueden producir varias formas y productos finales, cada uno posee sus propios requerimientos de como es manejado el fundido a medida que abandona el dado. Por ejemplo, una operación común es la formación del fundido en una lámina con anchos típicos de 3 a 6 pies y con espesores fluctuando de 0.005 a 0.5 pulgadas. Estas láminas son enfriadas al pasarse a través de una serie de rodillos entongados, los cuales pueden también servir para pulir el material o estampar un patrón sobre él.

Otra operación de extrusión muy difundida es la producción de tubería o conductos. Esta consiste normalmente en tomar el fundido caliente proveniente del extrusor, formándolo en un tubo usando el orificio del dado y un mandril sólido, y enfriar el material en un tanque de vacío enfriado con agua adaptado con una camisa de tamaño que ayuda a establecer el diámetro externo.

Además de las láminas y tubos, la extrusión puede generar

partes con un amplio rango de perfiles de sección transversal de mayor complejidad.

En la *extrusión de película soplada*, se produce una película tubular extruyendo la masa fundida plástica en forma vertical a través de un dado y alrededor de un mandril. El tubo es expandido soplando aire por el centro del mandril; a continuación, el aire que es forzado desde un anillo localizado alrededor del dado enfría el material. Generalmente la película es cortada en tiras y enrollada sobre rodillos. Las películas de PP y PE se producen generalmente por este proceso.

En la producción de película por *dado plano*, la masa fundida del polímero extruido proveniente de un dado angosta ranurada sobre un rodillo enfriado. En este proceso los espesores típicos de película son de 0.0005 a 0.005 pulgadas.

Con la *coextrusión*, se tiene disponible otro grado de libertad (selección del material) en todos los procesos de extrusión. Aquí, varios materiales diferentes pueden introducirse (cada uno por medio de su propio extrusor) dentro de una matriz, dando como resultado una película o lámina multicapa. Esta técnica permite usar propiedades únicas de diferentes materiales plásticos para satisfacer los requerimientos de desempeño de uso final de la parte.

El proceso de extrusión es definitivamente el método de selección para la elaboración de productos con sección transversal uniforme.

Cualquiera de los métodos de extrusión es posible con la mayoría de los materiales termoplásticos, siempre y cuando tengan adecuadas resistencia de la masa fundida y flexibilidad. La producción de formas de sección transversal consistente de gran volumen (huecas o sólidas) es mucho más eficiente por extrusión continua que por cualquier otra operación de moldeo.

TERMOFORMADO

El termoformado consiste en calentar un material

termoplástico a un nivel trabajable, para luego volverle a dar forma por medio del uso de un molde y cualquiera de las muchas (once) combinaciones primarias de calor, presión, vacío, o asistencias mecánicas. El proceso se completa a medida que la parte se enfría y retiene la forma del molde.

El termoformado puede operar como parte de un sistema en línea, con un extrusor produciendo una lámina caliente (web) para ser formada y acondicionada inmediatamente, apoyándose en el calor de la etapa de extrusión para mantener al material blando antes del formado. Esta técnica se presta para operaciones de empaquetado o de contenedores con altas tasas de producción. Así también, su economía puede ser atractiva en otras varias situaciones industriales.

Otro acercamiento común del termoformado es el uso de láminas precortadas para el formado. Esto usualmente requiere adición de calor para ablandar la lámina. Tal operación es a menudo montada como un sistema de estaciones múltiples que no solo incorpora calentamiento y termoformado sino también operaciones secundarias como corte, punzonado, o decorado.

El termoformado es apropiado para partes que no requieren mucha transferencia de detalle del molde y que pueden tolerar variaciones en el espesor de pared. Sin embargo, los avances en tecnología de formación por presión están haciendo más estrecha la brecha entre el moldeo por inyección y el termoformado en este aspecto. El tamaño de la parte también es un factor: las formas lineales grandes se prestan al termoformado, debido a la limitación en la presión de fijación del moldeo por inyección, discutida anteriormente.

Los costos de diseño y fabricación son relativamente bajos.

OTRAS TECNICAS DE PROCESAMIENTO

El *calandreo* produce laminados y películas de termoplásticos. Usado principalmente con PVC, es una técnica de bajo costo cuyos productos son isotrópicos. A menudo incluye una etapa en la cual se aplica un estampado. No puede producir películas delgadas.

La película o laminado se produce pasando una resina ablandada

entre y sobre una serie de grandes rodillos. Un sistema de calandreo típico incluye: (1) pesadores, bombas contadoras y premezcladores para combinar la resina con cargas y aditivos, (2) una etapa de mezclado más vigorosa, a menudo llevada a cabo en un extrusor de engranaje planetario, para producir una masa viscosa de material fluido, (3) un juego de cuatro a siete rodillos de calandreo, y (4) los rodillos son despegables para remover y acumular el producto de película o lámina.

El *moldeo por compresión* es una forma tradicional simple y nada costosa para moldear resinas termofijas. El material a menudo precalentado, va al interior de la cavidad de un molde precalentado donde es aprisionado en todas las partes de la cavidad por la mitad macho del molde; después de ser curado a presión, el producto es liberado.

Por un lado, muchas partes hechas anteriormente por moldeo por compresión son ahora moldeadas por inyección; por otro, el moldeo por compresión está ganando terreno en la elaboración de partes compuestas que contienen termofijos más reforzamientos. También se está usando para fabricar mercancías termoplásticas reforzadas.

El *moldeo por transferencia*, el cual también se alimenta de termofijos, encuentra su principal nicho en la elaboración de partes pequeñas en moldes de múltiples cavidades. Es básicamente un proceso de dos recipientes: la resina precalentada es primero ablandada o licuada en un recipiente comúnmente llamado pote (pot), y luego forzada a través de canales (sprues y runners) dentro de una o más cavidades del molde por un émbolo. Una vez que la parte ha sido curada el molde se abre para expulsarla.

Finalmente, el *moldeo rotacional* o *rotomoldeo* produce partes huecas sin costuras de termofijos o termoplásticos. En este proceso se pone el polímero dentro de un molde caliente el cual se hace girar en dos ejes perpendiculares. El polímero cubre la superficie del molde caliente durante esta operación para formar la parte terminada.

CAPITULO II
POLICLORURO DE VINILO

Appendix 1: List of abbreviations

2.1- DESCRIPCION

El término policloruro de vinilo (PVC) incluye a las resinas de cloruro de vinilo homopolímeras con unidad de repetición $-\text{CH}_2\text{CHCl}-$, y a las resinas copolímeras de cloruro de vinilo que contienen cantidades variables de acetato de vinilo, etileno, propileno, cloruro de vinilideno, o acrilatos. Generalmente estas resinas están en forma de polvo o gránulos blancos, que después de ser formulados con ingredientes auxiliares son convertidos en una gran variedad de productos plásticos.

QUIMICA Y PROPIEDADES

Las características generales de desempeño del PVC son dureza mecánica, muy buena resistencia al clima, buena resistencia al agua y a muchos agentes químicos (incluyendo ácidos minerales fuertes), muy buenas propiedades de aislamiento eléctrico, y un pronunciado carácter termoplástico, es decir, los artículos manufacturados tienden a ser blandos en ambiente caluroso e incrementadamente rígidos en medios fríos.

El amplio potencial de aplicaciones de las resinas de PVC se debe al hecho de que cantidades relativamente pequeñas de aditivos de polimerización afectan substancialmente la estructura de la partícula y las propiedades de la resina.

El procesamiento y las características de desempeño de las resinas de PVC pueden variarse con el peso molecular, el cual para la mayoría de las resinas comerciales se encuentra entre 50,000 y 120,000. La distribución del peso molecular, el tamaño de partícula (densidad aparente), y las características de superficie de las partículas (porosidad), son otras variables que son controladas durante la producción y que varían entre los diferentes grados de PVC.

La descomposición del PVC rígido se observa a temperaturas cercanas a 100°C , dependiendo del peso molecular y las condiciones térmicas. Puesto que se despiden ácido clorhídrico, la resina se

decolora, se vuelve frágil, y finalmente insoluble debido al entrecruzamiento.

La estabilidad térmica de compuestos o productos terminados puede mejorarse substancialmente por el uso de estabilizadores. Se usan muchos materiales, compuestos orgánicos, sales y jabones metálicos, antioxidantes e inhibidores de radical. También se dispone de estabilizadores secundarios que actúan sinérgicamente con los estabilizadores primarios. En otros aspectos físicos, la temperatura de transición vítrea (T_g) del PVC generalmente se acepta que es 82°C para una resina rígida. El valor decrece al aumentar la cantidad de plastificante agregado. El punto de fusión de la resina no puede medirse directamente debido a la inestabilidad térmica, aunque el calor de fusión se puede medir en un sistema plastificado.

De mucha importancia en las características del PVC es la ausencia o presencia del plastificante.

El PVC que no es mezclado con plastificantes es conocido como *PVC rígido*, mientras que el que es mezclado con tales compuestos se le conoce como *PVC flexible*.

La elaboración de una amplia variedad de productos partiendo de resinas de PVC es posible debido a la miscibilidad del polímero con un rango de plastificantes desde niveles muy bajos a muy elevados. Las propiedades del PVC plastificado dependen grandemente de la cantidad exacta y tipos químicos de los plastificantes. Estos compuestos reducen las fuerzas moleculares de unión y hacen al producto más flexible, los plastificantes son referidos generalmente como primarios, secundarios o extendedores, dependiendo de su nivel de compatibilidad con el polímero. Con una relación de compatibilidad arriba de 1:1 es clasificado como primario, los secundarios están limitados a una relación 1:3. Tales materiales tienen cierta tendencia a exudarse y son poco volátiles, además, la mayoría de los plastificantes son resistentes a la degradación, relativamente no flamables, y son químicamente inertes.

La elección del plastificante o mezcla de plastificantes depende de las propiedades deseadas del producto final.

Otro grupo de materiales usados en el PVC rígido son los modificadores de impacto. Estos se requieren para desarrollar la resistencia al impacto, y son polímeros similares al hule como ABS, MBS, y polietileno clorado.

Las cargas o productos de relleno se usan en compuestos rígidos o flexibles para reducir el costo y mejorar propiedades físicas específicas.

PROCESAMIENTO

Los compuestos de PVC son procesados hoy en día en todos los tipos de equipo de procesamiento de plásticos. Los principales tipos son extrusión, calandreo, moldeo por inyección, y moldeo por soplado y de película soplada.

El procesamiento del PVC plastificado es relativamente más fácil que el procesamiento del PVC que no contiene plastificantes.

COPOLIMEROS

La gran mayoría de las resinas de PVC usadas para plásticos son homopolímeros de cloruro de vinilo. Los copolímeros son usados solos o en mezclas con homopolímeros.

Los *copolímeros acetato de vinilo - cloruro de vinilo* son usados para discos fonográficos y para loseta, y tienen un contenido promedio de acetato de vinilo de aproximadamente 15%. Para recubrimientos y adhesivos se usan copolímeros especiales PVC-acetato solubles con un contenido promedio de acetato de vinilo de 12%, así como también algunas resinas de dispersión y de mezclado con un contenido menor de acetato de vinilo.

Otros copolímeros de cloruro de vinilo son resinas especiales de pequeño volumen comercial, como los copolímeros con cloruro de vinilideno los cuales son usados en aplicaciones de recubrimiento especializadas debido a su mejor solubilidad; los copolímeros con ésteres de maleato o fumarato son usados para aplicaciones especiales en recubrimientos y adhesivos. Los terpolímeros especiales que son usados en forma de emulsiones están

basados en acetato de vinilo, etileno y cloruro de vinilo.

OTROS TIPOS DE PVC

EL PVC homopolímero *post-clorado* es también una especialidad de volumen pequeño. El objeto de adicionar más cloro a la molécula de PVC es elevar la transición vítrea a un nivel que fluctúa de 115 a 135°C, y su temperatura de deflexión al calor resultante bajo carga de aquella de los compuestos de PVC (70°C) a un nivel que varía de 82 a 104°C dependiendo de la formulación. Además, el cloro extra imparte resistencia a la combustión y liberación de humo mejorada, mayor resistencia a la tensión, y mayor módulo, manteniendo todas las propiedades que posee el PVC rígido: estabilidad dimensional sobresaliente, excelente resistencia química, y buenas propiedades eléctricas.

La formulación del PVC clorado retiene las altas características de distorsión por el calor impartidas por el mayor contenido de cloro. El proceso de formulación es similar al empleado para el PVC ordinario, pero es más difícil y complicado. La principal aplicación del PVC clorado se encuentra en tubería residencial para agua caliente.

Otro tipo de PVC, que se produce y consume en cantidades menores, es aquel en forma de *latex*, generalmente con 50% de sólidos y caracterizados por pequeño tamaño de partícula y baja viscosidad en el estado no compuesto. La mayoría de estas resinas son homopolímeras, pero algunas son copolímeras (ej. acrilatos).

2.2- MERCADO DEL POLICLORURO DE VINILO

2.2.1- MERCADO INTERNACIONAL

El PVC ha sido desde hace muchos años uno de los plásticos de mayor importancia comercial, su éxito se ha debido principalmente al descubrimiento de buenos estabilizadores y aditivos. El PVC es ampliamente usado en todo el mundo para un gran número de aplicaciones industriales y relacionadas con la construcción así como para muchos usos de consumo general. El PVC es la resina termoplástica más versátil ya que puede ser convertida en artículos rígidos con una dureza y resistencia considerables, o si es formulada con plastificantes, puede ser convertida en artículos flexibles. Aunque casi la totalidad de las aplicaciones del PVC están maduras, se espera que algunas nuevas aplicaciones presenten un buen crecimiento en los próximos años.

En general para los países o zonas en desarrollo el mercado de PVC todavía mostrará un crecimiento regular en la próxima década, mientras que en los países industrializados este crecimiento será muy ligero.

CAPACIDAD INSTALADA

La capacidad instalada mundial para la producción de PVC hasta fines de 1989 fué de 20.5 millones de toneladas/año. Estados Unidos, Europa Occidental y Japón contribuyeron con más de la mitad del total.

Se pronostica que en los próximos 5 años se añadirán unas 3 MM ton más a la capacidad total mundial, alcanzando la cifra de 23.5 MM ton/año para 1994. La tabla 2.1 muestra la capacidad instalada mundial hasta fines de 1989 y la pronosticada para 1994.

PRODUCCION

La producción mundial de PVC en 1989 fué de cerca de 17 MM

TABLA 2.1 CAPACIDAD MUNDIAL PARA PVC EN 1989 Y 1994

REGION/PAIS	CAPACIDAD (MTON)		
	1989	TASA DE OPERACION (%)	1994
E.U.A.	4,502	85.5	5,212
MEXICO	337	86.7	577
EUROPA OCCIDENTAL ^a	4,900	95.4	5,095
JAPON	2,137	93.4	2,137
OTROS	8,674	74.7	10,552
TOTAL	20,550	84.1	23,573

Fuente: World Petrochemicals SRI - 1990

ton, de 1984 a esa fecha mostró un incremento promedio de 4.8% al año. La figura 2.1 muestra la producción de PVC durante el periodo 1984-1989 para las tres regiones industriales de mayor importancia: Estados Unidos, Europa Occidental y Japón.

La producción total en Europa Occidental fué de 4,675 miles de toneladas. La producción de PVC ha experimentado un crecimiento promedio de 3.8% al año desde 1984.

La producción de PVC en Estados Unidos fué de 3,550 M ton, y en Japón fué de 1,995 M ton. La producción de PVC en Japón desde hace mucho tiempo ha mostrado fluctuaciones año con año, en 1974 fué de 1,475 M ton, con lo que solo mostró un incremento de esa fecha a 1989 de 35%.

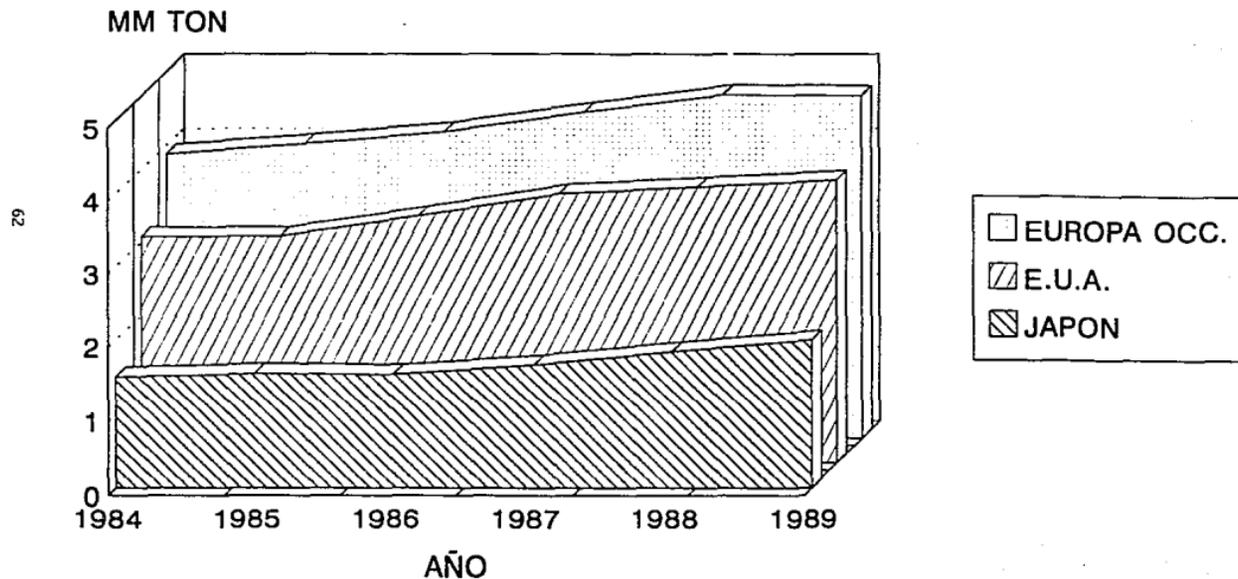
CONSUMO

El consumo mundial de PVC fué de más de 17 MM ton en 1989, la tasa de crecimiento promedio anual de 1984 a 1989 fué de 5.2%. Estados Unidos, Europa Occidental y Japón consumieron el 60% de la cantidad total. El consumo per capita de PVC en algunos países de Europa Occidental, especialmente en Alemania Federal es considerablemente mayor que en Estados Unidos. En la tabla 2.2

a. Incluye: Alemania Occ., Bélgica, Holanda, Luxemburgo (Benelux), Dinamarca, Francia, Grecia, Irlanda, Italia, Portugal, España y el Reino Unido.

PRODUCCION DE PVC

FIG. 2.1



se muestra el consumo mundial de PVC por regiones en 1989, mientras que la figura 2.2 muestra el consumo de PVC para Estados Unidos, Europa Occidental y Japón durante el período 1984-1989.

TABLA 2.2 CONSUMO MUNDIAL DE PVC EN 1989		
REGION/PAIS	CONSUMO (MTON)	PARTICIPACION (%)
E.U.A.	3,575	21.0
MEXICO	153	0.9
EUROPA OCCIDENTAL	4,682	27.5
JAPON	1,925	11.3
OTROS	6,696	39.3
TOTAL	17,016	100.0

Fuente: World Petrochemicals SRI - 1990

El consumo de PVC por tipo y uso final se muestra en la tabla 2.3. Como se puede apreciar el gran uso de PVC es para tuberías y conexiones de tuberías.

Historicamente el consumo de PVC en *Estados Unidos* ha mostrado un comportamiento cíclico, esto se debe a que el PVC es el termoplástico más relacionado al ampliamente fluctuante mercado de la construcción, el cual consume el 64% del total de PVC. En la década pasada el consumo de PVC exhibió un crecimiento promedio anual de 5%, como resultado del crecimiento fenomenal en los mercados de tubería de PVC.

Los usos relacionados con la construcción constituyen por mucho el mercado más grande de PVC en Estados Unidos, las tuberías y conexiones ocupan más del 40% del consumo total.

En Estados Unidos la mayor parte del crecimiento se ha dado en *tubería para conducción de agua*, particularmente en la tubería para desague de gran diámetro. El futuro crecimiento en los mercados de construcción dependerá del reemplazo de otros materiales de construcción y de la readaptación del mercado.

CONSUMO DE PVC

FIG. 2.2

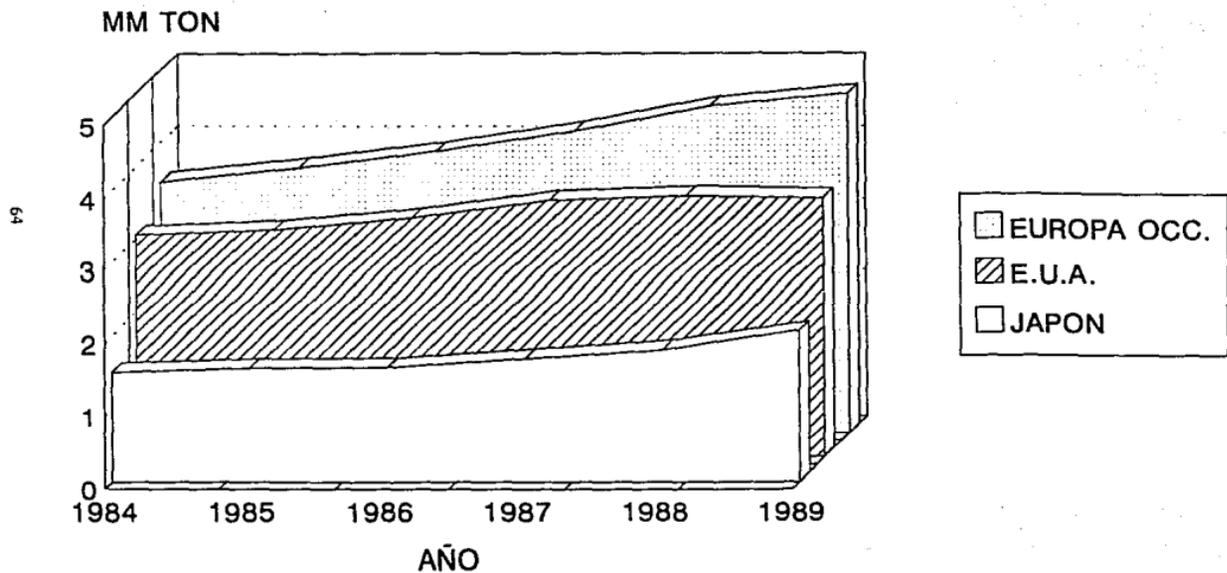


TABLA 2.3 CONSUMO DE PVC POR TIPO Y USO FINAL EN 1989

TIPO/USO FINAL	CONSUMO (X)		
	E.U.A.	EUROPA OCC.	JAPON
PVC FLEXIBLE	31.9	33.4	46.8
Películas y láminas	4.2	7.8	18.0
Recubrimientos para pisos	2.4	3.9	4.9
Piel sintética	2.2	3.4	4.0
Cables y alambres	4.5	8.0	11.2
Otros	18.6	10.3	8.7
PVC RIGIDO	68.1	66.6	53.2
Moldeo por soplado	2.9	10.0	--
Películas y láminas	3.0	11.5	13.1
Tuberías y conexiones	43.2	26.9	33.8
Costaneras/perfiles	12.6	9.8	--
Otros	6.4	8.4	6.3
TOTAL	100.0	100.0	100.0

Fuente: World Petrochemicals SRI - 1990

Parece ser que un área de crecimiento potencial para PVC es el mercado de tubería para conducción de agua municipal y tubería de desagüe, donde el PVC reemplazará las tuberías de cemento-asbesto, hierro colado y otros materiales, de diámetros menores de 16 pulgadas.

El segundo mayor mercado de PVC lo ocupan las *costaneras* y los *perfiles*. Dentro de la categoría de perfiles se incluyen ventanas vinílicas, revestimiento de ventanas, guarda ventanas y puertas para patio.

Se espera que los mercados para estos otros productos de PVC para construcción exhiban fuertes tasas de crecimiento en los próximos cinco años. Se anticipa que el consumo de costaneras y marcos para ventanas mostrarán el mayor crecimiento. Las canales y tubos de descenso, aunque son mercados pequeños de PVC, se espera que también muestren un buen crecimiento durante este periodo. A medida que la construcción de casas empieza a disminuir los mercados de tubería y conexiones hacen lo mismo, pero los mercados de costaneras y perfiles se incrementan, ya que los dueños de casas optan por la renovación en lugar de cambiarse de casa.

El PVC comparte el mercado de *cables y alambres* con muchos otros plásticos y elastómeros. Las poliolefinas son mejores aislantes eléctricos, pero el PVC es mejor material de encaquetado cuando se requiere alta resistencia a la flexión en un cable o alambre.

El uso más grande de PVC en esta área está en el campo de bajo voltaje.

La *película y el laminado* producidos por calandreo de PVC flexible se usan en muchas aplicaciones. Los principales mercados se encuentran en asientos de muebles y vehículos, en donde la película es combinada con una tela directamente en la calandria, en un paso separado por laminación. La mayoría de la película y laminado calandreados flexibles son combinados con textiles para producir telas cubiertas de vinil. La mayoría de las telas cubiertas de PVC, película y laminados producidos por calandreo son usados en muebles y artículos para el consumidor (calzado, maletas, bolsas de mano, monederos, etc.), pero también encuentran uso en láminas para loseta, tapicería, cortinas y papel tapiz. Los principales usos para la película producida por calandreo de PVC rígido están en el área de empaquetado.

El mercado de PVC para pisos se puede dividir en dos: piso obtenido por calandreo, y recubrimiento de pisos con PVC en dispersión y mezclas de resinas. La última categoría incluye los pisos o alfombras vinílicas, cuyo uso ha crecido considerablemente en la última década.

La película clara producida por extrusión y soplado de PVC flexible es usada principalmente para empaquetado de carne, frutos y verduras, y para película extensible.

Otro de los principales productos elaborados con PVC en dispersión a parte de los pisos, son las telas cubiertas.

El consumo de PVC en *moldeo por soplado* ha sido relativamente pequeño históricamente. Las principales aplicaciones en esta categoría se encuentran en botellas para el hogar de productos químicos y farmacéuticos, el mercado de PVC para moldeo por soplado había estado creciendo hasta que alcanzó su máximo en 1984.

Dentro de la categoría denominada como "otros" encontramos

principalmente al moldeo por compresión cuya aplicación principal se encuentra en discos fonográficos, los cuales requieren de copolímeros especiales de acetato; dentro de esta categoría se incluyen también otros productos hechos por extrusión de PVC flexible como productos biomédicos, mangueras para jardín, juntas y otros productos usados en construcción.

CONSUMO PROYECTADO

Se espera que el consumo mundial de PVC durante el periodo 1989-1994 se incremente a una tasa promedio anual de 3.3%. Se espera que la participación de los tipos rígido y flexible se mantenga en la misma proporción para 1994. En la tabla 2.4 se muestra el consumo de PVC proyectado para 1994.

Las aplicaciones de gran volumen que se espera muestren el mayor crecimiento son costaneras/perfiles de PVC rígido y las

TABLA 2.4 CONSUMO PROYECTADO DE PVC PARA 1994		
REGION/PAIS	CONSUMO (MTON)	X DE CRECIMIENTO AL AÑO
E.U.A.	4,290	3.7
MEXICO	173	2.5
EUROPA OCCIDENTAL	5,335	2.6
JAPON	2,178	2.5
OTROS	8,074	3.8
TOTAL	20,050	3.3

Fuente: World Petrochemicals SRI - 1990

películas y láminas de PVC flexible, con una tasa de crecimiento promedio anual de 4.5 y 3.6 respectivamente, de 1989 a 1994. La mayor aplicación del PVC, las tuberías, se espera que crezca a una tasa promedio anual de 3.1%.

2.2.2.- MERCADO NACIONAL

CAPACIDAD INSTALADA

La capacidad instalada para la producción de PVC homopolímero y copolímero (acetato de vinilo-cloruro de vinilo) en México hasta fines de 1989 fué de 337 y 11.8 M ton/año respectivamente. A continuación se enlistan las compañías productoras de PVC en México con sus respectivas capacidades instaladas.

Compañía	Localización de la planta	Capacidad (M ton)	Arranque
Primex	Puebla, Pue.	37	1967
	Tampico, Tamps.	100	1984
		100/100	1991/1994 ^a
Policyd	Altamira, Tamps	100	1981
	La Presa Edo. Mex.	45	1972
Polímeros de México	Moyotzingo, Pue.	30	
	Xicotzingo, Tlax.	25	1984
	total	337	
AltareasIn	Chetumal, Q.R.	40	1991 ^a
	Total hasta fines del 1994	577	

Fuente: World Petrochemicals SRI / ANIQ - 1990

Industrias Resistol cerró su planta de Lechería en 1986, y vendió su planta de Xicotzingo a Polímeros de México en enero de 1987, la cual usa tecnología Rhone Poulenc.

Primex en Puebla y Tampico hace PVC a partir de VCM abastecido por PEMEX y/o importado. Al parecer la tecnología usada es Shinetsu en el primer caso y Shinetsu/Tenneco en el segundo.

a. Se esperaba que estos proyectos pudieran arrancar a partir de ese año.

Primex expandirá su capacidad actual en Tampico sumando otras 200 M ton en el periodo 1991-1994.

Polyd en Altamira y la Presa fabrica PVC a partir de VCM vendido por PEMEX e importado, principalmente de Estados Unidos. En ambas plantas se elaboran homopolímero y copolímero por procesos de emulsión y suspensión.

Polímeros de México en Moyotzingo elabora PVC por polimerización en masa a partir de VCM vendido por PEMEX e importado. Polímeros de México está considerando una expansión de 40 M ton/año la cual usaría el proceso en masa de Atochem.

A Altaresín (antes Plásticos Omega) se le aprobó construir una planta de 40 M ton en Chetumal la cual comenzaría su operación en 1990.

PRODUCCION

La producción de PVC en México durante 1989 fué de 287 M ton de homopolímero y 4.5 M ton de copolímero VCM-VAM.

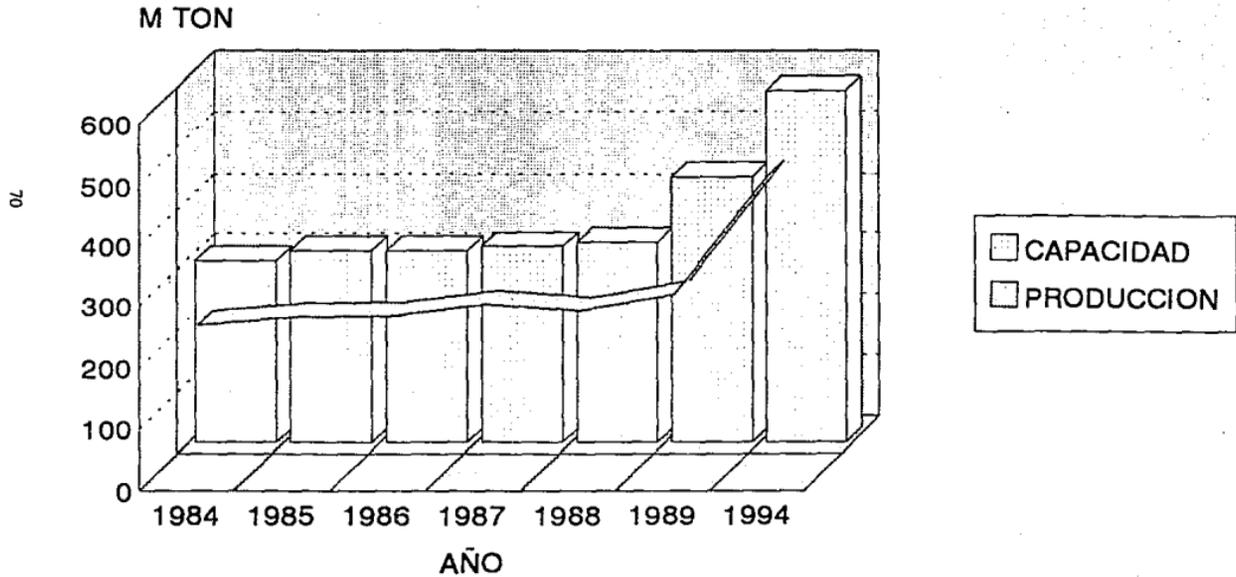
La mayor parte de los aumentos en la producción en 1984 fueron para amortiguar posteriores aumentos en los niveles de exportación. En la figura 2.3 se muestra la capacidad y la producción de PVC en México de 1984 a 1989 y los datos pronosticados para 1994.

CONSUMO

La demanda doméstica también se recupera significativamente, especialmente en los mercados de tubería, cable y alambre. El consumo total de PVC durante 1989 en México fué de casi 153 M ton, 148.5 M ton de homopolímero y 4.2 M ton de copolímero; desde 1984 creció a una tasa promedio anual de un poco menos de 1%, pero se espera que crezca 2.5 % al año hasta 1994. El crecimiento de PVC será influenciado especialmente por las industrias de la construcción y agrícola. Al ser un polímero producido abundantemente en forma doméstica, el PVC puede hacer incursiones en algunos mercados de uso final (productos moldeados) que

PVC EN MEXICO

FIG. 2.3



actualmente usan otras resinas termoplásticas de importación.

En la tabla 2.6 se muestra el consumo por uso final en 1989 en México.

TABLA 2.6 CONSUMO DE PVC EN MEXICO EN 1989	
TIPO /USO FINAL	CONSUMO (%)
PVC FLEXIBLE	50.4
Películas y láminas	11.3
Recubrimientos para pisos	2.3
Piel sintética	12.0
Cables y alambres	6.8
Otros	18.0
PVC RIGIDO	49.6
Moldeo por soplado	17.3
Películas y láminas	3.8
Tubería y conexiones	21.8
Otros	6.7
Total	100.0

Fuente: World Petrochemicals SRI - 1990

IMPORTACIONES / EXPORTACIONES

En la figura 2.4 se muestran el consumo, las importaciones y exportaciones de PVC en el período de 1984 a 1989 y los pronósticos para 1994.

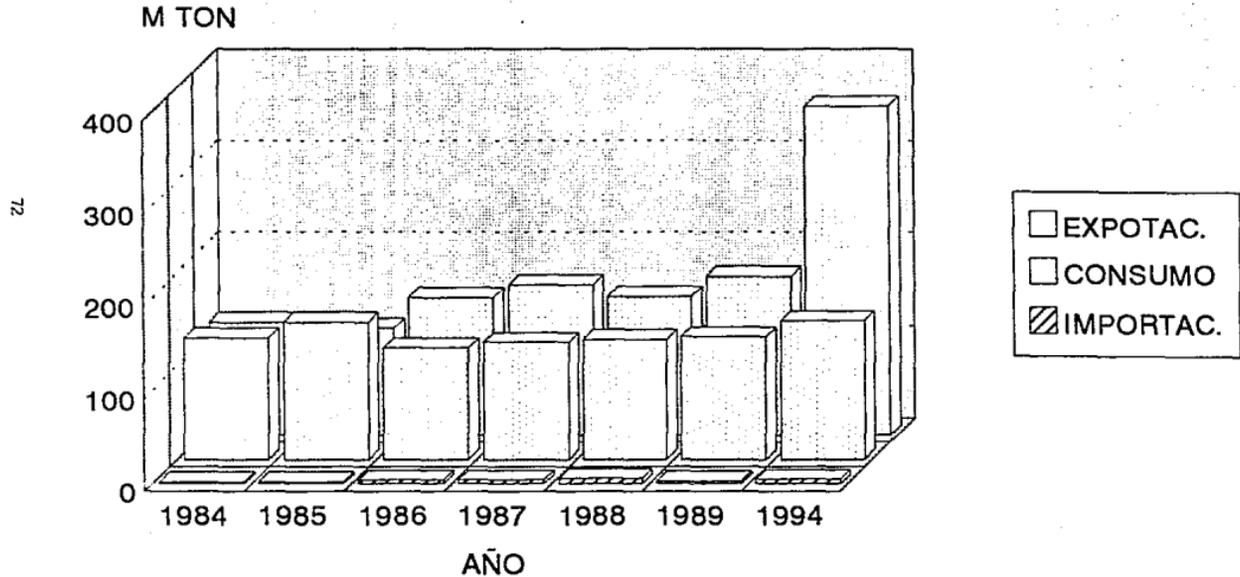
En el período de 1981-1987, por lo menos 85-90% de las importaciones provinieron de Estados Unidos.

Más de la mitad del PVC producido en México es exportado en 1989 las exportaciones sumaron 151.7 M ton.

Los mercados de exportación de PVC se buscan activamente y se espera que las exportaciones para fines de 1990 sean de 187 M ton. La materia prima cloruro de vinilo presenta algunos problemas a los productores de PVC; sin embargo, importaciones de cloruro de vinilo, las cuales vendrían principalmente de Estados Unidos, llenarían cualquier hueco en la demanda de cloruro de vinilo.

PVC EN MEXICO

FIG. 2.4



TECNOLOGIA PARA LA PRODUCCION DE PVC

Aunque el PVC fué hecho por primera vez en el laboratorio aproximadamente hace 100 años, su producción comercial no comenzó sino hasta fines de los años 30's. Una de las razones principales de este largo retraso fué que el PVC sin modificar no era un material útil. El progreso en la tecnología del PVC ha involucrado una compleja interacción entre el desarrollo de la resina, efecto de aditivos, diseño de equipo, así como también las demandas del mercado. A principios de los 60's, los avances en estabilizadores al calor y el diseño del extrusor contribuyeron al rápido crecimiento del PVC rígido.

A mediados de la década de los 70's apareció en los Estados Unidos un nuevo requerimiento de mucha importancia: cumplir con las normas de emisión de cloruro de vinilo (VCM). Muchas de las tendencias durante los últimos años en la mejora de los procesos para PVC pueden ser directa o indirectamente atribuidas a estas regulaciones.

Además en los últimos años se ha llevado a cabo la etapa final de implementación de una serie de cambios (los cuales comenzaron en 1975) en los procesos de elaboración de PVC.

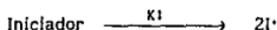
Los desarrollos más importantes han sido: (1) minimización de la incrustación de polímero en las paredes del reactor para reducir la frecuencia de limpieza del reactor; (2) mejora en la eficiencia del agotamiento de monómero para reducir el contenido de este en el polímero y para la reducción en el consumo de servicios; (3) mejora en la uniformidad y la porosidad de las partículas de polímero para minimizar el contenido de cloruro de vinilo y mejorar la calidad de la resina; y (4) el uso de sistemas de transferencia intermitentes integrados para minimizar el escape de cloruro de vinilo de polimerizadores y tanques de suspensión.

En general, la tendencia en los procesos para PVC ha sido hacia reactores cada vez más grandes. Especialmente se han usado varios tamaños de polimerizadores para los procesos de polimerización en suspensión.

2.3- QUIMICA DE POLIMERIZACION

Todo el PVC comercial se produce mediante una polimerización por adición iniciada por radicales libres. El esquema de la reacción general y las cinéticas iniciales son típicas de una reacción de radicales libres en cadena.

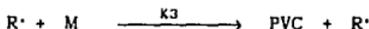
INICIACION



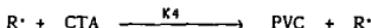
POLIMERIZACION



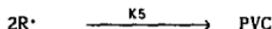
TRANSFERENCIA DE CADENA A MONOMERO



OTRO AGENTE DE TRANSFERENCIA DE CADENA (CTA)



TERMINACION



En general, la rapidez de polimerización es influenciada por el iniciador o iniciadores usados. La polimerización del cloruro de vinilo (VCM) es inhibida por oxígeno, óxido nítrico y otros inhibidores de radicales libres. Las diferentes rapidezces de polimerización en las fases monómero y polímero son el origen de cinéticas complejas. Las reacciones de terminación k_5 se retardan debido a la reducida movilidad de los radicales en la fase polímero. Consecuentemente, la rapidez total se incrementa generalmente con la cantidad de polímero formado (efecto Trommsdorf) como se muestra en la fig. 2.5. Algunas compañías han desarrollado combinaciones de iniciadores para que la rapidez de reacción sea más uniforme durante la polimerización.

El peso molecular del PVC disminuye con el aumento de la temperatura de polimerización, es decir, k_3 se incrementa más rápido que k_2 .

El peso molecular del polímero es casi independiente del tipo de iniciador usado, pero depende un poco de la concentración del mismo. Sin embargo, además de la dependencia de la temperatura, el peso molecular puede ser reducido por un agente de transferencia de cadena (CTA). Un CTA reacciona con las cadenas crecientes de polímero ($R\cdot$) más rápidamente que el monómero ($k_4 \gg k_3$) terminando esa cadena e iniciando otra nueva.

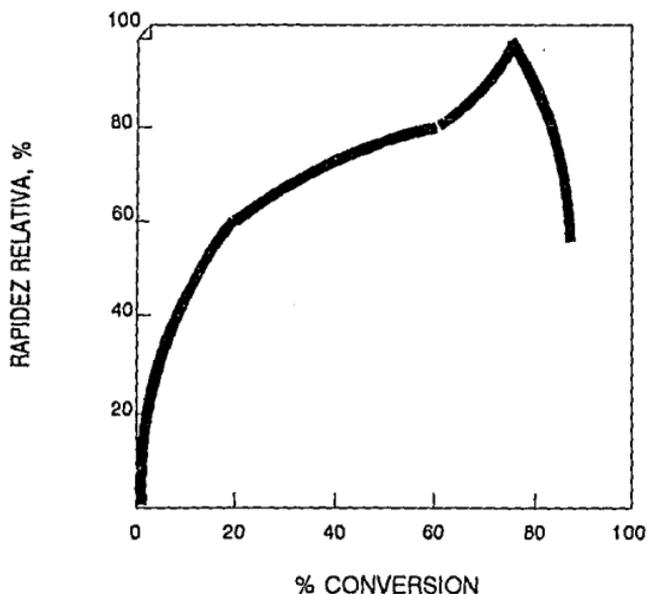


FIG. 2.5. RAPIDEZ DE REACCION VS CONVERSION

2.4- PROCESOS EXISTENTES Y COMERCIALES

El propósito de un proceso de manufactura comercial es tomar una materia prima para convertirla en un producto final de tal manera que se asegure una utilidad para el fabricante. En la producción del PVC la productividad de un proceso comercial se relaciona a la capacidad de eleborar al menor costo posible y a su vez mantener la calidad del producto constante. El balance entre estas dos metas, requiere que el productor este conciente no solo de los mercados actuales sino también de los mercados potenciales a futuro.

En la actualidad los principales procesos comerciales para la elaboración de PVC son cuatro: Proceso de polimerización en suspensión, en masa, en emulsión, en solución y en microsuspensión. La mayoría de estos procesos son intermitentes.

El proceso en suspensión, por ejemplo, es un proceso intermitente. Se han hecho intentos para desarrollar un proceso de suspensión continuo pero hasta el momento han fallado.

Aproximadamente el 75% de la producción mundial de PVC se realiza por medio del proceso de polimerización en suspensión, 12% por el de polimerización en masa, 10% por el de emulsión y el 3% restante por el de microsuspensión y solución.

Las resinas elaboradas por los procesos de suspensión y masa compiten directamente en los mismos segmentos de mercado: tubería y perfiles por extrusión para resinas de peso molecular medio, y soplado e inyección para resinas de bajo peso molecular. El proceso en suspensión ha capturado el mercado mundial debido a la cantidad de productos que pueden ser producidos por este, y por la extensa experiencia técnica desarrollada para este. El proceso en masa produce una resina más limpia e inicialmente (antes de 1974) tenía el potencial de menores costos.

Las resinas producidas por el proceso de suspensión son las más usadas para aplicaciones de extrusión, aunque se dice que presentan pérdidas en propiedades aislantes y claridad. Por otra

parte, cuando se requiere transparencia, alta pureza buena estabilidad térmica y altas porosidad y densidad aparente, las resinas producidas por el proceso en masa son más adecuadas.

Los procesos de emulsión y microsuspensión producen resinas que son usadas en aplicaciones como plastisoles: telas cubiertas, rotomoldeo, etc.

2.4.1- PROCESO DE POLIMERIZACION EN MASA

La polimerización en masa puede verse como una polimerización en suspensión sin agua, de tal manera que el proceso en masa tiene varias características que simplifican la elaboración global de la resina. Ya que no hay agua en el reactor de polimerización y por lo tanto puede ser más pequeño, lo mismo que los sistemas de calentamiento y enfriamiento para el control de temperaturas. En este proceso no se tiene que eliminar agua de la resina y como consecuencia no hay necesidad de contar con equipo para secado y centrifugado. Además no es necesario el pretratamiento o post-tratamiento de agua de proceso.

Ya que los mecanismos que gobiernan los procesos de polimerización en suspensión y masa, y los iniciadores para ambos procesos son del mismo tipo, se obtienen cinéticas idénticas.

La polimerización en masa es iniciada por los radicales libres en la fase líquida de monómero. Puesto que el polímero es solo ligeramente soluble en el medio (10 ppm aproximadamente), el medio inicialmente transparente llega a ser progresivamente opaco, hasta terminar con una apariencia blanca lechosa. A medida que las cadenas de polímero comienzan a crecer, forman partículas primarias de aproximadamente 0.1μ de diámetro. Estas partículas coagulan a su vez para formar glóbulos que continúan creciendo durante la polimerización. La fase de formación de los glóbulos uniformes depende de las condiciones de agitación. Si la agitación es violenta no se forman partículas nuevas ya que la

conversión alcanza el 2% y finaliza el proceso de formación del glóbulo. A medida que la reacción se desarrolla, el monómero líquido es absorbido por glóbulos de PVC, y el medio se vuelve polvo a una conversión de 30% aproximadamente.

Aunque en principio el proceso de polimerización en masa para la producción de polímeros es muy simple, varias compañías como Solvic, Phillips Petroleum, Union Carbide, y Saint-Gobain, han emprendido investigaciones para tratar de resolver los problemas encontrados en la polimerización en masa de VCM. Comparado con otra resinas termoplásticas el PVC es un caso muy especial debido a la importancia de la morfología (forma del glóbulo, porosidad, estado de superficie, fusión de la partícula primaria) y estabilidad térmica en el procesamiento para aplicaciones industriales. Estos requisitos son la raíz de los problemas tecnológicos especiales en la producción industrial de las resinas de PVC. La polimerización en masa comienza en fase líquida y progresa rápidamente a la fase final polvo. De esta manera las técnicas tradicionales de agitación de los reactores deben ser diseñadas especialmente para adecuarse a estas condiciones.

Un proceso industrial fué desarrollado por *Saint Gobain* (Francia) en los 40's. El proceso fué mejorado por los sucesores de la compañía: *Pechiney-Saint Gobain*, *Industrias Rhone-Progll*, *Phone Poulenc* y actualmente por *Atochem*, y ha sido licenciado en varios países. Este proceso es la única técnica industrial de polimerización en masa en la actualidad.

La primera planta desarrollada por *Saint Gobain* (1951) usaba reactores horizontales de bolas rotatorias de 12 m³ y la polimerización se completaba en una sola etapa en el mismo reactor. La necesidad de unir y desunir las tuberías de alimentación principales después de cada operación hacía difícil automatizar este proceso. Fué imposible utilizar un condensador para eliminar el calor y las propiedades de la resina obtenidas fueron mediocres (distribución del tamaño de partícula amplia). En aquel tiempo el proceso tuvo poco éxito y fué licenciado solo dos veces (Japón y Alemania Occidental).

Como ya se mencionó, en la polimerización en masa de VCM se observan dos fases: (1) Formación del glóbulo en la fase líquida y (2) Crecimiento de los glóbulos en una fase esencialmente polvosa.

La primera etapa consiste en la polimerización de una fase líquida de baja viscosidad y puede llevarse a cabo en un reactor convencional. Sin embargo, el crecimiento de los glóbulos en la segunda fase, provoca un cambio de textura en el medio, el cual llega a ser "polvoso" después del 25% de conversión. El tipo de agitador usado está adaptado especialmente para el mezclado de polvos y su velocidad de rotación es baja.

Ya que las condiciones de agitación deben ser diferentes en cada caso, cada fase del proceso debe ser tratada en un reactor por separado. Los dos reactores tienen dos diferentes funciones: las condiciones de proceso en el primer reactor determinan la distribución del tamaño de partícula y tienen un efecto en la morfología; las condiciones de proceso en el segundo reactor determinan el peso molecular y también tienen efecto sobre la morfología de la partícula.

La "prepolimerización" se lleva a cabo en un reactor diseñado para la agitación violenta de la fase líquida. Este reactor vertical está equipado con un agitador tipo turbina de paletas verticales planas y baffles. El tamaño de partícula es extremadamente homogéneo y se vuelve más pequeño a medida que la agitación es más intensa. Cuando se alcanza el 7-8% de conversión todos los glóbulos se han formado y son lo suficientemente cohesivos para permitir la transferencia del contenido total del reactor a otro reactor, donde se finaliza la polimerización.

El segundo reactor puede ser vertical u horizontal, y está especialmente diseñado para agitar la fase en polvo a baja velocidad. La experiencia ha demostrado que no es necesario someter todo el VCM a la prepolimerización. En la práctica solo la mitad del VCM total es cargado al prepolimerizador; el resto es adicionado en el segundo reactor. Puesto que la prepolimerización es más corta que la polimerización final, un

ESTOS
SON
LOS
LIBROS
DE
LA
BIBLIOTECA
DE
LA
SALA

prepolimerizador debe poder alimentar 4 o 5 reactores de polimerización simultáneamente.

La eliminación de calor no es gran problema, ya que la reacción es controlada con condensadores.

El proceso de dos etapas ha evolucionado con el tiempo. Se han usado distintos tipos de reactores para la fase de polimerización.

En un principio fueron horizontales y fijos. Estos estaban provistos con agitadores tipo "jaula" (cagellke) cerca de las paredes del reactor. Los reactores fueron construidos con capacidades cada vez más grandes: 16 m³ con un prepolimerizador de 8 m³; 30 m³ con un prepolimerizador de 16 m³; 50 m³ con un prepolimerizador de 30 m³.

16 compañías construyeron tales plantas de polimerización, pero a pesar de este rápido desarrollo del proceso, se adaptaron reactores verticales para mejorar varios puntos: (1) Vaciar los reactores más rápidamente; (2) limpieza de los reactores más rápida (la operación de limpieza es necesaria para eliminar cualquier residuo de polvo que pudiera causar surpolimerización durante las últimas operaciones, lo que daría resinas de muy baja calidad para aplicaciones flexibles. (3) medición de la temperatura de fase final de la polimerización más fácilmente. El reactor vertical tiene más espacio entre el agitador y las paredes, con lo que se hace más práctica la introducción de un termómetro.

De esta manera, después de una serie de pruebas piloto satisfactorias, los reactores verticales de 50 m³ fueron usados desde 1978. Actualmente el tamaño de los reactores diseñados para el proceso de polimerización en masa es de 60 m³.

Una vez que el medio de reacción ha sido transferido desde el prepolimerizador, su consistencia abarca desde una fase líquida pasando por una fase magma viscosa hasta una fase polvo. Para mantener una mezcla homogénea a lo largo de esta evolución, la polimerización tiene dos sistemas de agitación independientes (Fig.2.6); un agitador helicoidal que atraviesa el reactor desde su parte superior hasta el fondo para mantener el movimiento

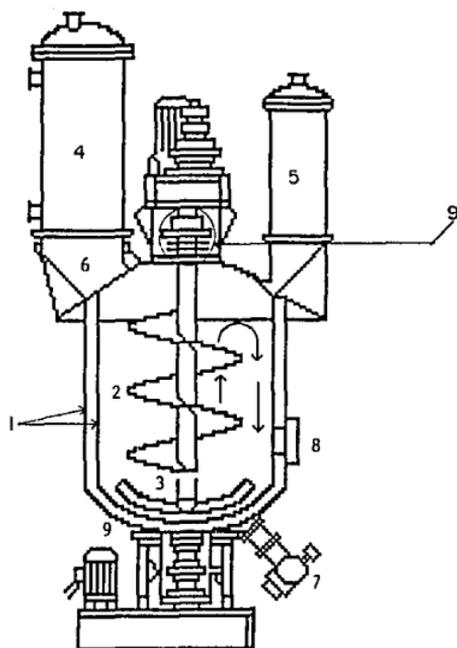


FIG. 2.6. REACTOR DE POLIMERIZACIÓN EN MASA. 1, Coraza del autoclave y chaqueta; 2, agitador tornillo; 3, agitador raspador; 4, condensador de reflujo; 5, filtro de desgasificación; 6, máximo nivel; 7, válvula de descarga; 8, manivela; 9, sello de empaque.

circulatorio en el polvo, y un agitador-raspador en forma de ancla, cuyos brazos siguen las curvas del reactor en el fondo. Este previene la sedimentación de los glóbulos durante la fase líquida y alimenta al agitador-tornillo durante la fase polvo.

A diferencia del sistema de agitación del prepolimerizador, estos dos agitadores giran a baja velocidad. Estos reactores verticales por lo tanto están diseñados para una descarga más rápida, limpieza hidráulica simplificada y un permanente monitoreo de la temperatura del medio de reacción.

Entre los aspectos sobresalientes de operación del reactor está la eliminación de calor.

El calor eliminado durante la polimerización es independiente del proceso de polimerización y debe ser eliminado para mantener una temperatura constante en el medio de reacción. Lo cual es indispensable para obtener el peso molecular y la estabilidad térmica del producto deseados.

A diferencia del proceso de suspensión, el intercambio de calor por convección es pequeño (excepto en el prepolimerizador) debido a la consistencia y al método de agitación.

El monómero presente en cada glóbulo sin embargo está en permanente equilibrio con la fase vapor y de esta manera hierve.

En este proceso no hay membrana coloidal para obstruir el intercambio líquido-vapor o para evitar que el líquido sea reincorporado después de la condensación. Esto facilita la eliminación del calor, principalmente por evaporación en los puntos calientes del reactor (los mismos glóbulos) y por condensación sobre todas las paredes frías disponibles.

Por otra parte, la ausencia de agua evita cualquier inercia térmica en el control de la temperatura de la polimerización en masa. Ya que la reacción se lleva a cabo entre 40-70°C y bajo estas condiciones el monómero está en equilibrio con la fase vapor, la temperatura de polimerización es mantenida constante manteniendo la presión en el reactor constante. Cualquier sobrecalentamiento local causará una destilación parcial del monómero adsorbido hasta que el equilibrio se reestablezca. Para

lograr esto, es necesario que se tenga suficiente monómero para permitir la transferencia de calorías por vaporización y superficie libre para permitir la recondensación del monómero.

El tiempo de polimerización por lo tanto, dependerá de la capacidad de transferencia de calor mediante la destilación del monómero. Los reactores fijos han sido elegidos y equipados con condensadores cuya operación no es afectada por espuma (agua mas surfactantes o coloides) o por la formación de incrustaciones. El monómero condensado es readsorbido inmediatamente por los glóbulos de PVC, debido a que no hay membrana coloidal alrededor de estos. Hay muchas superficies de enfriamiento (paredes del reactor, agitadores y sobre todo los condensadores) que pueden hacer posible reducir de manera significativa el tiempo de polimerización a 3 o 4 horas y usar agua de enfriamiento (25-30°C) en vez de la costosa agua de hielo.

Se ha estimado que aproximadamente el 60% del intercambio de calor en los reactores actuales se lleva a cabo por medio de los condensadores, 30% a través de las paredes y 10% por medio del sistema de agitación enfriado.

Ya que en este proceso la conversión es casi 70%, antes de que el lote es transferido neumáticamente, el monómero no convertido es eliminado por desgasificación directa, agotado en vacío con una pequeña cantidad de agua, y finalmente purgado con nitrógeno.

Calidad. El peso molecular de una resina polimerizada por el proceso en masa es controlado por los mismos factores que el el proceso de suspensión. La temperatura en el segundo reactor determina el peso molecular de la resina. El límite de presión superior en el reactor determina la máxima temperatura de polimerización y por lo tanto la mínima viscosidad inherente. Como en el proceso de suspensión, la máxima temperatura de polimerización es 65°C lo que dará una viscosidad de 0.75 dl/l.

La morfología de la partícula es determinada por la manera en la que las partículas primarias se forman y se aglomeran. En el proceso en masa la morfología es controlada por la temperatura y

la agitación en los reactores y por los efectos de los aditivos en el reactor de la primera etapa.

Los mecanismos de difusión presentes en la resina del proceso en suspensión se aplican para la resina en masa en lo que respecta a la eliminación de monómero de la misma a escala comercial. La resina en masa es agotada de monómero calentándola a 90-100°C y usando alternativamente purgas de nitrógeno y vacío en el segundo reactor.

En el proceso en masa no hay un recipiente separado para el agotamiento y por lo tanto el uso del reactor de la segunda etapa en un proceso que involucra polimerización representa una limitación definitiva. Los problemas de sobrecalentamiento localizado se han resuelto inyectando vapor o agua al segundo reactor durante el proceso de agotamiento. Se pueden usar niveles de agua arriba de 0.5% (sobre polímero) para actuar como medio de transferencia de calor y gas de arrastre para prugar el monómero residual en la resina. El uso de agua y nitrógeno introduce problemas de corrosión en los equipos de etapas posteriores y excesivos gases no condensables en los compresores y en las corrientes de venteo de inertes de los condensadores. Estos procedimientos poracionales harán al sistema de recuperación del proceso en masa mayor y menos eficiente que el de un proceso en suspensión de la misma capacidad anual.

Productividad. La productividad de este proceso es guiada por los mismos factores que para el proceso de suspensión, generación de calor y procesos de transferencia de calor. Por el otro lado, en lo que respecta a la eliminación del calor, este proceso de dos tapas, si tiene diferentes factores que afectarán la productividad debido a las diferentes características de proceso de los reactores.

El calor de polimerización en la primera etapa el cual es extremadamente elevado, es eliminado a través de condensadores de reflujo y agua refrigerada por la chaqueta. La mayor diferencia entre el proceso de suspensión y la primera etapa del proceso en masa es que mientras en el primero no se usan los condensadores de reflujo durante la formación de partícula inicial (período < 5% conversión), en el proceso en masa cerca del 60% de la carga de

calor es eliminada por los condensadores.

El mecanismo de generación de calor en la segunda etapa comprende la conversión de monómero a polímero. La productividad en el segundo reactor depende de que tan rápido el monómero puede ser convertido a polímero. El proceso de eliminación de calor en la segunda etapa es totalmente diferente al del proceso en suspensión. No existe una fase de agua continúa para actuar como medio de transferencia de calor. La mayor preocupación para la eliminación de calor será proveer la capacidad de transferencia de calor adecuada y mantener las superficies de transferencia de calor limpias. La superficie total de transferencia de calor en contacto con el polvo seco es cerca de 90 ft², esta superficie puede proveer solo la mitad de la capacidad de eliminación de calor requerida. Se necesita de condensadores de reflujo para proveer la capacidad adicional. La efectividad del condensador de reflujo para actuar como superficies de transferencia de calor depende de la presión de vapor del monómero. A la presión de rompimiento la presión del monómero comienza a caer y la efectividad del condensador se reduce. Esta reducción en la capacidad total de eliminación de calor puede llevar a la terminación del proceso a niveles de conversión menores que los del proceso en suspensión (65-80%).

2.4.2- PROCESO DE POLIMERIZACION EN SUSPENSION

En el proceso de suspensión se sigue una línea similar al proceso en masa. La polimerización en suspensión requiere que las "gotitas" de VCM de 100 a 150 μ de diámetro promedio estén dispersas en una fase acuosa por medio de agentes de suspensión y de una agitación adecuada. Los agentes de suspensión típicos (frecuentemente llamados coloides protectivos) usados para la elaboración de PVC son polímeros solubles en agua como celulosa modificada o poliacetato de vinilo parcialmente hidrolizado.

En cierto grado, la polimerización en suspensión puede ser considerada como una polimerización en masa en microreactores integrados por gotas de VCM.

La diferencia en la estructura del glóbulo obtenido entre ambos métodos de polimerización es considerable debido a la presencia de una capa protectora de coloide sobre la superficie del glóbulo del proceso de suspensión. Los agentes de suspensión se concentran en la interfase cloruro de vinilo-agua y previenen (o minimizan) la coalescencia de la gota. La naturaleza y cantidad del agente de suspensión son los factores principales en la determinación de las propiedades de la resina, como tamaño de partícula, porosidad y densidad aparente.

Los efectos de la agitación en la polimerización en suspensión del VCM fueron correlacionados hace algunos años con las propiedades de la resina.

Otras variables importantes de la polimerización del VCM en suspensión son, la presencia de impurezas, orden de adición de los materiales de reacción, rapidez y temperatura de adición, así como la rapidez de calentamiento a la temperatura de reacción. La constantes intermitencias en la elaboración de PVC requieren el control de esencialmente todas las variables.

Tecnología de reactor grande

El uso de reactores grandes ha sido uno de los cambios más importantes en los últimos años para el proceso de polimerización en suspensión.

Las plantas de PVC en los 50's y 60's contenían muchos reactores pequeños de operación intermitente agrupados en uno o más módulos. Los tamaños de los reactores variaban de 6 a 40 m³, un módulo típico constaba de 20 reactores de aproximadamente 9m³. La polimerización comenzaba con la adición de agua, agente de suspensión e iniciador, a un reactor abierto en condiciones ambientales. El reactor era cerrado, se evacuaba para eliminar el oxígeno, se adicionaba el VCM, y la mezcla se agitaba y se calentaba hasta alcanzar la temperatura de polimerización. La temperatura se mantenía constante hasta el 85-90% de conversión. El VCM que no reaccionaba era eliminado por evacuación, y el polímero se recuperaba de la suspensión mediante centrifugación y secado. Los reactores se abrían y se secaban manualmente después de cada ciclo. El ciclo total requería 12 horas aproximadamente.

Los procesos que usan reactores grandes fueron desarrollados a fines de los 60's. Estos reactores ofrecen un aumento en la productividad, bajos costos de planta y una mejor uniformidad del producto. Se ha reportado que la compañía Vista Chemicals (antes Conoco) usa reactores de 20 mgal (75 m³), Shinetsu de 35 mgal (130m³), B.F Goodrich de 40 mgal (150 m³) y Huels de hasta 50 mgal (200 m³).

Los datos obtenidos de Hydrocarbon Processing Box Score, muestran que la tecnología que ha licenciado más su proceso de 1977 a 1989 (incluyendo proyectos) es Shinetsu Chemicals Co., sumando una capacidad de 1,530 mton/año; en segundo lugar con 840 mton/año de capacidad instalada en ese período fué Chemische Werke Huels, y el tercer lugar fué para B.F Goodrich, la cual licenció su tecnología para un total de 765 mton/año.

El 75% de las plantas de procesos de suspensión (83% del total) en Estados Unidos en 1987 ya usaban tecnología de reactor grande.

**2.7 PRINCIPALES COMPAÑÍAS LICENCIADORAS
DEL PROCESO DE SUSPENSIÓN DE PVC**

Compañía	Capacidad instalada mton/año
Shinetsu Chemicals	1,530
Huels	840
B.F Goodrich	765

Fuente: Hydrocarbon Processing - Box score 1977-89

Aspectos importantes en el diseño del reactor

El diseño del reactor está regido por los requerimientos de calidad de la resina y productividad del reactor, y las consideraciones de producción de la planta.

Calidad. La calidad de la resina producida en el proceso es una función de las condiciones de proceso y de la calidad de las materias primas usadas en la polimerización. Es esencial comprender la interacción entre las condiciones del proceso y la calidad de las materias primas con la producción de una resina de calidad consistente. Una eficiente aproximación para controlar la calidad del producto se obtiene desarrollando una serie de ecuaciones de control las cuales relacionan los parámetros de entrada de las variables de proceso y calidad de la materias primas con el parámetro de salida de la calidad de la resina.

Los grados comerciales de las resinas de PVC son clasificados por las siguientes especificaciones:

a) **Peso molecular.** Hablando en términos generales, el peso molecular de la resina es controlado por los efectos del agente de transferencia de cadena sobre el crecimiento de la cadena. El peso molecular de los grados comerciales del PVC afectarán tanto a la tecnología de fabricación como a las propiedades de la resina terminada. Las propiedades de uso final requieren que la resina

tenga un rango consistente de peso molecular para un proceso de fabricación determinado. En las reacciones de polimerización comerciales, la limitación de presión del reactor establece la máxima temperatura de polimerización y por lo tanto el mínimo peso molecular que se puede obtener.

b) Morfología de la partícula. La fase de separación entre el PVC y el VCM, y el proceso de agregación del PVC dentro de la gota de monómero se reconocen como muy importantes en el establecimiento de la morfología de la partícula de la resina.

También se ha demostrado experimentalmente que la interacción entre el sistema de agitación y el sistema de suspensión controlan la morfología de la resina.

El sistema de agitación provee la energía mecánica para dispersar el monómero en gotas de cerca de 40 μm de diámetro. Sin el suministro continuo de energía mecánica, la mezcla se separaría en una fase de agua y una fase de polímero hinchado de monómero.

Las etapas de aglomeración son afectadas por la agitación. Se ha encontrado que los factores que afectan el tamaño de partícula son: la velocidad de agitación, volumen del reactor y la viscosidad de la fase acuosa.

La función del sistema de suspensión es controlar las aglomeraciones interpartícula e intrapartícula en los granos de polímero. La aglomeración interpartícula determinará la distribución del tamaño de partícula mientras que la aglomeración intrapartícula controlará la densidad aparente y la porosidad.

c) Densidad aparente.

d) Procesos de difusión. Los procesos de difusión son importantes en la elaboración de resinas de PVC. Generalmente se cree que la eliminación del VCM al final del proceso de polimerización y la absorción de plastificante durante los procesos de fabricación ocurren mediante un mecanismo de difusión.

Estos procesos de difusión son controlados por la morfología de la resina.

Agitación. La fórmula de polimerización determina muchos aspectos de calidad de la resina. Sin embargo, los cambios en la formulación no pueden corregirse siempre debido a deficiencias en el diseño del reactor. La agitación es la variable principal de diseño que afecta la calidad del producto. En la fig. 2.7a se muestra el esquema de un reactor de polimerización de fines de los 60's cuando comenzaba el desarrollo de los reactores grandes. Sus características sobresalientes son, el agitador impulsado desde arriba por medio de una larga flecha, el bafle en forma de trinquete y la eliminación de calor por medio de una chaqueta de enfriamiento.

En la planeación de reactores grandes la primera consideración debe ser si es posible el adecuado intermezclado de los contenidos, es decir, bajo que condiciones pueden lograrse la misma agitación y efecto de mezclado.

Las consideraciones teóricas y la experiencia en el diseño de reactores desde 6 a 40 m³ no presentaron problemas básicos. Sin embargo, se tuvieron problemas de construcción en los sistemas de agitación para reactores grandes. Estos agitadores no podían ser impulsados desde arriba por la flecha usual que entraba por la cubierta del reactor. La flecha de un agitador para un reactor de hasta 200 m³ tendría que ser muy larga, gruesa y de costo elevado.

La solución a este problema se muestra en la fig.2.7b. En este reactor, un impulsor de triple aspa o con paletas de mezclado tipo turbina dentro del reactor y cerca del fondo es impulsado por medio de una flecha corta y relativamente delgada localizada debajo del reactor. Generalmente se instalan baffles dentro del reactor, el reactor de la figura se diseño con dos baffles localizados en la parte superior. Los agitadores pueden ser simples o de velocidad variable y los baffles del reactor pueden ser ajustables externamente.

La calidad del producto también puede ser afectada por el tamaño y la configuración del reactor. La variación de la calidad del producto de etapa a etapa puede reducirse mediante el uso de reactores grandes, ya que es más fácil controlar varios

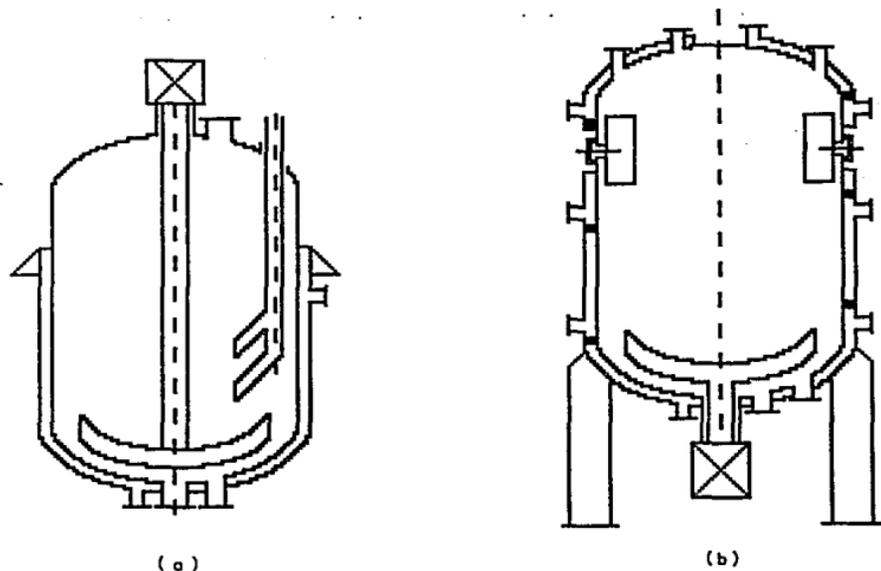


Fig. 2.7. (a) Reactor convencional para PVC. (b) Sistema de agitación de un reactor grande, con agitador manejado desde el fondo y baffles.

reactores grandes que muchos reactores pequeños. Sin embargo es necesario el buen control del proceso ya que pueden producirse muchas más toneladas de resina fuera de grado en un reactor grande por una mala etapa que en uno pequeño.

Productividad. La productividad es maximizada mediante la elección del iniciador y la eliminación de calor del reactor, pero puede ser limitada por las consideraciones de calidad. Generalmente los tiempos de ciclo de reacción ranquean entre 7 y 10 horas.

Para mantener el contenido del reactor en condiciones isotérmicas, las superficies internas de enfriamiento del reactor deben poder eliminar el calor de polimerización tan pronto como es generado. El dimensionamiento de las superficies de enfriamiento así como la temperatura promedio del medio de enfriamiento, afectarán el costo capital de la planta de producción. La situación ideal sería tener una tasa constante de polimerización y por lo tanto una carga constante de calor a las superficies de enfriamiento. La práctica usual muestra una situación no ideal con una tasa no uniforme de polimerización y un pico de calor al final de la polimerización. Estos dos casos son mostrados en la figura 2.5. En ambos casos la misma cantidad de calor se libera; la diferencia en tiempo y en el pico de la carga de calor causa que el sistema no ideal sea un proceso más caro.

En los últimos 15 años, el uso de los llamados sistemas de co-iniciación, los cuales permiten mejor control de la distribución del peso molecular y mayores rapidezces de reacción que dan como resultado mayor producción, ha venido en aumento en la producción de PVC por el proceso de suspensión. La reacción requiere del 70-80% del tiempo de ciclo, y el resto se requiere para la carga, desgasificación, vaciado y limpieza. Evidentemente el potencial más grande para mejorar la productividad está en minimizar el tiempo de polimerización. El tiempo de polimerización está limitado por las capacidades de eliminación de calor del reactor y por la curva de liberación de calor de polimerización (Fig. 2.5). Se pueden escoger diferentes

iniciadores para producir una curva de liberación de calor que asemeje de la mejor manera a las capacidades de eliminación de calor del reactor. Las ventajas de un sistema de liberación de calor de polimerización constante UHGPS, son, tiempo de polimerización menor y costo capital menor para equipo de enfriamiento.

Eliminación de calor. Una de las principales funciones del recipiente del reactor es proveer las superficies para la eliminación del calor. El tamaño del reactor está limitado por la relación volumen/superficie de enfriamiento y el sistema de agitación requerido para mantener la mezcla monómero-agua con el tamaño de gota adecuado. La productividad del reactor dependerá de de la capacidad de transferencia de calor del recipiente. A mayor capacidad de transferencia de calor, mayor cantidad de polímero será producido por unidad de tiempo.

El calor liberado durante la polimerización es comunmente eliminado del reactor circulando agua refrigerada a través de la chaqueta del reactor. También se usan baffles de enfriamiento diseñados especialmente. El coeficiente de transferencia de calor de la chaqueta del lado de la suspensión decrece a medida que la conversión del monómero se acerca a 60%. El descenso depende de la concentración de la suspensión. Puesto que el espesor de la pared de los reactores grandes se acerca a una pulgada, la conductividad térmica de la pared es una consideración importante. Con respecto a esto un reactor de acero al carbon revestido con acero inoxidable tiene ventaja sobre un reactor de acero inoxidable o uno forrado con vidrio.

Algunos productores han desarrollado tecnología de condensador de reflujo para mejorar la capacidad de eliminación de calor del reactor. El VCM vaporizado de la suspensión reaccionante es condensado en un condensador vertical montado externamente al reactor y es regresado a la suspensión reaccionante. Ya que el coeficiente de transferencia de calor de condensación puede ser más alto que el coeficiente de la chaqueta y el area del condensador no está limitada por las dimensiones del reactor, se

puede emplear el agua de enfriamiento de la planta en lugar de agua refrigerada. Por otra parte, como la eliminación de calor de la reacción no depende fuertemente del coeficiente de transferencia de la chaqueta del lado de la suspensión, se usan iniciadores que dan eliminación de calor casi uniforme durante la reacción. Los reactores con condensadores pueden tener productividades de 3×10^5 kg/año/m³ de volumen de reactor o más, mientras que reactores sin condensadores generalmente tienen productividades de 2.4×10^5 kg/año/m³.

Durante los pasados años se han diseñado reactores grandes de acero inoxidable equipados con condensadores de reflujo y múltiples agitadores tipo turbina.

Las consideraciones de producción de la planta también pueden afectar el diseño del reactor. Para minimizar la inversión capital de la planta, el tamaño del reactor y el número de reactores en un módulo deben estar balanceados con el tamaño del sistema de recuperación y otros sistemas de soporte. Los sistemas de soporte se usan más eficientemente cuando se aproximan a un uso continuo sin hacer cuellos de botella a los reactores.

Regulaciones de emisión del VCM

El descubrimiento de la existencia de una relación entre la exposición al VCM y el angiosarcoma del hígado, dió como resultado cambios fundamentales en la industria del PVC. Además de las normas de emisión de aire y de descarga de aguas en general, los productores de PVC deben cumplir también con las normas de exposición al empleo de VCM de OSHA (Occupational Safety and Health Administration) y con las normas de emisión de VCM de EPA (Environmental Protection Agency).

Como resultado al cumplimiento de estas normas se estima que en el periodo 1978-79 se originó una pérdida del 20% de la capacidad de producción de PVC en los Estados Unidos.

En 1974 OSHA publicó en Estados Unidos normas limitando la

exposición al VCM. Los productores implementaron muchos refinamientos a los procesos dirigidos principalmente a la reducción o contenido de VCM en las emisiones.

La norma de la OSHA estableció una exposición al VCM permisible límite de 0.5 ppm y un máximo de 1.0 ppm en un periodo de 8 horas sin el uso de respiradores. Se deben proporcionar monitoreos y entrenamiento para el empleo y exposición, además de vigilancia médica. También se requiere que el productor implemente ingeniería factible y controles administrativos para reducir la exposición a el nivel permisible o a menos de este. Los productores han acatado la la norma de la OSHA modificando la limpieza del equipo y los procedimientos de operación, y eliminando emisiones de VCM o coleccionándolas en colectores de desfogue.

Limpieza del reactor

Una característica de la mayoría de los procesos de polimerización es el desarrollo de ensuciamiento de las paredes internas del recipiente de reacción. Este ensuciamiento reduce el coeficiente de transferencia de calor y reduce la calidad del producto.

Actualmente no ha sido posible eliminar en su totalidad todo el ensuciamiento de las paredes del reactor de suspensión. El entendimiento actual del mecanismo de ensuciamiento es que este es debido a una inestabilidad en el proceso de formación y polimerización de las gotas monómero, debida a fenómenos de superficie de la gota y en las paredes del reactor, operaciones de agitación y enfriamiento, y a la polimerización en fase acuosa. La deformación de la gota de monómero contra la pared del reactor genera una adhesión de la gota sobre la superficie. La adición subsecuente de monómero e iniciador causa el desarrollo del ensuciamiento.

Anteriormente los reactores de PVC se limpiaban generalmente a mano y usando herramientas de raspado. Además la limpieza del reactor se requería después de unos pocos ciclos, en algunos

casos después de cada ciclo.

Durante los años pasados varias compañías han cambiado a limpieza con agua presurizada (hydroblasting). Con el uso de reactores grandes, se han desarrollado tratamientos químicos de las partes internas del reactor los cuales reducen y previenen la formación de incrustaciones y tienen la gran ventaja de poder llevarse a cabo con el reactor cerrado, con lo que se reducen las emisiones contaminantes, ya que el reactor no tiene que abrirse después de cada lote. Estos lavados o rociados para limpieza de pared también pudieron incrementar la productividad, reduciendo la limpieza manual (ahorro de tiempo), y mejorar la calidad, produciendo menor cantidad de ojos de pescado o gels. Estos métodos son más económicos y aseguran una operación más confiable y segura.

En 1975, la EPA declaró que el VCM era un peligroso contaminante del aire y publicó una emisión estándar en 1976, limitando la concentración de VCM en la suspensión de resina, en las emisiones de reactor abierto y en otras emisiones de VCM de la planta. Por ello, los productores comenzaron a desarrollar procesos de agotamiento para reducir las emisiones de VCM y las pérdidas por escape. La rápida eliminación de VCM por agotamiento con vapor requería que la resina fuera altamente porosa; por lo tanto, las resinas densas no porosas, previamente populares para aplicaciones rígidas han sido reemplazadas por las porosas, las cuales son agotadas más fácilmente.

La norma de la EPA limita el contenido promedio de VCM en la resina agotada a 400 ppm y las pérdidas de reactor abierto a 20 lb por cada millón de lb producidas de resina. También se controlan otras pérdidas de abertura de equipo; las emisiones de VCM de corriente arriba de la etapa de agotamiento están limitadas a una concentración de 10 ppm; la norma también requiere que no haya descargas con dispositivos de desfogue de equipos en servicio de VCM, con excepción de un desfogue de emergencia.

Se han instalado equipo y procedimientos de agotamiento de VCM

para controlar el contenido de VCM en la resina, se han usado procedimientos de purga y se han hecho cambios para cumplir con los límites de pérdida de reactor abierto. El contenido de VCM en la corrientes de agua es controlado por agotamiento con vapor. Para el control de las emisiones de desfogue se usan incineradores, sistemas de adsorción con carbón o de adsorción con solvente.

Agotamiento

En un proceso de suspensión común, la polimerización es finalizada a una conversión entre 80 y 90%. La mayoría del monómero no convertido es recuperado por desgasificación, con lo que la suspensión de PVC desgasificada contiene de 10,000 a 30,000 ppm de VCM (basado en peso de resina). El VCM residual en la suspensión es recuperado continuamente con vapor en una columna. Este es el método más común. El agotamiento se conduce en forma intermitente en un recipiente de agotamiento o continuamente en una columna de agotamiento. La operación intermitente se conduce a 50-95°C y 0.13-0.8 atm por 15-90 min. Factores como uniformidad y porosidad de la partícula de PVC, y el VCM residual permitido en la suspensión de PVC agotada dictan las condiciones de agotamiento y el tiempo del mismo.

Partiendo de una resina con una morfología de partícula fija, en todos los casos, la calidad de la resina y el agotamiento de la misma (concentración final de VCM) dependen de una combinación de tiempo, temperatura y gas de purga (agua en nitrógeno) para eliminar el VCM de la resina. El tiempo de residencia a altas temperaturas es muy crítico ya que si es largo, la resina comenzará a deshidroclorarse y si es corto la resina contendrá altos niveles de monómero.

La operación continua se lleva a cabo a 90-105°C, en ella, la suspensión a 50°C se pasa por un intercambiador de calor el cual incrementa la temperatura de esta a 75°C. La suspensión puede entrar a la columna en diferentes puntos; para el más alto, el tiempo de residencia será mayor. La suspensión desciende a través de la columna, fluyendo sobre una serie de platos cuya

función es la de incrementar la superficie de contacto entre el vapor ascendente y la suspensión descendente. El perfil de temperatura de la suspensión se incrementa de 75-90°C en la parte superior a 95-110°C en el fondo de la columna. El tiempo de residencia puede variar de 3 a 8 minutos. La suspensión abandona la columna con un contenido residual de monómero de 200 a 20 ppm.

La selección del proceso para agotamiento del VCM residual en la suspensión de resina depende de las características de la resina, requisitos de calidad y de la concentración final de VCM residual requerida. Las especificaciones de estabilidad al calor limitan la historia calorífica de la resina y pueden limitar el número de opciones que pueden ser consideradas.

Algunos procesadores han desarrollado nuevas fórmulas y aditivos para hacer resinas más fáciles de agotar y prevenir la degradación de la resina.

El proceso continuo puede tener ventajas sobre el intermitente, al proveer en forma más consistente bajo VCM residual.

Ambos procesos de agotamiento, intermitente y continuo son conducidos de tal manera que minimizan la exposición de la suspensión a altas temperaturas. En un proceso continuo esto puede hacerse por intercambiadores de calor en la sección de alimentación de la suspensión.

Se han propuesto, y quizá esten en uso otros esquemas que utilizan agotamiento de la suspensión o de la pasta centrifugada con gas inerte.

Secado. Para el secado del producto se tienen varias opciones como el secador de lecho fluidizado de dos etapas, el rotatorio, y el de lecho fluidizado flash. El tipo de secador seleccionado depende del tamaño del secador, de las propiedades del producto, requisitos de calidad, disponibilidad de combustible y costos.

El secador de lecho fluidizado de dos etapas ayuda a reducir el VCM residual en la resina. Normalmente hay poca (si es que la hay) degradación en la estabilidad al calor de una resina a través

de un secador de lecho fluidizado aunque el tiempo de residencia es de 60-120 min. Este largo tiempo de residencia asegura que la concentración de VCM residual en el PVC sea menor de 1 ppm.

2.4.3- PROCESO DE POLIMERIZACION EN EMULSION

En el proceso de emulsión, la polimerización de monómero es obtenida a partir de una dispersión relativamente estable en agua y el producto resultante es una suspensión constante o latex, de partículas de polímero muy finas en el líquido.

Este proceso es similar al de suspensión excepto por el uso de grandes cantidades de emulsificante, generalmente por parejas (uno soluble en el monómero y el otro en agua). Tales sistemas previenen en forma efectiva la coalescencia de las partículas de polímero lo que da como resultado resinas con un tamaño de partícula muy pequeño. Los sistemas de iniciación son diferentes de los descritos para el proceso de suspensión el cual emplea iniciadores de tipo lipofílico, mientras que la polimerización en emulsión emplea iniciadores de tipo hidrófilico, típicamente sistemas redox que emplean persulfatos. Tales diferencias dan como resultado diferentes formas y tamaños de partícula. La resina formada en una polimerización en emulsión tiene un diámetro aproximado de 0.1 a 1 μm , aunque la aglomeración de partículas durante el secado puede llevarla de 20 a 50 μm . La estructura de la partícula de los procesos en masa y suspensión es determinada por un proceso de agregación que genera partículas con un tamaño medio de 50 μm . Los métodos de secado también son diseñados para mantener un tamaño de partícula pequeño; frecuentemente se usan secadores por aspersión. Como nunca se logra la completa eliminación de los emulsificantes, no pueden producirse artículos de alta claridad como película para empaque, o resinas con muy baja absorción de agua como las requeridas para aislamiento de cables. El precio generalmente mayor de las resinas producidas en emulsión comparado con las producidas en suspensión, es sin embargo, aceptado por los consumidores que necesitan compuestos en forma líquida, como las dispersiones

fluidas de PVC en plastificantes llamados plastisoles.

La polimerización en emulsión fué el primer método desarrollado industrialmente y el único usado por el Reino Unido para producir PVC, hasta 1944, las patentes británicas sobre la polimerización en emulsión del PVC, aparecen. a partir de 1933 y están basadas en las aplicaciones obtenidas por Alemania en años anteriores.

Existe mucha información en lo referente a la polimerización en emulsión la cual ha sido publicada principalmente en patentes, sin detallar las especificaciones y procedimientos usados actualmente por los productores. De este modo solo aparecen trabajos que señalan los efectos de varios iniciadores y activadores que actúan sobre la velocidad de polimerización. Muy pocos datos precisos han sido mostrados acerca de los sistemas de iniciación usados actualmente.

Lo que es un hecho es que la selección del sistema de iniciación tiene un profundo efecto sobre la velocidad de polimerización y los tiempos de ciclo, y con esto sobre la salida de productos para un tamaño de reactor dado. Simultaneamente, las condiciones de agitación, agentes emulsificantes y otros ingredientes, pueden tener un efecto muy marcado en las partículas del polímero y en la estabilidad del latex obtenido.

La proporción empleada de monómero en el agua está limitada por consideraciones de transferencia de calor, ya que entre más grande sea esta relación mayor será la temperatura involucrada en la polimerización y más grande la cantidad e calor que deba extraerse del sistema de reacción a través de las paredes del reactor, para mantener una temperatura específica de reacción. Otra restricción sobre la cantidad del monómero empleado está en la necesidad de producir un polímero de latex acuoso estable, el cual impone un límite más alto sobre el polímero y de este modo sobre la concentración del monómero. Este máximo parece estar aproximadamente al 95%, en la fase acuosa.

Existen dos tipos de procesos comerciales para polimerización en emulsión de VCM, el proceso intermitente y el continuo.

2.4.4- PROCESO DE POLIMERIZACION EN SOLUCION

En el proceso de polimerización en solución los monómeros primero son disueltos en un solvente orgánico (como n-butano o ciclohexano) en un autoclave. La polimerización comienza después de que el peróxido iniciador es adicionado y la solución es agitada y calentada a 40°C aproximadamente; el polímero precipita a medida que la polimerización procede.

La polimerización en solución es usada exclusivamente para la producción de copolímeros especiales de cloruro de vinilo con acetato de vinilo. Estos copolímeros son muy puros y uniformes.

Las tecnologías más importantes para la producción de PVC se listan en la siguiente tabla.

Tabla 2.8 Tecnologías más importantes para PVC

PROCESO	SUSPENSION	MASA	EMULSION
TECNOLOGIA	SHINETSU	ATOCHEM	HUELS
	B. F. GOODRICH		HOECHST
	HUELS		TENNECO
	HOECHST		
	CONOCO		
	MITSUI TOATSU		
	DOW CHEMICAL		
	AIR PRODUCTS		
	WACKER		

Fuente: Hydrocarbon Processing - 1981-1989

2.5- DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS COMPETITIVOS

2.5.1- TECNOLOGÍA ATOCHEM - PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN MASA

En la figura 2.8 se muestra el diagrama del proceso de polimerización en masa Atochem.

La prepolimerización se lleva a cabo en fase líquida y lleva a una suspensión de los glóbulos de PVC en un exceso de monómero. Esto se hace en un reactor vertical de acero inoxidable equipado con una turbina de paletas planas y baffles para minimizar el vórtice que se puede formar en este medio líquido de baja viscosidad.

La rapidez de rotación del agitador la cual es casi la misma que en el proceso de suspensión, puede variar de 50 a 250 rpm.

Ya que la velocidad de agitación es uno de los parámetros importantes que determinan el tamaño del glóbulo, se usa por lo general un mecanismo impulsor con una caja hidráulica de engranes.

El prepolimerizador se carga con una mezcla de monómero fresco y reciclado; posteriormente se adicionan los iniciadores, en este caso peróxido de acetilciclohexilsulfonilo (ACSP)⁹ y peróxidocarbonato de dietilo (DEPC)⁹ y los aditivos necesarios para la polimerización; se elimina el oxígeno, y la mezcla se agita y se calienta rápidamente a la temperatura o presión deseada la cual se mantiene estable. Cuando la tasa de conversión medida por el contador térmico alcanza el valor fijado, que puede variar de 7 a 10%, el contenido del prepolimerizador es transferido bajo presión y después por gravedad dentro de uno de los reactores de polimerización y el prepolimerizador es enjuagado con un poco de monómero. De esta forma, el prepolimerizador está listo para otro ciclo de prepolimerización sin tener que ser abierto.

9. Dato usado en el diseño de SRI basado en una patente asignada a Rhone-Poulenc (Hoy Atochem), del cual deriva la información presentada en la tabla 2.9.

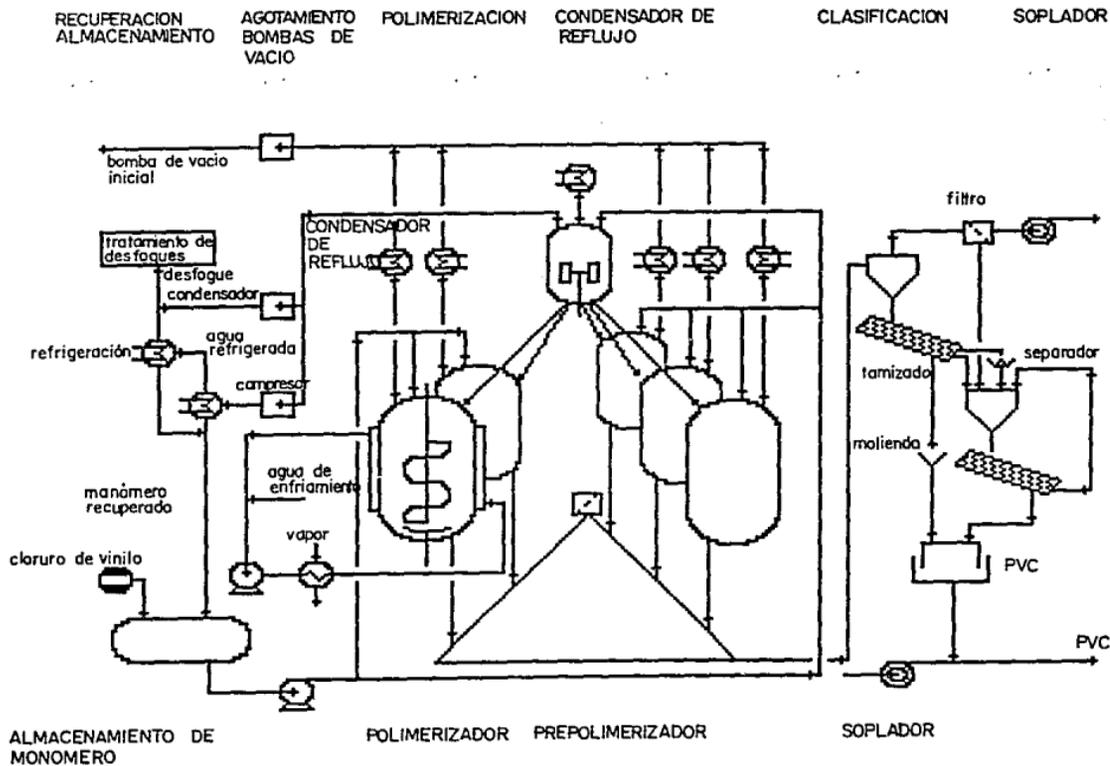


Fig. 2.8. Proceso de polimerización en masa **ATOACHEM** para **PVC**.

Un ciclo completo de prepolimerización dura menos de 1.5 horas. La tasa de conversión que es fija para cada tipo de polimerización debe ser mantenida dentro de ciertos límites (5 a 12%); por debajo del 5% los glóbulos no son lo suficiente firmes, y se tiene el riesgo de deshacerse en pedazos durante la transferencia; arriba del 12% de conversión el medio llega a ser viscoso y el sistema de agitación por turbina ya no puede homogeneizar en forma efectiva.

Si el reactor de polimerización no está listo cuando se alcanza la tasa de conversión deseada, el prepolimerizador es enfriado automáticamente para detener la reacción y se mantiene bajo agitación, lo que hace posible guardar su carga por un tiempo. Entre dos operaciones el reactor de prepolimerización se enjuaga con monómero, se deja cerrado y se mantiene en una atmósfera de VCM.

Después de que se crea un vacío en el reactor de polimerización, este es parcialmente llenado con monómero y con los iniciadores adicionales en este caso con DEPC⁹. Después el contenido del prepolimerizador se transfiere al reactor de polimerización. Cualquiera cantidad de oxígeno que quizá se dejó en el reactor, se elimina por vaporización de una pequeña fracción de monómero, y luego el medio es calentado rápidamente a la temperatura deseada o elevándolo a la presión deseada, por calentamiento de la chaqueta exterior.

El reactor vertical tiene un dispositivo de agitación que consiste de un tornillo cuyo diámetro es aproximadamente la mitad del diámetro del reactor, y además tiene un raspador situado en el fondo, ambos giran a baja velocidad (Fig.2.6). El calor liberado por la reacción es medido y comparado con la suma total del calor que teóricamente debería liberarse para la tasa de conversión deseada. Esta tasa de conversión puede variar de acuerdo al tipo de resina que se hace, desde 70 a 85%; en este caso es de 70%⁹.

Esta fase tiene una duración de 3 a 4 horas, dependiendo de la calidad que es producida. La reacción es detenida por desgasificación del monómero que no reaccionó, el cual es

condensado y reciclado para ser usado de nuevo en el suministro diario.

El monómero residual es desgasificado directamente en el reactor de polimerización, lo cual elimina la necesidad de un sistema de desgasificación o una columna de agotamiento.

Se distinguen tres fases durante la desgasificación: (1) desgasificación directa hasta que se logra el equilibrio entre la presión del reactor y la presión del condensador de recuperación; (2) desgasificación del compresor, la cual continúa la desgasificación del polvo hasta que alcanza un vacío elevado en el reactor y finalmente (3) se rompe el vacío con nitrógeno o vapor de agua, y después se vuelve a crear.

Durante estas tres fases el polvo se mantiene caliente y la temperatura se registra y se monitorea. De acuerdo a las características de las resinas que se producen, los ciclos de desgasificación pueden durar de 1.5 a 3 horas

De esta manera, debido a la limpieza tan eficiente de los reactores para evitar la formación de glóbulos difíciles de desgasificar y gracias a las prácticas condiciones de desgasificación, se pueden obtener resinas con muy bajo contenido de VCM, que satisfacen los requisitos más estrictos.

El polímero que se produce (polvo seco) se remueve bajo agitación y es transferido por un transportador neumático al sistema de cribado. Aquí el producto es clasificado en dos: las partículas de tamaño normal grado A se envían a los recipientes de almacenamiento para resinas de alta calidad; y las partículas de tamaño demasiado grande (generalmente menos del 3% del total) las cuales primero se pulverizan, después se criban y se envían a los recipientes de alta calidad si son para aplicaciones rígidas, o a los recipientes de almacenamiento grado B si son para aplicaciones flexibles.

Todos los residuos de polvo se deben eliminar del reactor una vez que se ha vaciado a fin de evitar la superpolimerización, la cual crea ojos de pescado que son difíciles de desgasificar completamente e inconvenientes para ciertas aplicaciones.

Se insertan instrumentos de lavado hidráulico de alta presión

dentro del reactor vertical a través de dos aberturas en el domo diametralmente opuestas. Estos están provistos de surtidores de rocío rotatorios que pueden ser bajados al fondo del reactor después de cada reacción. El agua de lavado se filtra y se recicla. El proceso de lavado dura 15 minutos aproximadamente y es seguido por una operación de secado de 15 minutos.

2.5.2- TECNOLOGIA SHINETSU - PROCESO DE POLIMERIZACION EN SUSPENSION

El proceso de suspensión puede ser dividido en tres secciones; polimerización, agotamiento del monómero y secado de la resina. El diagrama de flujo para un proceso de PVC típico se muestra en la figura 2.9.

El proceso comienza al cargar agua de proceso, VCM fresco y reciclado, y agente de suspensión en este caso hidroxipropilmetilcelulosa¹⁰ (HPMC), a un reactor al aire libre. Las cantidades de carga deben ser controladas con exactitud para evitar cambios en el tamaño de partícula de la resina y otros parámetros de calidad. La carga es controlada por mediciones de flujo, mediciones de pérdida de peso o ambas. Normalmente se usan relaciones agua/monómero de 1.1 a 2.0 dependiendo de la calidad local del agua y de la tecnología de polimerización usada.

El(los) iniciador(es) soluble(es) en el monómero es adicionado para comenzar la reacción. Los iniciadores usados en los procesos de PVC son generalmente perésteres, peroxidicarbonatos, peróxidos o compuestos azo, en este caso se emplea peroxidicarbonato de diisopropilo¹⁰ (DIIPC). Los iniciadores son seleccionados para tener rapidezces de descomposición que produzcan rapidezces de polimerización proporcionales a las capacidades de eliminación de calor del reactor. El calor de reacción es eliminado por medio de una chaqueta de agua instalada alrededor del reactor. Inicialmente, se circula agua caliente por la chaqueta para ayudar a que el contenido del reactor alcance la temperatura de polimerización deseada. Después se usa agua de enfriamiento para controlar la temperatura del reactor.

A medida que la reacción se lleva a cabo, se forma una suspensión estable de VCM en agua como resultado de la agitación del agua, el VCM y el agente de suspensión. Se cree que el tamaño de la partícula del producto y su distribución se establecen al comienzo de la reacción.

10. Dato usado en el diseño de SRI basado en una patente asignada a Shinetsu Chemical Co., del cual deriva la información presentada en la tabla 2.9.

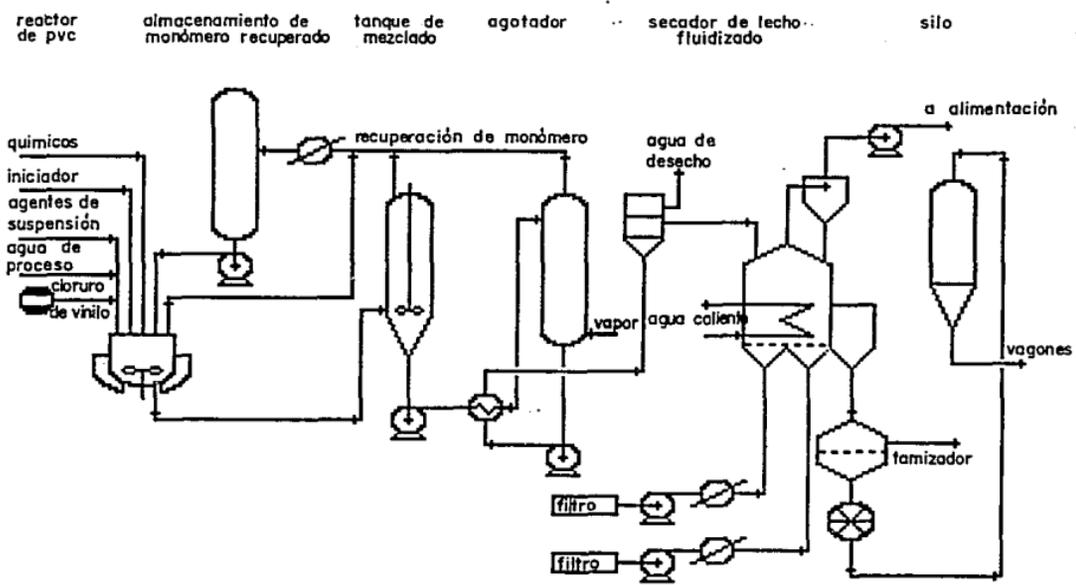


Fig. 2.9 Proceso típico de polimerización en **SUSPENSION PARA PVC**.

A una conversión cercana al 70%, la presión de reacción (y rapidez de reacción) comienza a disminuir debido a que el monómero es absorbido por las partículas de PVC (Fig.2.5). Regularmente la reacción es terminada a una conversión específica medida como una caída específica de la presión de operación del reactor o a una presión final del reactor. La conversión final de monómero a polímero es de 70-95%, dependiendo de los requisitos de calidad del producto.

En este caso la conversión final es de 89%¹⁰ y el tiempo de reacción es de 6 hrs.

El monómero que no reaccionó es recuperado del producto por despresurización del reactor a un sistema de recuperación.

El reactor es lavado con agua antes de ser recargado para eliminar la resina residual, la cual, si se dejara en el reactor degradaría la calidad de la resina producida en la siguiente etapa. Se puede usar agua presurizada para eliminar las incrustaciones. Las superficies del reactor también pueden ser limpiadas o rociadas con agentes químicos que ayudan a prevenir las incrustaciones de polímero en las partes internas del reactor.

Los estándares de la EPA especifican que el contenido residual de monómero de la resina sea reducido a 400 ppm como máximo (basado en sólidos) mediante una recuperación adicional del monómero en un proceso de agotamiento. Ahí la suspensión que contiene 14000 ppm es calentada y agotada por contacto con vapor en una torre de platos. El proceso de agotamiento debe ser diseñado para minimizar la exposición de la resina al calor para evitar problemas de estabilidad al calor (degradación de la resina) en el equipo de procesamiento del consumidor.

En la sección de secado, la suspensión de polímero es centrifugada para producir una pasta con un contenido de agua de 18-25% en peso. El rango se debe a la variación en el volumen de poro intrapartícula de la resina. Regularmente se emplea un secador de lecho fluidizado de dos etapas para secar la resina

hasta un contenido de agua menor de 0.3% en peso.

La resina producto generalmente se transporta en carros tolva, pero algunas veces es transportado en bultos por camiones o carros de riel o empacados en bolsas o cajas. Los carros de riel están recubiertos con epoxies para prevenir la contaminación de la resina con moho. Por esta razón todas las partes del proceso que están en contacto con la resina son de acero inoxidable, aluminio o acero al carbón recubierto con epoxies. Algunos procesos usan reactores forrados con vidrio.

2.5.3- TECNOLOGIA HUELS - PROCESOS INTERMITENTE Y CONTINUO DE POLIMERIZACION EN EMULSION

La descripción de los procesos está basada en patentes de Hueels y de estas derivan los datos económicos de la tabla 2.9.

Proceso Intermitente.

El cloruro de vinilo es polimerizado en polimerizadores intermitentes con laurato de sodio como emulsificante. La reacción es iniciada con persulfato de potasio y un sistema redox de peróxido de hidrógeno y ácido ascórbico. Se usa también un componente activante como nitrato cúprico con un agente acomplejante pirofosfato de sodio. La polimerización continúa por 6 hrs, hasta una conversión de 94%. La dispersión de PVC es desgasificada y la mayoría del VCM va a un retenedor de gas desde el cual el monómero es recuperado continuamente. Después la dispersión de PVC es enviada a un tanque de compensación desde el cual es transferido intermitentemente a un agotador para eliminar casi todo el VCM que no reaccionó. La dispersión de PVC agotada (48% de sólidos) es finalmente secada por aspersión. Los polimerizadores son cubiertos con solución supresora de incrustaciones y son lavados hidráulicamente con agua después de cada ciclo.

Proceso Continuo.

La emulsión de cloruro de vinilo es polimerizada en polimerizadores operados continuamente. Los emulsificantes son sulfato de sodio-laurilo, lauriloxiethylsulfato de sodio y sulfonato de sodio-tetradecilo. La polimerización es iniciada con persulfato de potasio, y la dispersión de PVC a una conversión del 93% es descargada continuamente del polimerizador a un tanque de compensación. La mayoría del VCM que no reaccionó es desgasificado del tanque de compensación a un mantenedor de gas desde el cual el monómero es continuamente recuperado. La dispersión de PVC es sometida a agotamiento en forma intermitente y luego es secada por rocío. La alimentación al secado por rocío es de 49% de sólidos. Los polimerizadores son limpiados periódicamente con un sistema de limpieza hidráulico con agua.

2.6- ANALISIS TECNICO - ECONOMICO

En la tabla 2.9 se muestran un sumario de aspectos económicos de los procesos de polimerización en suspensión, en masa (para plantas de 90 M ton de capacidad), en emulsión continuo y de emulsión intermitente (para plantas de 50 M ton de capacidad).

El proceso en masa cuesta 5% más en capital fijo total que el proceso de suspensión. Sin embargo el primero no requiere instalaciones ni servicios para eliminar agua de proceso y secar el producto como el proceso de suspensión, aunque sus caros polimerizadores opacan tales ventajas.

Inicialmente el proceso en masa produce una resina más limpia e inicialmente tenía el potencial para una manufactura con menores costos de producción comparados con el proceso de suspensión, pero la necesidad de producir resina con menor contenido de cloruro de vinilo ha forzado a modificar el proceso y han disminuido las diferencias económicas de producción entre ambos procesos.

Algunos estudios han demostrado que la producción en plantas de polimerización en masa de dos etapas la tasa de producción es mayor que en las plantas típicas de polimerización en suspensión de tamaño comparable (con un tamaño y número de reactores comparable). Sin embargo la polimerización en suspensión ofrece mayor flexibilidad.

Como se puede apreciar en la tabla 2.9, la diferencia entre los costos de producción de los procesos más importantes, suspensión y masa, no es muy significativa, con lo que la selección entre uno u otro proceso depende en parte de las características específicas del producto deseado.

En general, la ventaja de un proceso en masa intermitente es el bajo nivel de impurezas obtenido, mientras que el difícil control de la temperatura es su desventaja más notable, debido a que las conductividades del monómero y polímero son bajas, y la viscosidad

TABLA 2.9 SUMARIO DE ASPECTOS ECONOMICOS DE LOS PROCESOS DE POLIMERIZACION EN SUSPENSION, EN MASA, Y EMULSION CONTINUO E INTERMITENTE

COSTOS DE MATERIAS PRIMAS Y SERVICIOS, CENTAVOS DE DOLAR/KG

	COSTO UNITARIO	CONSUMO /TON				C/KG			
		SUSPENSION	MASA	EMULSION INTERMITENTE	EMULSION CONTINUO	SUSPENSION	MASA	EMULSION INTERMIT.	EMULSION CONTINUO
MATERIAS PRIMAS									
Cloruro de vinilo	46.3 c/kg	1.01ton	1.01ton	1.01ton	1.01ton	46.76	46.76	46.76	46.76
Iniciador(es)						0.46	0.46	0.04	0.07
Otros quimicos						0.93	-	1.60	4.38
Costo total de materias primas						48.15	47.22	48.40	51.21
SERVICIOS									
Agua de enfriamiento	1.4 c/m ³	183 m ³	183 m ³	161 m ³	133 m ³	0.29	0.08	0.23	0.19
Vapor	9.15 \$/tgn	2.0 ton	0.5 ton	1.5 tgn	1.2 tgn	1.86	0.14	1.37	1.08
Agua de proceso	17.7 c/m ³	2.6 m ³	1.1 m ³	1.1 m ³	1.1 m ³	0.05	-	0.02	0.02
Electricidad	3.4 c/kWh	309 kWh	20 kWh	278 kWh	265 kWh	1.05	0.71	0.94	0.90
Gas inerte	1.72 c/Nm ³	21 Nm ³	-	24 Nm ³	24 Nm ³	0.04	0.01	0.04	0.04
Gas natural	0.91 c/t-cal	-	-	1.111 T-cal	1.111 T-cal	-	-	1.04	1.04
Total						3.26	0.94	3.64	3.27

INVERSION, MILLONES DE DOLARES

	SUSPENSION	MASA	EMULSION INTERMIT.	EMULSION CONTINUO
Límites de batería	36.6	60.7	34.7	33.3
Equipo auxiliar	25.3	22.4	18.5	16.0
Capital fijo total	61.9	83.1	53.2	49.3

COSTOS DE PRODUCCION, CENTAVOS DE DOLAR/KG

Materias primas	48.15	47.22	48.40	51.21
Servicios	3.26	0.94	3.64	3.27
Costos variables	51.41	48.16	52.04	54.48
Otros costos ^a	24.48	25.94	34.41	33.14
Costo de producción	75.89	74.10	86.45	87.62

^a Costos de mantenimiento, mano de obra, laboratorio, impuestos, seguro, depreciación, gastos generales, administrativos y de ventas, ret., 10%.

en aumento limita la transferencia de calor por convección forzada.

Un proceso en suspensión se caracteriza principalmente por operar a baja viscosidad, por una separación del polímero simple y por un relativamente fácil control de la temperatura. Entre sus desventajas principales podemos citar su alta sensibilidad a la velocidad de agitación, el difícil control del tamaño de partícula, la posible contaminación por el agente de suspensión, y la necesidad de secado, lavado y compactación.

Un estudio realizado por SRI en 1982, comparó tres procesos de polimerización en suspensión para la elaboración de 200 Mton/año, los cuales usaban reactores de 20, 35, y 45 mgal, y los resultados obtenidos demostraron que los tres procesos eran competitivos económicamente. Las diferencias en inversión entre los tres, eran menores del 3%, mientras que las diferencias en costos de producción eran de menos del 2% (el proceso que usaba el reactor de 35 mgal fué el que presentó menores los costos de capital y producción menores).

2.7- DISCUSION

La tecnología para PVC se ha desenvuelto rápidamente desde mediados de los 70's. Un indicativo de la naturaleza dinámica de estos cambios fué dado por el número de mejoras de tecnología anunciadas, expansiones de plantas y acuerdos de licencias. Se espera como a principios de la década de los 80's que a medida que las plantas de producción de PVC que utilizan muchos reactores pequeños se vuelvan obsoletas y con necesidad de reemplazo, sean reemplazadas por un pequeño número de modernos reactores grandes.

En los últimos años se han venido desarrollando varios aspectos importantes de la tecnología para PVC. Se ha tratado de establecer un rango óptimo en el cual se obtengan los beneficios de un reactor grande y se eviten los problemas operacionales.

Se han mejorado los sistemas de suspensión e iniciación para lograr resultados óptimos en los reactores grandes, lo cual ha permitido que se fabriquen mayor número de grados. Estos desarrollos en el área de cinética de polimerización y química coloidal y de superficie están llevando a un mejor entendimiento de la morfología interna y la formación del ensuciamiento de las paredes en la escala de producción en reactores. Los desarrollos a futuro en la producción del PVC continuarán estas tendencias y deben dar como resultado procesos donde las propiedades de partícula de la resina sean controladas en un alto grado.

También se han tratado de mejorar los sistemas de limpieza de pared, los procedimientos de confinamiento de VCM y la eficiencia de agotamiento del VCM. Avances posteriores en el área de prevención del ensuciamiento de pared harán a los procesos de polimerización continuos una posibilidad técnica. El procedimiento de polimerización en masa puede ser el primero donde se practique esto debido al rápido desarrollo en el uso de aditivos como modificadores de morfología de partícula y el entendimiento de la interacción entre la aglomeración de la partícula y la agitación.

La evolución a reactores aún más grandes encontrará impedimentos logísticos y mecánicos.

Con los procesos mejorados vendrán productos cada vez más consistentes y de mayor calidad.

Actualmente se han desarrollado nuevos aditivos y procesos de formulación, los cuales han demostrado un mejor desempeño a menor costo.

A medida que las condiciones del mercado sean más demandantes, se continuará con el desarrollo de resinas de PVC diseñadas específicamente para ciertos usos finales como el PVC clorado y otros compuestos para mercados de extrusión y moldeado.

También se seguirán desarrollando nuevos polímeros de vinilo, copolímeros y aleaciones. Con tecnología dinámica, optimización de los procesos y productos mejorados, el PVC debe mantener su posición como termoplástico líder.

CAPITULO III
POLIESTIRENO

3.1 - DESCRIPCION

El poliestireno es uno de los polímeros termoplásticos producidos comercialmente más antiguos, remontándose a los años 30's. Las versiones modificadas con hule (HIPS) para cubrir las necesidades de un material más duro se desarrollaron a inicios de los años 50's y las patentes de invención del poliestireno expansible (EPS) datan de 1950.

El PS se usa en muchas aplicaciones debido a su costo relativamente más bajo y más fácil procesabilidad.

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

El PS es una resina clara, transparente, con un amplio rango de puntos de fluidez y buenas propiedades de flujo que lo hacen adecuado para moldeo por inyección. Tiene excelentes propiedades eléctricas (bajas pérdidas eléctricas) y es por ello útil en aplicaciones electrónicas. El PS tiene baja absorción de agua, lo cual lo hace un buen aislante eléctrico.

Los homopolímeros de PS poseen sin embargo ciertas propiedades físicas desfavorables como son su fragilidad debida a la inflexibilidad de la cadena molecular, su resistencia térmica y su resistencia al clima. Estas propiedades pueden ser mejoradas mediante copolimerización con otros monómeros y polímeros.

El poliestireno está disponible como un homopolímero (cristal) o un injerto endurecido o mezcla con elastómeros (poliestireno impacto - IPS). Hay copolímeros disponibles que dan propiedades físicas y térmicas mejoradas. Dentro de estas categorías están varios grados como poliestireno cristal e impacto estándar, resistente a la ruptura por esfuerzo ambiental, resistente al ultravioleta, retardante de flama, resistente a la abrasión, de alta fuerza flexural para aligeramiento en peso de las partes, expansible, super-duro, y volátil de bajo residuo.

FAMILIA DE POLIMEROS DE ESTIRENO

HOMOPOLIMERO	POLIESTIRENO USO GENERAL
	POLIESTIRENO EXPANSIBLE (IMPREGNADO CON AGENTE EXPANSOR)
COPOLIMERO	POLIESTIRENO MEDIO IMPACTO (3.5 - 4.5% BUTADIENO)
	POLIESTIRENO ALTO IMPACTO (4.5 - 9.0% BUTADIENO)
	ESTIRENO - BUTADIENO (RESINA K) (20 - 30% BUTADIENO)
	ESTIRENO ACRILONITRILO (SAN)
TERPOLIMERO	— ACRILONITRILO - BUTADIENO - ESTIRENO (A B S)

Fuente: Instituto Mexicano del Plástico Industrial

Propiedades que imparten las materias primas al producto final:

- Estireno: - Lustre y brillo
 - Rigidez
 - Facilidad de procesamiento
- Butadieno: - Retención de propiedades a bajas temperaturas
 - Tenacidad y resistencia al impacto
- Acrlonitrilo: - Estabilidad térmica
 - Resistencia química
 - Resistencia al envejecimiento

POLIESTIRENO CRISTAL O DE USO GENERAL (CPS O GPS)

Estas resinas termoplásticas de alto peso molecular son vídrias y de cristal transparente (los grados no pigmentados se denominan "cristal") y son comunmente suministradas en forma de gránulos.

QUIMICA Y PROPIEDADES

El poliestireno cristal es un homopolímero de estireno amorfo (no cristalino), claro e incoloro con excelentes propiedades ópticas que ofrece alta rigidez, estabilidad dimensional, y capacidades de aislamiento eléctrico. Es frágil hasta que es biaxialmente orientado, con lo que se vuelve comparativamente flexible y durable. Está disponible en una amplia gama de viscosidades, lo que facilita la fabricación y el procesamiento.

Las propiedades del poliestireno cristal son las siguientes:

- Gravedad específica: 1.05 g/cm³.
- Fuerza tensil de 5,000 a 8,000 psi. (típicamente 7,000).
- Fuerza flexural de 8,000 a 14,000 psi. (típicamente 12,000).
- Punto de reblandecimiento Vicat de 183 a 230°F (típicamente 225°F).
- Fuerza de impacto Izod ranurado de 0.3 a 0.4 ft-lb/in.
- Contracción típica: 0.0045 in/in.
- Coeficiente de expansión térmica: 5 a 8 x 10⁻⁵ in/in/°C.
- Elongación: 2 a 3%.
- La transmisión de luz está típicamente por encima de 90%.

El cristal viene en una gama de flujos de masa fundida (MF) desde 1 hasta 25 o más alto.

La resina resiste degradación por agua, químicos alcalinos, ácidos y detergentes; sin embargo, las temperaturas extremas o esfuerzo tensil pueden disminuir la resistencia química. El material es atacado por hidrocarburos aromáticos y alifáticos. Es soluble en solventes aromáticos y ciertas cetonas, y puede ser extraído por solvente con metiletilcetona (MEK).

El poliestireno tiene una resistencia natural a la pérdida de propiedades mediante esterilización gamma.

Se producen usualmente una variedad de grados, algunos conteniendo aditivos (para optimizar el flujo o las propiedades de liberarse del molde). Los grados varían en peso molecular para facilitar su uso en procesos de moldeo o extrusión.

PROCESAMIENTO

Las aplicaciones de moldeo por inyección son las más comunes por la facilidad para procesamiento y el bajo costo de la resina. Las temperaturas típicas para moldeo por inyección fluctúan entre 350 y 550°F. El material no es higroscópico y por lo tanto no necesita ser secado.

Las aplicaciones de extrusión se están desarrollando rápidamente. La espuma extruida producida de resinas de elevada viscosidad, de alto calor, actualmente constituye la mayor porción de este mercado. La espuma extruida se produce con una gran variedad de agentes para soplado físicos y químicos y tiene muy baja densidad mientras que mantiene tanto como 50% de la rigidez y propiedades físicas de la remolienda del termoformado.

Para aplicaciones no-espumadas un extrusor desahogado de dos etapas se usa generalmente con un perfil de temperatura típico desde 380°F (zona de alimentación) hasta 430 a 460°F (zona final).

El poliestireno cristal puede extruirse y orientarse biaxialmente (OPS).

El CPS puede ser coextruido sobre poliestireno impacto (IPS) como una capa para mejorar el brillo de la lámina y la parte moldeada final. La lámina puede ser una monocapa o coextruirse a más de nueve capas, aunque lo común son cuatro o menos.

La coextrusión de CPS sobre IPS no requiere un adhesivo para la unión, pero existen algunas estructuras unidas por capas, como poliolefinas¹¹ sobre IPS, que sí lo requieren.

Las estructuras coextruidas pueden dar propiedades mejoradas

11. La coextrusión de poliolefinas sobre PS ha sido comercialmente exitosa mejorando ESCR y la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR).

como ESCR, barrera, apariencia de superficie y propiedades físicas mejoradas.

En forma global, el CPS ofrece más claridad, fuerza y bajo costo de producción.

POLIESTIRENO IMPACTO (IPS) O DE ALTO IMPACTO (HIPS)

QUIMICA Y PROPIEDADES

El IPS es un polímero amorfo hecho a partir de la polimerización por injerto del estireno con un elastómero, o una mezcla física de PS con un elastómero (típicamente polibutadieno). El polímero resultante es duro, usualmente blanco (hay grados claros transparentes), y es bastante fácil de extruir y moldear.

Al introducir los elastómeros al polímero base, se pueden producir muchos diferentes grados de HIPS con un amplio rango de propiedades. El porcentaje y la utilización de la fase elastomérica determinará en mayor forma la dureza de la resina resultante. Los grados de alto impacto típicamente contienen cerca de 7% de elastómero y los de medio impacto cerca de 5%.

De acuerdo a sus fuerzas de impacto relativas, los grados de poliestireno impacto se clasifican generalmente en:

- *Impacto medio* (Izod menor de 1.5 ft-lb.), típicamente valores Izod ranurado de 0.6 a 1.5 ft-lb/in.
- *Alto impacto* (Izod de 1.5 a 2.5 ft-lb).
- *Super alto impacto* (Izod mayor de 2.5), típicamente entre 2.6 y 5 ft-lb.

Algunos grados están disponibles con valores Izod tan altos como 6.0, pero estos se usan generalmente como resinas de mezclado para mejorar el impacto de grados de fuerza menor.

Otras propiedades típicas importantes de los grados de impacto estándar son:

- Gravedad específica (densidad) de 1.035 a 1.04 g/cm³.

- Fuerza tensil y flexural de 2000 a 7000 psi. (dependiendo de las concentraciones de hule y aditivo).
- Elongación de 10 a 60%, con elongación al rompimiento de 15 a 75%.
- Temperatura de reblandecimiento Vicat de 185 a 220°F.
- Brillo de 5 a 100%.
- Contracción cerca de 0.006 in/in.
- Coeficiente de expansión térmica en el mismo rango que el poliestireno cristal ($5 \text{ a } 8 \times 10^{-5} \text{ in/in/}^\circ\text{C}$).

El IPS está disponible en flujos de masa fundida que van de 1 a 10 g/10 min.

Tiene la misma resistencia a los solventes que el CPS.

El IPS es también resistente en forma natural a la pérdida de propiedades después de esterilización gamma.

Las resinas de HIPS son conocidas por su facilidad de procesamiento, buena estabilidad dimensional, fuerza de impacto y rigidez. Los factores limitantes normales son su resistencia al calor, permeabilidad al oxígeno, estabilidad a la luz UV y su resistencia a químicos aceitosos.

En años recientes se han desarrollado grados de especialidades que pueden competir en muchas aplicaciones con resinas de ingeniería. Muchas propiedades como el brillo y la fuerza de impacto se relacionan inversamente una con otra, teniendo que sacrificar brillo para mejorar la fuerza de impacto. Hay ahora grados de especialidades retardantes de flama, de resistencia al rompimiento por esfuerzo, de super alto-brillo, de muy alto impacto, llenados de vidrio, grados volátiles de bajo residuo (abajo de 500 ppm de estireno), resistentes a la abrasión, de impacto a baja temperatura. También se han desarrollado grados que pueden resistir muchas grasas y aceites para el empaquetado de alimento y agentes de soplado clorofluorocarbonos (CFC) en aplicaciones de refrigeración.

PROCESAMIENTO

El IPS puede procesarse por muchas técnicas de procesamiento

convencionales: moldeo por inyección, moldeo por espuma estructural, extrusión de lámina y película, termoformado y moldeo por inyección soplado. El uso predominante de estas resinas es en moldeo por inyección y en una extensión menor, en extrusión.

Las resinas de HIPS no absorben fácilmente la humedad y bajo condiciones normales no requieren secado; sin embargo, en forma ocasional, suficiente humedad de superficie puede afectar la apariencia de la parte final. Secando de 2 a 3 horas a 160°F se remueve cualquier humedad en exceso.

En el moldeo por inyección la resina es generalmente procesada en máquinas de tornillo recíprocante que tienen una relación longitud/diámetro de 16/1 a 24/1 y relaciones de compresión de 2.5 a 3.0/1. Las temperaturas de procesamiento fluctúan desde 350 hasta 500°F, pero deben mantenerse abajo de 470°F cuando se procesan grados retardantes de flama, para prevenir la degradación de los aditivos. Las resinas diseñadas para moldeo por inyección típicamente tienen tasas de flujo de masa fundida (MFR) en el rango de 5.0 a 15.0 g/min.

El moldeo por espuma estructural es también común, utilizando tanto agentes de soplado físicos como químicos (pentano, nitrógeno, CBA y freones).

El equipo de extrusión convencional se usa normalmente a temperaturas de masa fundida de 400 a 500°F con resinas que tienen MFR en el rango de 1.5 a 4.0 g/10 min. El estireno de impacto es una de las resinas más fáciles para termoformar. El HIPS tiene excelente estabilidad térmica y de carga y puede tolerar altos niveles de remolinado sin disminuir el desempeño del producto; así por ejemplo, en las aplicaciones de termoformado donde el porcentaje de material de desperdicio puede ir de 30 a 80%, algo del plástico puede pasar a través del extrusor más de siete veces antes de dejar el ciclo de alimentación. Son comunes relaciones de remolinado tan altas como 60%.

Aunque las resinas de HIPS son compatibles unas con otras, el equipo de procesamiento debe ser purgado antes de procesarlas para

asegurar buena calidad de producto. El poliestireno impacto no es compatible con el ABS, PVC, PE, PP, acrílicos y la mayoría de los demás plásticos. El mezclado de plásticos incompatibles en equipo de procesamiento puede ocasionar delaminación y una pérdida importante de las propiedades físicas.

POLIESTIRENO EXPANSIBLE (EPS)

El poliestireno expansible es un término genérico para poliestirenos y copolímeros de estireno ofrecidos como un compuesto con agentes de soplado físicos y otros aditivos, que pueden ser procesados a artículos espumados de baja densidad (de 0.7 a 10.0 lb/ft³).

Las propiedades de la espuma (como densidad y resistencia al choque) dependen del tamaño de la célula y la distribución del tamaño de esta, que se controlan mediante la distribución, porcentaje y volatilidad del agente de soplado incorporado¹². La forma más común de este producto es en cuentas de poliestireno cristal que contienen n-pentano como el agente de soplado (5 - 7%). Las cuentas, de color blanco, se ofrecen en varios grados (uso-general, ciclo rápido, modificadas) y en diferentes tamaños. Son transportadas en tambos con una densidad de bulto de 38-40 lbs/ft³.

QUIMICA Y PROPIEDADES

El EPS se ofrece como partículas pequeñas, típicamente de 0.01 a 0.1 pulgadas de diámetro. El tamaño de partícula usado es determinado por el grosor mínimo de pared del artículo final de espuma. Cuentas más grandes se expanden más fácilmente a bajas densidades; cuentas más pequeñas facilitan la obtención de una parte uniformemente llenada.

Las propiedades de una parte de espuma son determinadas basicamente por el polímero usado para producirlas, pero son fuertemente afectadas por la densidad de la espuma. Una parte de EPS que tiene una densidad de 1 lb/ft³ tiene 97% de su volumen

12. El pentano y el isopentano son agentes de soplado típicos.

constituido por aire. Una dilución tal de polímero reduce los valores de las propiedades relacionadas con la fuerza o resistencia. Este aire, finamente dividido en millones de células, es la fuente de muchas propiedades valiosas de los polímeros espumados que incluyen la resistencia al flujo de calor, absorción de energía, flotación, alta relación rigidez a peso, y bajo costo por volumen.

PROPIEDAD	VALORES		
DENSIDAD, LB/FT ³	1.0	2.0	3.0
FUERZA DE COMPRESION, PSI.	12 - 17	31 - 37	52 - 56
FUERZA TENSIL, PSI.	25 - 27	58 - 61	92 - 95
RESISTENCIA TERMICA, R/IN.	3.8	4.2	4.3
Fuente: Modern Plastics (Mid-October) Encyclopedia - 1990			

Como se puede ver en la tabla 3.1 la mayor parte de las propiedades de las espumas dependen fuertemente de la densidad. Otras propiedades dependen del tipo de polímero y la cantidad que ha sido expandido. Como la fuerza de artículos hechos de EPS puede ajustarse con la densidad, la selección de otro polímero para la espuma se hace usualmente para proveer una propiedad no relacionada con la fuerza, tal como la resistencia a la temperatura o resistencia a solventes, u obtener menos fuerza, posiblemente en combinación con flexibilidad o elongación incrementada, usando una poliolefina o una combinación olefina/estireno.

PROCESAMIENTO

El procesamiento del poliestireno expansible¹³ se lleva a cabo en dos etapas:

13. El procesamiento del EPS a artículos espumados, consiste de varios pasos únicos y es una característica unificante de una categoría más amplia de resinas plásticas que incluye poliolefinas y copolímeros de espuma moldeables.

1) PREEXPANSION CON REPOSO INTERMEDIO (ACONDICIONAMIENTO):

- Crecimiento de las perlas de poliestireno por acción del calor.
- El aire penetra en las perlas preexpandidas y estas logran su estabilidad térmica.

2) MOLDEO:

- Los moldes se llenan con las perlas preexpandidas, reposadas, y se calientan rápidamente con vapor a temperaturas entre 110 y 120°C.

El primer paso, llamado *pre-expansión* o simplemente *expansión*, se usa para fijar la densidad de la parte final. En este paso, las partículas conteniendo al agente de soplado son calentadas, ablandando al polímero y vaporizando el agente de soplado. El resultado es la creación y expansión de millones de células en cada partícula. La cantidad de expansión (densidad final) es controlada por la temperatura y el tiempo de exposición al calor.

Comercialmente, la expansión se logra exponiendo al EPS directamente a vapor. Esto se hace comunmente mezclando en forma continua partículas y vapor en un recipiente agitado (*pre-expansor*), que está abierto para mantener presión ambiental y para permitir a las partículas expandidas desbordarse en la cima. En algunos casos se usan *vasijas batch* para asegurar tiempos de residencia más uniformes o para proveer temperaturas más altas, requeridas para algunas de las variantes del EPS. Después del paso de expansión, las partículas se almacenan para permitir al aire difundirse dentro de las células de nueva creación.

El *moldeo* es el segundo paso del proceso del EPS. Primero las partículas expandidas se ponen dentro de un molde que tiene la forma exacta de la figura deseada. Para formas pequeñas e intrincadas se soplan las partículas dentro del molde con una corriente de aire usando artificios de acción venturi conocidos como pistolas de llenado; los bloques grandes pueden llenarse por gravedad.

La cavidad completa del molde es sellada, y las partículas son calentadas, lo que las suaviza y expande los contenidos de las células. Las partículas se expanden llenando los huecos entre ellas y se juntan para formar una masa de espuma uniforme. Este cuerpo de espuma está todavía suave y bajo presión de los gases calientes en sus células. Antes de ser removido del molde, la parte formada se estabiliza por difusión de gas fuera de las células y mediante reducción de su temperatura. Esto se logra al espaciar agua sobre la pared interior del molde.

Al moldeo del EPS se le conoce como moldeo de cavidad con vapor (steam-chest-molding), porque los moldes se construyen con paredes dobles. La pared interior tiene la forma de la figura real a formarse y está perforada con aberturas para permitir al vapor penetrar la espuma y a los gases calientes dejar la parte formada. El espacio entre las paredes forma la cavidad del vapor, que contiene el vapor usado para calentar las partículas en el proceso de moldeo.

El moldeo del EPS genera menos de 40 psi para la mayoría de las aplicaciones más comunes. Esto permite hacer las partes del equipo de aluminio moldeado en la forma deseada. Las bajas presiones de moldeo y las partes del equipo económicas hacen al moldeo de EPS un método de producción nada costoso.

Este tipo de moldeo puede producir partes de emparedado delgado como también bloques gruesos de 2 pies de ancho, 16 pies de largo y 4 pies de alto, que se cortan en paneles de 4 x 8 pies x 1 (ó más) pulgadas para aislamiento.

3.2 - MERCADO DEL POLIESTIRENO

3.2.1 - MERCADO INTERNACIONAL

La demanda a largo plazo de PS en sus principales mercados se espera permanezca estable en conjunto. El material está firmemente establecido en sus mercados, sin embargo algunos retrocesos en la demanda son posibles en dos áreas; primero, el creciente problema de depósito de desperdicios en áreas urbanas puede, a través de acciones legislativas, forzar recortes en aplicaciones de empaquetado para comida rápida (fast food) y segundo, el alto precio del PS puede llevar a su sustitución por el PP en algunas aplicaciones de moldeo por inyección una vez que la oferta de PP sea más abundante. Por otra parte, al continuar la innovación de productos (termoformado compuesto PET y PS) se espera se compensen estas posibles pérdidas.

CAPACIDAD INSTALADA

La capacidad mundial de PS se ha incrementado por encima de 5% al año desde 1984 y se espera continúe creciendo a una tasa de 3.5% hasta finales de 1994.

En los *Estados Unidos*, la escasa oferta de resina, causada tanto por limitaciones de capacidad como por constreñimiento en el abastecimiento de la alimentación (estireno), se espera continúe durante gran parte del período 1989-1994.

A fines de 1989, la capacidad efectiva de PS en Estados Unidos estuvo en el orden de 2.96 MM ton/año. Esto incluye 2.49 MM ton de capacidad para resinas sólidas donde la capacidad está demasiado ajustada y 0.47 MM ton de capacidad para cuentas de EPS, para las cuales hay sobrecapacidad. En 1987 y 1988, los productores de resina de PS en E.U.A. usaron sus capacidades cerca del límite. Expansiones de capacidad planeadas para los próximos dos años, incrementarán la capacidad total de PS por encima de 227

M ton por año. Para los años posteriores no han sido anunciados planes para nuevas plantas de producción; con esto se espera que el PS tenga una tasa de crecimiento anual de 5 a 6% por año para los siguientes varios años, lo que mantendrá a los productores operando bastante arriba del 90% de capacidad.

La capacidad de producción total en *Europa Occidental (CEE)* para 1989 fué de 2,686 M ton métricas. Actualmente, existen planes para aumentos de capacidad en Bélgica, Francia e Inglaterra.

Para 1989 *Japón* contaba con catorce productores de resina de PS con una capacidad de producción total de 1,405 M ton, habiendo tenido un aumento de capacidad adicional de 30 M ton para fines de 1988.

En términos generales, existe también una oferta limitada para el resto del mundo. En Estados Unidos y en Europa Occidental solo se planean incrementos globales de capacidad relativamente pequeños. Sin embargo, en respuesta a la inadecuada oferta y la demanda creciente para el PS en los países en crecimiento económico, ambiciosos planes para expandir la capacidad están en marcha en estas regiones. Existen planes para expansiones mayores de capacidad en Brasil, Irán, República de Corea, Arabia Saudita, Taiwán y Tailandia.

La tabla 3.2 muestra la capacidad instalada mundial por región para 1989 y la pronosticada para 1994.

PRODUCCION

El volumen de producción en *Estados Unidos* para resinas HIPS en 1988 fué aproximadamente 1.09 MM ton, lo que contó para casi la mitad del total de PS producido (2.36 millones). Esto fué aproximadamente 6% más alto que la producción del año previo. En 1989, sin embargo, la producción total de PS cayó a 2.315 MM ton.

TABLA. 3.2 CAPACIDAD MUNDIAL PARA PS EN 1989 Y 1994

REGION/PAIS	CAPACIDAD (MTON)		
	1989	TASA DE OPERACION (%)	1994
E.U.A.	2,961	78.2	3,217
MEXICO	169	80.5	169
EUROPA OCCIDENTAL	2,686	85.6	2,892
JAPON	1,405	94.3	1,704
OTROS	3,236	76.6	4,323
TOTAL	10,457	82.2	12,305

Fuente: World Petrochemicals Program 1990

La producción estimada de resinas de PS para *Europa Occidental* en 1989 fué 2.3 MM ton. Esto fué un aumento de 1.4% sobre el nivel de 1988. La República Federal de Alemania ha sido el mayor productor, seguido cercanamente por Francia y el Benelux.

En 1989, la producción en *Japón* de resinas de PS fué estimada en 1,325 M ton. Los grados de uso general y alto impacto (GP/Hi) contaron para más del 80% de la producción de resina. La producción total el año anterior había sido de 1,267 M ton.

La figura 3.1 muestra los datos de producción de 1984 a 1989 para estas tres regiones.

CONSUMO

El consumo mundial de resinas de PS totalizó 8.4 MM ton en 1989 y se espera alcance un nivel de cerca de 10 millones para 1994, representando con ello un aumento anual promedio de 3.7%.

En 1989, los Estados Unidos y Europa Occidental contabilizaron cada uno para 27% de la producción total, y 26.4% y 23.6% respectivamente del consumo total. La demanda de PS en estas regiones ha ganado un nuevo impulso en años recientes y se espera

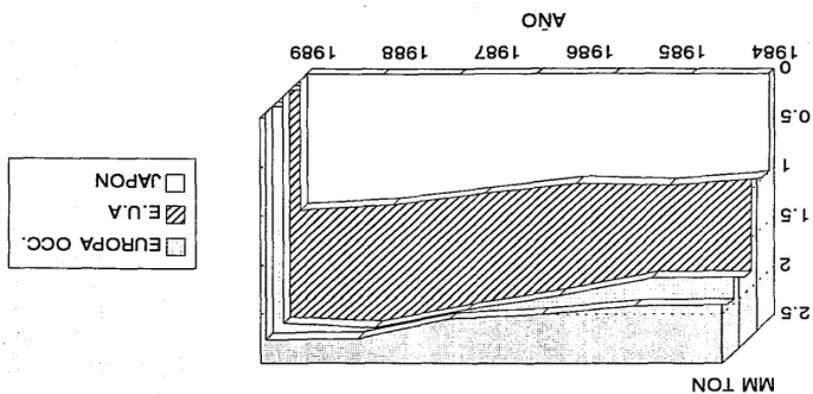


FIG. 3.1
 PRODUCCION DE POLIESTIRENO

que aumente en una tasa de 2.5 - 3 % anualmente hasta mediados de los años 90's.

En *Estados Unidos* el consumo de PS fué 2,225 M ton en 1989. De las resinas sólidas, la porción para uso-general o cristal fué 46% y el resto fué resina para grado-impacto.

El consumo total de PS en 1989 en *Europa Occidental* fué estimado en 1,989 M ton. Sobre 70% del consumo fué para grado de alto impacto y cerca de 25% para expansible. La República Federal de Alemania ha sido el mayor consumidor, seguido por Francia e Italia.

El consumo doméstico de 1,153 M ton de *Japón* en 1989 reflejó un aumento de 6.6% por arriba del nivel de 1988 de 1,081 M ton. Los grados de uso-general y alto-impacto contaron para aproximadamente 73% del consumo de resina, con el 27% restante para expansible.

El mercado para resinas de PS en *Japón* se está acercando a la madurez. La demanda se espera incrementará a una tasa de 4.8% al año de 1989 a 1994, un poco abajo de la tasa de crecimiento anual de 5% que se mantuvo a mediados de los años 80's.

La demanda de PS en otros países del Lejano Oriente está incrementándose a una tasa más rápida. Países del Medio Oriente también esperan experimentar un fuerte incremento en demanda de resina para los inicios de los 90's.

En la tabla 3.3 se muestra el consumo mundial de PS por regiones en 1989 y el proyectado para 1994, mientras que la figura 3.2 muestra el consumo de PS para Estados Unidos, Europa Occidental y *Japón* durante el período 1984-1989.

El mercado de resina para moldeo es el más grande del PS si se considera que la mayor parte de la resina que se clasifica dentro de "otros usos" es también usada para moldeo, siendo la mayor parte o practicamente toda esta resina compuesta o mezclada con otros polímeros.

CONSUMO DE POLIESTIRENO

FIG. 3.2

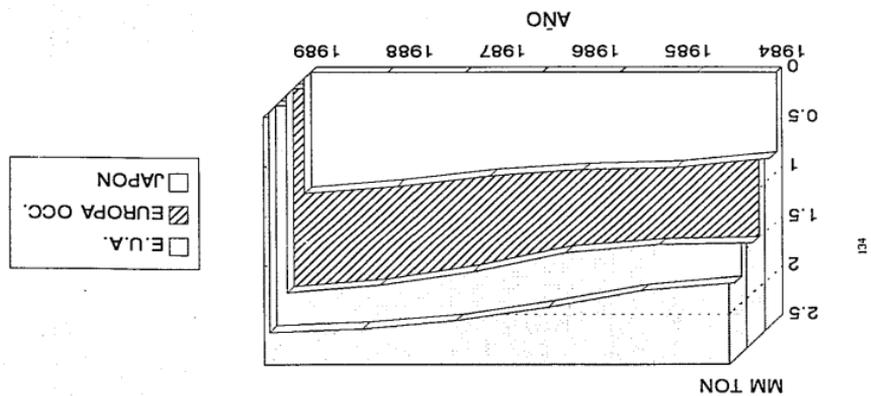


TABLA 3.3 CONSUMO MUNDIAL DE PS EN 1989 Y 1994

REGION/PAIS	1989 (MTON)	PARTICIPAC. (%)	1994 (MTON)	CRECIM (%)
E.U.A.	2,225	26.4	2,420	1.8
MEXICO	95	1.1	115	3.9
EUROPA OCCIDENTAL	1,989	23.6	2,271	2.7
JAPON	1,153	13.6	1,462	4.8
OTROS	2,981	35.3	3,843	5.2
TOTAL	8,443	100.0	10,111	3.7

Fuente: World Petrochemicals Program 1990

Todo el PS usado en moldeo es para moldeo por inyección, con excepción de una porción menor usada para el moldeo por soplado de botellas pequeñas. Tanto el PS no modificado, en la mayoría de los casos llamado cristal como los grados de impacto modificados con hule son usados en aplicaciones de moldeo por inyección y extrusión¹⁴. Las cuentas de EPS son simultáneamente expandidas y moldeadas en la mayoría de las aplicaciones.

La lámina de espuma se usa casi exclusivamente en aplicaciones de empaquetado y para servicio de alimento. Las láminas se hacen típicamente mediante termoformado de lámina de impacto.

La tabla extruida de espuma de PS (opuesto al moldeo de cuentas) se usa para tableros de aislamiento en la construcción de edificios.

Casi toda la lámina y película de poliestireno orientado (OPS) es usada para aplicaciones de empaquetado. En los últimos años se ha visto un crecimiento excepcionalmente fuerte en artículos hechos a partir de OPS. La lámina de patrón claro de espesor grueso tiene sus usos principales en puertas de regadera, paredes medianeras y otras aplicaciones de arquitectura.

14. Mientras que las resinas para moldeo son convertidas en forma directa al artículo de uso final, las resinas de extrusión son convertidas a un producto intermedio, típicamente lámina sólida o espumada. Los productos extruidos intermedios son algunas veces vendidos y convertidos en otro lado en el artículo final.

El mercado más grande desde el punto de vista del proceso de conversión para el PS es aquel para cuentas expansibles. El moldeo por bloque del EPS es mayoritariamente para productos de techado por tabla. Otros productos importantes son las tablas para flotación y las de apoyo para costanera de aluminio. Una gran porción del moldeo de figura es para componentes de empaquetado contorneados.

Los grandes y diversos mercados para el PS pueden ser divididos por uso final (como se muestra en la tabla 3.4) en las siguientes categorías: empaquetado; construcción; artículos caseros, productos para el consumidor, mobiliario y amueblado; usos electrónicos-eléctricos y aparatos; artículos para servicio de alimento; juguetes, artículos deportivos y de recreación; moldeo industrial y comercial misceláneo; y otros.

USO FINAL	MUNDIAL	CONSUMO (X)		
		E.U.A.	EUROPA OCC.	JAPON
PS (EPS):	17.9	13.9	22.8	27.0
Alisamiento	6.8	5.3	14.0	4.9
Empaquetado	6.65	7.7	7.9	12.2
Lámina y papel	1.85	---	0.1	9.9
Otros	2.6	0.9	0.8	---
PS (GP/HI)	67.7	86.1	77.2	73.0
Aparatos	5.1	3.6	11.3	5.0
Construcción	1.6	2.5	1.4	---
Usos eléctricos	6.7	7.4	2.1	28.0
Empaquetado	20.9	24.7	33.8	22.4
Amueblado/Arts.de casa	5.3	5.4	10.7	---
Servicio y arts.illos.	3.7	14.2	2.7	---
Usos médicos	0.1	1.5	---	---
Juguetes	4.1	4.5	3.5	2.2
Otros	20.2	22.3	11.7	15.4
No especificado	14.4	---	---	---
TOTAL	100.0	100.0	100.0	100.0

Fuente: World Petrochemicals Program 1990

El mayor uso del PS es en aplicaciones de *empaquetado*, que cuenta para casi el 40% del consumo mundial (cerca de 1/3 de todo el PS consumido en E.U.A.). Es importante hacer notar que si se toman en conjunto las categorías de empaquetado y artículos de servicio de mesa para alimentos y artículos lisos (flatware), representan un mercado que equivale a casi la mitad del consumo total de poliestireno en Estados Unidos.

Varios segmentos del mercado de empaquetado han crecido marcadamente en los últimos años, entre estos se encuentran los artículos para bebidas, recipientes para comida rápida y bandejas y recipientes de fiambres para mostradores. Establecimientos comerciales e institucionales para comer están usando cada vez más artículos de servicio de mesa desechables. En algunas aplicaciones se está usando polipropileno (vasos para cocteles y alguna cubertería); en forma global, sin embargo, debido a su diferente procesamiento y propiedades de desempeño, el PP no es una amenaza seria para el grueso del mercado de productos de empaquetado de PS.

Artículos moldeados de cuentas expansibles para empaquetado incluyen copas de bebidas calientes y recipientes para alimento de diversos tamaños. La mayor parte de las plantas para moldeo de cuentas son pequeñas, y se localizan cerca del usuario del producto final.

En el segmento de la *construcción*, la categoría principal de producto sencillo es en tablas de aislamiento para techado y laminados para productos de enfundados.

El mercado tradicional para productos de aislamiento de espuma de poliestireno está en compartimentos de almacenaje en frío o edificios, pero en los últimos años, los tableros de espuma extruídos y los cortes de tabla a partir de bloques de cuentas moldeadas han penetrado en forma importante en este mercado. En la mayoría de los casos, la espuma de poliestireno es laminada a otro material en forma de hoja delgada y algunas veces es usada en combinación con fibra de vidrio. Las tablas de espuma de PS extruído (típicamente de mucha mayor fuerza física que las tablas de EPS) son usadas principalmente para techado. El corte de tabla

de EPS a partir de bloques moldeados ofrece buena economía como material de aislamiento. En otros usos, las cuentas de EPS se agregan al concreto para obtener capas con estructura celular, o en otro, las cuentas son compuestas con látex para fabricar techos interiores texturados.

Otro consumo de PS en construcción incluye el moldeo de puertas extruidas, lámina clara y transparente para puertas de ducha y paredes medianeras, y tubería de drenaje. Artículos de moldeo por inyección incluyen persianas, puertas de closet, difusores de luz, etc.

En la categoría de *artículos para el hogar, productos para el consumidor, mobiliario y amueblado*, se incluyen una multitud de artículos para uso casero, que en su mayor parte son moldeados por inyección. El término artículos para el hogar (housewares) se refiere primariamente, pero no exclusivamente a artículos usados en la cocina. Ejemplos son platos de sopa, manijas de utensilios de cocina y artefactos de mantenimiento casero, saleros, pimenteros, etc.

El PS usado en la fabricación de componentes de mobiliario abarca los componentes de línea de bajo precio como puertas y jaladeras. Otros componentes de mobiliario son patas de sillas, recargaderas y respaldos, componentes ornamentales; todos moldeados por inyección.

El amueblado incluye artículos como divisores de cuartos, marcos de pinturas y espejos, bandejas de cartas, bases de calendarios y tasas de escusado.

Para los usos *electrónicos-eléctricos, aparatos*, el grueso del consumo para aparatos mayores está en refrigeradores. Una porción mayor es para compartimientos, bandejas y cubiertas; una menor para forradores de puertas (hechos principalmente de ABS). El poliestireno está penetrando gradualmente el segmento de mercado de forro de puerta. Componentes de acondicionadores de aire para habitación, y tiradores de gabinetes y consolas de aparatos de lavandería caseros, son ejemplos de otras aplicaciones para aparatos mayores.

Gabinets de televisores y componentes para otros artefactos eléctricos/electrónicos son moldeados por inyección a partir de componentes especiales retardantes de flama (modificados con aditivos halogenados y óxido de antimonio). En este mercado otros termoplásticos, especialmente el Noryl (PPO) compiten con el PS.

El incremento en las aplicaciones eléctricas/electrónicas misceláneas que ha ocurrido en los últimos años es debido principalmente a la fuerte demanda por casetes de cinta de video y cajas para discos compactos y para casetes de audio.

En el sector de aparatos pequeños, el consumo de PS se ha incrementado según los moldeadores han regresado a usar PS en muchos casos donde partes han sido sobrediseñadas y fueron previamente hechas a partir de ABS u otros termoplásticos de alto desempeño. Ejemplos de esto son partes de linternas, aspiradoras, herramientas de energía eléctrica, mezcladores, relojes, despertadores y secadoras para cabello.

Posibles pérdidas por la sustitución del polipropileno se espera sean compensadas mediante el reemplazo del poliestireno por el ABS en algunas aplicaciones.

En la categoría de *artículos de servicio para alimento* se incluyen artículos de servicio de comida, cubertería, decoraciones de lugar, copas, artículos de bebida, etc. La mayoría de los artículos son moldeados por inyección. Se espera que el PP también cumpla en forma incrementada en este mercado.

El resto del consumo del PS lo forman los juguetes, artículos deportivos y de recreación al aire libre (cebos para pescar); los artículos para moldeo industrial y comercial misceláneo incluyen letreros, componentes de acciones de alumbramiento, ganchos, tiradores de puertas; el sector de productos médicos y de laboratorio (bandejas, platos petri, pipetas volumétricas, copas de orina) y el mercado de materiales para oficina y escuela (bandejas de cartas para escritorio, cajas de lápices y colores).

Por último, la mayor parte de las aplicaciones como componente (aleación con Noryl) y mezclas con otros polímeros (mezcla PS-PE usada en la fabricación de recipientes).

3.2.2 - MERCADO NACIONAL

CAPACIDAD INSTALADA

Para 1989 México contaba con nueve productores de resina de PS con una capacidad de producción total de 169 M ton. Se espera que esta capacidad de producción no aumente al menos hasta mediados de los años 90's. La siguiente tabla enlista los productores actuales, la localización de las plantas y sus capacidades.

TABLA 3.5:

Empresa:	Localización:	Capacidad (M ton)
AISLANTES Y ACUSTICOS S.A. (EPS):	Monterrey, N.L.	6
EBRO-QUIMEX S.A. DE C.V. (GP/HI):	Tizayuca, Hidalgo.	2
INDUSTRIAS RESISTOL S.A. (GP/HI):	Coatzacoalcos, Ver.	45
(No especificado): ^a	Lochería, Edo.Méx.	13
(GP/HI Y MI):	Xicotzincó, Tlax.	27
	Posición neta de la compañía:	85
MARIO OROZCO OBREGON S.A.(GP/HI):	León, Gto.	1
MONQUIMICA (No especificado):	Monterrey, N.L.	1
POLUESTIRENO Y DERIVADOS (GP/HI):	Apizaco, Tlax.	20
POLIMEROS DE MEXICO (EPS):	Cuautitlán, Edo.Méx.	8
(GP/HI):	Cuautitlán, Edo.Méx.	21
	Neto Cuautitlán:	29
POLIOLES S.A. (EPS):	Santa Clara, Edo.Méx.	10
PRODUCTOS DE ESTIRENO S.A. (EPS):	Atizapán, Edo.Méx.	8
(PRODESA) (EPS):	Monterrey, N.L.	7
	Posición neta de la compañía:	15
Capacidad de producción total del país:		169

Fuente: Chemical Economics Handbook - Diciembre 1988

a. Instalación multipropósito que puede producir resina ABS/SAN y GP.

PRODUCCION

En 1989, la producción de resinas de PS en México fue estimada en 136 M ton. Esto representó un incremento de 7.9% sobre el nivel de producción de 1988.

CONSUMO

El consumo doméstico en 1987 aumentó 6% de 83 M ton en 1986 a 88 M ton. El consumo de resinas de PS estimado para 1989 se muestra por uso final en la tabla 3.6. La demanda de resina de PS se espera crezca a una tasa de crecimiento anual promedio de 1.9% por año hasta 1994.

USO FINAL	VOLUMEN (M ton)	CONSUMO (%)
PS (EPS)	21	22.1
Empaquetado	3	3.2
Otros	18	18.9
PS (GP/HI)	74	77.9
Construcción	10	10.5
Usos eléctricos	15	15.8
Empaquetado	45	47.4
Juguetes	4	4.2
TOTAL	95	100.0

Fuente: Chemical Economics Handbook - Diciembre 1989

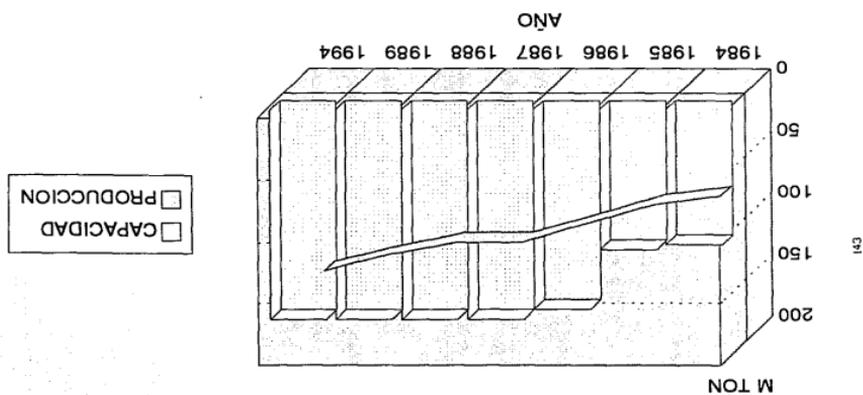
IMPORTACIONES / EXPORTACIONES

México importa cantidades menores de resina de poliestireno, principalmente de los Estados Unidos.

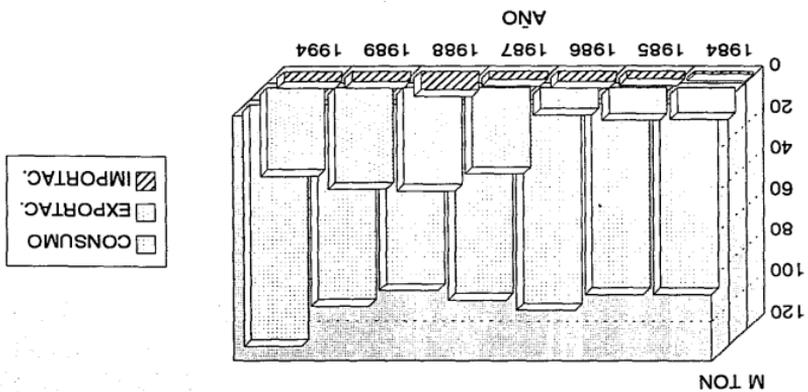
Las exportaciones de México en 1986 y 1987 fueron 10 y 39 M ton respectivamente, llegando a aproximadamente 46-47 M ton para 1988 y 1989. México espera ser un exportador neto de resinas de PS a mediados de los años 90's.

Después de 1987, las exportaciones han dependido en gran parte de la disponibilidad de monómero de estireno. Los productores de PS esperan penetrar el mercado de E.U.A., abasteciendo a los fabricantes de la frontera.

Las figura 3.3 muestra la capacidad y producción de PS en México, mientras que la figura 3.4 el consumo, las importaciones y exportaciones de PS en México.



PS EN MEXICO
FIG. 3.3

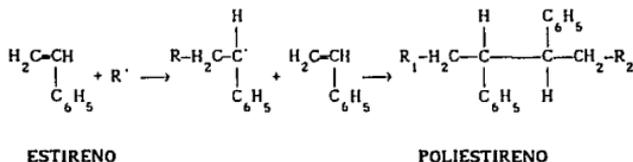


PS EN MEXICO
FIG. 3.4

TECNOLOGIA PARA LA PRODUCCION DE POLIESTIRENO

3.3 - QUIMICA DE POLIMERIZACION

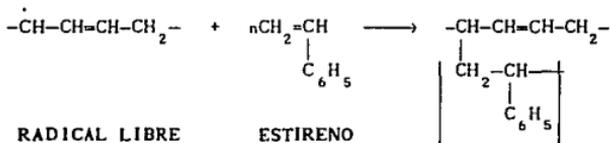
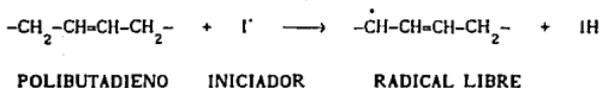
El poliestireno se obtiene mediante polimerización por radical libre de monómero de estireno; el polímero producido es atáctico. La polimerización puede iniciarse por simple calentamiento o en forma más efectiva por calentamiento en presencia de un iniciador de radical libre (peróxido de benzol). La reacción se desarrolla de la siguiente forma:



La polimerización implica la adición de radicales libres al doble enlace del monómero dando como resultado un homopolímero lineal de características particulares que pueden ser modificadas con aditivos y neumatógenos para obtener otros tipos de poliestireno como el impacto o el expansible.

La polimerización también se lleva a cabo con modificadores y otros monómeros para obtener copolímeros y terpolímeros.

Para obtener mejores características de resistencia al impacto, un hule, generalmente polibutadieno, se disuelve en una mezcla de solvente-estireno, solución dentro de la cual el estireno se polimeriza. Al polimerizarse, el hule ataca las cadenas laterales del poliestireno producido, formándose así un polímero grafeado o injertado con las molécula del elastómero (hule polibutadieno).



Aún cuando existen procesos de polimerización iónica para estireno, estos no tienen importancia comercial. El catalizador iónico puede usarse en el proceso en masa pero la disipación de calor es extremadamente difícil. El catalizador iónico puede ser aniónico o catiónico; el primero da productos con DPM muy estrecha y el segundo solo da productos de bajo peso molecular.

El uso de catalizadores del tipo Ziegler o la polimerización aniónica en un solvente pobre puede resultar en un poliestireno isotáctico; sin embargo este no tiene uso práctico.

El PM y la DPM de estas resinas determinan propiedades como la resistencia a la tensión, a la flexión, temperatura de deflexión al calor, resistencia al impacto y fluidez. Para el IPS estas propiedades dependen aún más del contenido de hule, la naturaleza del mismo, el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas del hule, la cantidad de entrecruzamiento de la fase del hule (representada por el índice de hinchazón) y el porcentaje de antioxidante y aceite mineral. Todos estos parámetros son afectados por las condiciones de operación (la temperatura, el tiempo de residencia y la agitación durante las diferentes etapas de polimerización) y para el IPS también por la naturaleza y modo de introducir el hule y otros aditivos.

La tabla 3.7 muestra la relación entre estos parámetros y las propiedades del poliestireno. Variando estos parámetros se producen varios grados de poliestireno; esto es especialmente cierto para el poliestireno impacto que tiene grados que fluctúan de impacto moderado a super alto.

Tabla 3.7 Efecto de las condiciones de producción del proceso en masa sobre las propiedades del Poliestireno.	
Condición de Producción	Efectos sobre la estructura del PS.
Alta fuerza mecánica.	Alta fuerza mecánica.
Reacción rápida a alta temperatura o con calentador.	El peso molecular tiende a ser bajo.
Reacción lenta a baja temperatura	El peso molecular tiende a ser alto
Remezclado	Alta relación de dispersión.
Reacción en 2 etapas a temperaturas ampliamente diferentes.	Alta relación de dispersión.
Fujo Fijado	Baja relación de dispersión.
Temperatura de reacción uniforme o cambio pequeño	Baja relación de dispersión.
Baja Conversión	Baja relación de dispersión. Más fácil obtener menor monómero residual
Naturaleza del hule: Polibutadieno comparado con polibutadieno alto cis del hule estireno butadieno.	
Hule en gran cantidad.	
Adición de agente de transferencia de cadena.	
Adición de agente de transferencia de cadena.	
Agitación y Etorosa.	Partículas de hulemas pequeñas.
Recortar el polímero.	Partículas de hulemas grandes.
Adición de hule - 2 veces.	
Propiedades balanceadas.	
	Menor resistencia al rompimiento por esfuerzo.
	Superficie suave, alta temperatura de distorsión, menor elongación.
	[Lo contrario de arriba]
	Alto impacto.
	Fuerzas de impacto y tensil balanceadas.

Fuente: Proceso Económico Programa 1981 - SRI Internacional

3.4 - PROCESOS EXISTENTES Y COMERCIALES

Existen dos problemas en la fabricación de poliestireno: la remoción del calor de polimerización (700 KJ/Kg - 300 Btu/lb) del estireno polimerizado y en forma simultánea manejar un jarabe de polímero parcialmente convertido, con una viscosidad de 10^8 mPa s (=cP). Este último problema complica fuertemente el primero.

Se tienen cuatro procesos básicos para la polimerización del estireno: masa, suspensión, emulsión y solución. Un híbrido, el proceso de masa en suspensión, comienza como un proceso en masa y termina como un proceso en suspensión.

METODOS DE POLIMERIZAC.		INTERMITENTE	POLIESTIRENO CRISTAL POLIESTIRENO IMPACTO
		MASA	CONTINUA
	SUSPENSION	INTERMITENTE	POLIESTIRENO CRISTAL POLIESTIRENO IMPACTO POLIESTIRENO EXPANSIBLE ABS, SAN.
	EMULSION	INTERMITENTE	ABS, SAN. LATICES
		CONTINUA	SAN. LATICES
	SOLUCION	INTERMITENTE	SBR
		CONTINUA	SBR

Para una operación intermitente, el reactor es un recipiente con una gran turbina, ancla o agitador helicoidal. Después de alcanzar un alto grado de conversión, los contenidos son descargados a una torre intermitente no agitada o a un número de

cajas (prensa) para completar la reacción.

La operación continua vincula dos o más reactores en serie. Hay dos tipos de reactores; el primero es un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) que provee casi completo remezclado; el segundo tipo provee flujo pistón casi sin remezclado. Si el reactor de flujo pistón es vertical y alto se le denomina torre; si es delgado y muy largo en comparación con su diámetro, es llamado reactor tubular. Por razones de transferencia de calor, un CSTR es mejor que un reactor de flujo pistón a baja conversión. El reactor de flujo pistón es equivalente a un gran número de reactores agitados operando en serie, cada uno tomando una fracción de la carga. Este tipo es mejor a alta conversión.

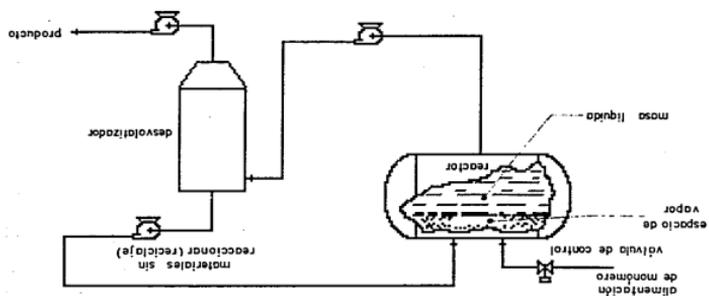
Para la polimerización en masa o en solución continua se usan los dos tipos de reactores: el CSTR, que idealmente es isotrópico en composición y temperatura, y el reactor de flujo-línea (LFR), aproximándose en el caso ideal a un reactor de flujo pistón.

REACTORES CSTR

Estos reactores a menudo hacen uso de enfriamiento evaporativo además de la conducción de calor por la chaqueta de enfriamiento y calor sensible para realizar muy buen control de temperatura. La limitación del reactor ocurre a una viscosidad elevada, cuando la tasa de liberación de vapor es excedida por la tasa de generación de vapor y por lo tanto la posibilidad de mezclar el vapor condensado y la alimentación fresca se vuelve demasiado lenta. Típicamente este límite se presenta con sólidos de 60-70% en peso.

El proceso de CSTR es típicamente un reactor sencillo que por ello involucra una zona de temperatura sencilla, y opera a concentraciones de 60% en peso en sólidos, requiriendo un gran calentador para lograr desvolatilización adecuada. Se requiere menos solvente que en un reactor de flujo-línea.

Fig. 3.5. Proceso típico de REACTOR de TANQUE CONTINUAMENTE AGITADO para polimerización de estireno.



REACTORES LFR

Los reactores de flujo-lineal usualmente involucran transferencia de calor conductiva a muchos tubos a través de los cuales fluye un fluido de transferencia de calor. Zonas de múltiples temperaturas pueden lograrse fácilmente en un reactor sencillo; la agitación es provista por una flecha rotatoria con brazos hacia abajo del eje central del recipiente tubular. Los reactores de este tipo operan durante largos períodos y manejan polímeros parciales con alta viscosidad con coeficientes de transferencia de calor confiables.

El proceso de LFR típicamente usa hasta 20% en peso de etilbenceno, principalmente para reducir la viscosidad. Los tres reactores pueden cada uno ser subdivididos en tres zonas de control de temperatura, lo que permite un control flexible sobre la distribución del peso molecular del polímero, así como producción por volumen de reactor óptima. Las temperaturas están entre los 100 y 180°C. A concentraciones de 80% en peso de sólidos, el polímero parcial se calienta desde 180°C hasta 240°C antes de ser desvolatilizado al entrar a un tanque de vacío. El solvente y monómero recuperados son reciclados continuamente a la alimentación. El polímero fundido deja el tanque de vacío y es cortado en tiras, enfriado y cortado en pelets para transportación.

La tabla 3.8 muestra los tipos de reactores usados para diferentes grados de polimerización y si la operación es intermitente o continua. La mayor parte de los reactores en uso son CSTR¹⁵; la mayoría son cilindros verticales, algunos son horizontales.

En ambos casos (CSTR y LFR) se requiere la remoción de oligómeros de alto punto de ebullición, formados principalmente por iniciación térmica de la corriente reciclada. Un sencillo proceso de destilación en corriente típicamente es adecuado.

15. En Estados Unidos la mayor parte del poliestireno uso-general, no modificado, se fabrica en tales instalaciones.

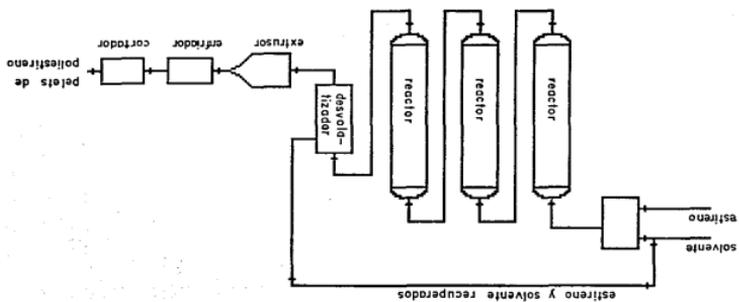


Fig. 3.6. Proceso típico de **REACTOR de FLUJO LINEAL** para polimerización de **ESTIRENO**.

TABLA 3.8 REACTORES PARA PROCESO EN MASA DE PS

TIPO DE PROCESO:			
INTERMITENTE		CONTINUO	
Polímero: menos de 20X de concentración			
Recipiente con agitador de turbina	CSTR con agitador de turbina	Reactor Tubular	Torre Agitada
Polímero: 20 - 50X de concentración			
Recipiente con gran turbina, ancla, agitador helicoidal	CSTR con agitador de turbina, ancla o helicoidal	Reactor Tubular	Torre Agitada
Polímero: 50 - 80X de concentración			
Recipiente con agitador de ancla o helicoidal; reactores agitados propietarios y patentados	CSTR con agitador de ancla o helicoidal o diseño especial	Reactor Tubular	Torre Agitada
Polímero: más de 80X de concentración			
Tipo prensa; torre intermitente no agitada	---	Reactor Tubular	Torre no Agitada
Fuente: Process Economics Program 1981			

La fabricación de poliestireno modificado con hule involucra varias demandas adicionales: disolver concentraciones de 5-10% en peso de polibutadieno en estireno, a menudo un proceso de 10-20 horas; las condiciones de corte para lograr la inversión de fase y el tamaño de partícula deseado para un producto dado; control de la composición de fase para producir la morfología de partícula deseada; y temperatura y tiempo suficiente al final del proceso para lograr el entrecruzamiento, la formación de gel y el índice de hinchazón necesarios.

La formación de copolímero de injerto ocurre a través de la polimerización y al llevarse a cabo la inversión de fase se necesita suficiente cantidad de copolímero de injerto para tener

estabilidad de fase.

En el caso de un CSTR, se requieren reactores múltiples en serie para evitar cambios rápidos en composiciones de fase al mezclar un efluente de reactor con los siguientes contenidos de reacción, con pérdida de la morfología deseable.

Para un sistema basado en LFR, solo se necesita la adición de un disolvente de hule para satisfacer los requisitos antes mencionados.

En un sistema de reactor CSTR multizona la inversión de fase y el tamaño de partícula se logra en el reactor de la primera etapa, con el efluente entrando a un tanque sencillo, reactor con baffles operando como cinco etapas con un espacio de vapor común. Una alternativa es tener tres reactores CSTR en serie seguidos de un reactor adiabático para lograr alto contenido en sólidos. Las etapas múltiples son necesarias para lograr una morfología de partícula de hule favorable con CSTRs.

Los sistemas LFR evitan en forma inherente cambios repentinos en la composición de fase, siempre y cuando no se permita que ocurra un fuerte remezclado interno.

Generalmente la inversión de fase y la determinación del tamaño de partícula ocurre en el primer reactor. La tasa de formación de injerto es más alta inicialmente y la cantidad formada es adecuada para estabilizar las partículas. El campo de corte en el reactor es crítico para controlar el tamaño de partícula así como para satisfacer la tasa de corte mínima para inversión de fase, sin la cual el producto consiste de una red de hule entrecruzado continuo con propiedades marcadamente inferiores.

Después de que las partículas son formadas y clasificadas por tamaño, solo se aplica agitación suave para ayudar la transferencia de calor sin alterar la estructura de partícula. Se usan condiciones que produzcan el peso molecular deseado de la fase poliestireno.

Anterior a la desvolatilización, el polímero parcial es calentado a aproximadamente 200°C para entrecruzar la cadena de hule con objeto de proteger a las partículas de hule de los muy

altos campos de corte durante la fabricación. Después de esto sigue el corte en tiras, enfriamiento y corte en pelets.

Los primeros procesos comerciales fueron polimerización en suspensión para el poliestireno cristal o de uso general y masa en suspensión para el poliestireno impacto. Los procesos de hoy en día son típicamente procesos en masa continuos, donde el estireno o la solución estireno-hule se pasan a través de un tren de reacción hasta alcanzarse conversión óptima.

3.4.1 - POLIESTIRENO CRISTAL (CPS)

El poliestireno cristal se produce por polimerización de estireno en presencia de calor y algunas veces catalizador. La reacción es extremadamente exotérmica y el calor debe removerse eficientemente para mantener el balance de propiedades.

El CPS se fabrica mediante un proceso en suspensión o un proceso en masa continuo. La mayor parte del producto se fabrica por polimerización continua (problema con la remoción de calor y altas viscosidades de la masa de estireno parcialmente polimerizado). La viscosidad del producto se varía controlando en forma precisa la temperatura, el catalizador y los lubricantes internos. El solvente y el monómero de estireno que no reaccionaron son luego removidos por desvolatilización al vacío.

POLIMERIZACION EN SUSPENSION

En un proceso en suspensión intermitente típico, el monómero es suspendido en un volumen casi igual de agua usando un estabilizador de suspensión y agitación. Se agregan también catalizadores y agentes de transferencia de cadena. Los monómeros están dispersos en agua y son mantenidos en suspensión mediante

coloides protectivos (comunmente una combinación de un polímero soluble en agua -alcohol polivinílico- y ciertos compuestos inorgánicos, combinación pretratada con surfactante). Típicamente se emplean reactores encaquetados equipados con agitadores.

La reacción de polimerización es controlada por la temperatura del reactor y por los agentes de transferencia de cadena. El agua se usa como medio de enfriamiento para la reacción exotérmica y como medio de suspensión.

Una vez completada la polimerización, los agentes de suspensión son usualmente removidos mediante uno o varios pasos de lavado. El polímero obtenido en forma de cuentas duras se transfiere a un tanque de agitación, que es un tanque de alimentación a un proceso de centrifugación continua donde las cuentas se separan del agua. Las cuentas son secadas¹⁶ mediante el uso de un secador rotatorio, mezcladas con diferentes aditivos y finalmente alimentadas a un extrusor y luego a una máquina de peletización.

En el proceso en suspensión se puede lograr un bajo contenido de monómero residual usando un iniciador adecuado o por agotamiento con vapor.

POLIMERIZACIÓN EN MASA MODIFICADA O EN SOLUCION

En el proceso en masa el estireno es calentado para iniciar la polimerización por radical libre. La reacción usualmente se lleva a cabo en etapas, a temperaturas más altas sucesivamente. El calor de polimerización es removido por enfriamiento a través de una chaqueta o un elemento de enfriamiento interno, o mediante vaporización de parte del estireno que contiene al polímero; la viscosidad de la mezcla aumenta con la concentración de polímero. Para reducir la viscosidad y así facilitar la transferencia de calor, algunas veces se añade diluyente de etilbenceno; si solo se usa una cantidad relativamente pequeña de diluyente (5-15%), el proceso generalmente se considera un proceso de polimerización en masa modificado; si se emplean cantidades más grandes de diluyente, el proceso se considera un proceso en solución.

16. El secado del CPS es mucho más fácil que el del IPS, pues este último retiene más agua y es aproximadamente cinco a siete veces más difícil de secar.

La reacción de polimerización puede continuarse casi a completarse o, como es el caso más común, a una conversión de 70-80%. El estireno que no reaccionó es luego recuperado en un desvolatilizador. La cantidad de estireno y etilbenceno residual es relevante, especialmente por su efecto sobre la temperatura de distorsión al calor.

Un proceso en masa intermitente es simple en concepto, pero en una gran operación la remoción de calor se vuelve un problema y no pueden obtenerse productos con una DPM estrecha debido al remezclado. El proceso en masa contínuo no tiene estas desventajas, pero tiene el difícil problema mecánico de hacer frente a una solución altamente viscosa.

En las grandes plantas de hoy en día, los procesos en masa modificada o en solución se llevan a cabo en forma contínuo. En una instalación típica, la mezcla calentada de estireno, solvente e iniciador se bombea a través de una serie de polimerizadores, cada uno equipado con un agitador y varias zonas de intercambio de calor para controlar la reacción altamente exotérmica. La temperatura está típicamente cerca de 120°C al inicio y cerca de 160°C al final de esta línea.

La masa caliente es luego bombeada adentro de un tanque calentado de desvolatilización que está bajo presión reducida con objeto de flashear hacia afuera monómero no reaccionado y solvente (que son condensados y reciclados). El polímero viscoso caliente se alimenta directamente dentro de un extrusor que produce hebras que son enfriadas, cortadas e inmediatamente empaquetadas.

La reacción de polimerización por radical libre en solución no es diferente de la reacción en un proceso en masa, excepto que el solvente puede inducir transferencia de cadena. Solventes diferentes se comportan en forma diferente a este respecto; el etilbenceno provee mucha acción de transferencia de cadena; los xilenos dan poca. La presencia de un solvente retarda la reacción.

El proceso en solución es usado generalmente para fabricar

algunos copolímeros.

3.4.2 - POLIESTIRENO IMPACTO (IPS)

El poliestireno Impacto es producido generalmente disolviendo hule polibutadieno en estireno antes de la polimerización.

El hule se corta y disuelve en estireno, se filtra para remover geles y ayudantes de emulsión no deseados y se inicia la polimerización en un autoclave agitado. El contenido de polímero alcanza sólidos de 35-40% ya sea termicamente o con catalizadores (benzoilo o nitrilo de azobisisobutil o materiales similares). Para fabricar el IPS se requiere también un antioxidante para estabilizar el hule, un mercaptano como agente de transferencia de cadena, aceite mineral como lubricante interno y un compuesto de bromo para dar transparencia. Puesto que el hule es disuelto en estireno antes de ser agregado, se debe contar con las instalaciones correspondientes para añadir estas sustancias; aún más, debido a la presencia del hule, la mezcla reaccionante es más viscosa que en el caso de CPS y comunmente tiene que cambiarse el tipo de agitador.

Para hacer el IPS por cualquier proceso se requiere alguna disolución y prepolimerización preliminar. La agitación y otras formas de mezclado ayudan a producir un mejor material de impacto si el mezclado se lleva hasta pasar el punto de inversión de fase de la mezcla hule-poliestireno. Esta ocurre entre 10-18%, de manera que llevando a cabo prepolimerización a aproximadamente 30% se garantiza un buen producto de impacto ya sea por procesos de suspensión, en masa continuo o prensa.

POLIMERIZACION EN SUSPENSION (Y MASA EN SUSPENSION)

Cuando el estireno es polimerizado en una suspensión acuosa, el calor exotérmico es facilmente absorbido. Como la tasa de reacción en una suspensión acuosa es baja se debe agregar un

Iniciador químico; los iniciadores pueden clasificarse en forma amplia como de baja temperatura, que tienen una vida media de 0.1 - 3 hrs. a 85°C, y de alta temperatura, que tienen una vida media de 0.3 - 3 hrs. a 130°C. El primer grupo incluye al peróxido de benzilo (el más usado), peróxido de acetilo, terbutil peroxilsobutirato, etc. La mayoría de las formulaciones incluyen iniciadores.

En el proceso en suspensión, al alcanzarse el contenido de polímero de 40% (en sólidos), el material es suspendido en un recipiente de agua en proporciones cerca de 50:50.

Una serie de aumentos de temperatura desde 90°C a 115°C hasta 130°C se llevan a cabo en 8-10 horas para completar la polimerización. Usualmente se usan dos iniciadores o catalizadores (peróxido de benzilo y butilperbenzoato dterciario). El material es luego limpiado con agua y sacado del reactor hacia un separador mecánico. Las cuentas son lavadas en una centrífuga, se les retira el agua y se secan para reducir los volátiles a aproximadamente 0.5-0.7%. El material posteriormente es extruido a volátiles aún más reducidos de aproximadamente 0.2-0.25% o más bajo si se desea material resistente al calor.

El reactor en un proceso en suspensión es vertical y agitado. La capacidad de las líneas de operación está limitada por el tamaño del reactor. Según aumenta el tamaño, así lo hacen los problemas de diseño y fabricación.

Aunque el proceso ha ido declinando en importancia, unos cuantos fabricantes de poliestireno impacto aún utilizan el método de masa en suspensión. Este es usualmente un proceso intermitente en el cual la inversión de fase y la determinación del tamaño de partícula se realizan en un reactor CSTR de polimerización en masa antes de ser dispersados en agua con los aditivos apropiados. El IPS se hace disolviendo hule en estireno, haciendo reaccionar el estireno a poliestireno más allá del punto de inversión de fase y suspendiendo la masa con agua y surfactantes, peróxidos, etc, para terminar la polimerización.

Aunque los poliestirenos de alto impacto pueden producirse por

polimerización en suspensión, el principal proceso comercial usado actualmente es la polimerización en masa.

POLIMERIZACION EN MASA

En el proceso en masa, la mezcla estireno/hule/aditivo se alimenta a través de una serie de reactores y alcanza una conversión de 70 a 90%. La reacción puede llevarse a cabo térmicamente o usando iniciadores. En la producción del IPS una cantidad relativamente pequeña (5%) de elastómero usualmente polibutadieno, se disuelve en estireno.

En las etapas iniciales de la polimerización se forman usualmente dos fases líquidas: la fase continua que consiste de polibutadieno disuelto en estireno y la fase discontinua que consiste de gotitas de poliestireno disueltas en estireno. Algunos radicales de estireno reaccionan con el polibutadieno, resultando en la formación de cierta cantidad de copolímero de injerto.

En una etapa posterior de la polimerización, llevada a cabo típicamente bajo agitación vigorosa, se observa usualmente una inversión de fase de tal manera que la fase polibutadieno en estireno es ahora discontinua y está suspendida en la solución poliestireno en estireno. Con la polimerización en progresión, ambas fases llegan a ser tan viscosas que están, en efecto, congeladas en un arreglo permanente. Durante esta avanzada etapa de la reacción, una porción de la fase de elastómero se vuelve un gel insoluble como resultado de entrecruzamiento: la densidad de entrecruzamiento y la cantidad de este material de gel tienen gran efecto en las propiedades físicas de la resina terminada.

El proceso de polimerización subsecuente es el mismo que el descrito para poliestireno cristal.

En el proceso continuo, el material es desvolatilizado en un evaporador de película delgada o un desvolatilizador de engranaje y el material volátil es reciclado al proceso. El monómero residual en el poliestireno en un proceso en masa es a menudo removido por vaporización al vacío. Después de la

desvolatilización , el material es convertido al pelet final. Los procesos descritos en la tabla 3.2 son aplicables para GPS e IPS; la diferencia esencial es la adición de hule en el IPS.

Por último, en el método de bloque-prensa, después de alcanzar 40% de sólidos en la prepolimerización, el material es colocado dentro de una prensa o movido dentro de una torre continúa para la polimerización adicional. En la prensa la temperatura comienza a aproximadamente 90°C, se eleva a 125°C y luego a 160°C para completar la polimerización. En una torre continúa, el material pasa abajo a través de zonas (usualmente cuatro) comenzando a 90°, 130°, 150°C y posiblemente 200°C.

En este método el material era removido de la prensa, molido y extruído en un extrusor de desahogo para reducir el contenido volátil.

3.4.3 - POLIESTIRENO EXPANSIBLE (EPS)

POLIMERIZACION EN SUSPENSION

Las espumas de poliestireno expansible se producen polimerizando estireno con un solvente volátil. Usan el mismo proceso general de suspensión que para el poliestireno cristal, pero incorporan un agente de soplado (típicamente pentano) durante un proceso de impregnado. La mayoría de las partículas son cuentas hechas por polimerización en suspensión, pero tamaños más grandes pueden también hacerse por peletización.

El método generalmente preferido es una polimerización en suspensión de estireno en agua, a la que se introduce n-pentano en una etapa avanzada de la polimerización. El solvente es recogido por las diminutas esferas de poliestireno en tal forma que es, para todo uso práctico, encapsulado, permitiendo una expansión forzada de las cuentas por calentamiento en cualquier tiempo que se desee.

Las cuentas de poliestireno de tamaño y peso molecular

adecuados pueden además ser impregnadas con solventes como n-pentano al hacerlas caer en tambos de rotación encerrados, bajo condiciones controladas de temperatura, humedad, y concentración de solvente.

3.4.4 - POLIMERIZACION EN EMULSION

El proceso en emulsión se usa comercialmente solo para hacer látices de poliestireno que tienen un mercado decadente.

La tabla 3.9 muestra los principales licenciadores de las tecnologías más modernas para los tres diferentes tipos de poliestireno.

TABLA 3.9 PRINCIPALES LICENCIADORES DE TECNOLOGIA PARA PS			
GPS / HIPS		EPS	
PROCESO:			
MASA	SUSPENSION	SUSPENSION	
ATOCHEM	COSTAIN P.	ARCO	HOECHST
CDF CHIMIE/BADGER	DENKA	BASF	HUELS
CHEVRON	MONTEDISON	CDF CHIMIE	MONTEDISON
COSDEN	PETROBAS	COSTAIN P.	SHELL
COSTAIN PETROCARBON			
HOECHST			
MONSANTO			
TOYO ENGINEERING			
Fuente: European Chemical News - Octubre 1987			

3.5 - DESCRIPCIÓN DE PROCESOS COMPETITIVOS

A continuación se presenta la descripción de tres procesos típicos para la fabricación de GPS, IPS y EPS.

3.5.1- TECNOLOGIA MONSANTO PARA GPS (PROCESO DE POLIMERIZACION EN MASA CONTINUO)

El proceso mostrado está basado en patentes asignadas a Monsanto.

El estireno fluye sucesivamente a través de tres reactores agitados verticales a 138°, 178°, y 180°C, las presiones correspondientes son 3, 1.7 y 1.6 atm. En el primer reactor, el calor de polimerización es removido mediante enfriamiento por chaqueta y alimentación fría. En el segundo y tercer reactores, el calor es removido evaporando algo del monómero, que luego es condensado y reciclado al primer reactor. El polímero del tercer reactor contiene 20% de monómero. El monómero es removido en un desvolatilizador en dos etapas de vacío (200mm y 30mm Hg) a 232°C. El vapor de monómero de las dos etapas es recuperado circulando líquido en dos contactores. El polímero del desvolatilizador es extruido y peletizado.

Prácticamente todo el GPS se hace mediante el proceso en masa continuo.

3.5.2 - TECNOLOGIA MONSANTO PARA IPS - MODIFICADO (PROCESO DE POLIMERIZACION EN MASA CONTINUO)

El proceso mostrado está basado en patentes asignadas a Monsanto.

Hule polibutadieno disuelto en estireno, se une a la alimentación de estireno y entra a un reactor agitado vertical junto con antioxidante y un lubricante interno (butil estearato y aceite de soya). Se tienen dos reactores en serie. El segundo reactor tiene varios compartimentos y es horizontal. Las temperaturas y presiones en los reactores son 124°C y 1.34 atm para el reactor uno y 145-160°C y 1.34 atm para el reactor dos. En el primer reactor el calor de polimerización es removido mediante enfriamiento por chaqueta y alimentación fría. En el segundo reactor, el calor es removido evaporando algo del monómero que es luego condensado y reciclado al primer reactor. El polímero del reactor dos contiene 30% de monómero. Este monómero es removido en un desvolatilizador de dos etapas de vacío (200mm y 30mm Hg) a 232°C. El vapor de monómero de las dos etapas es recuperado circulando líquido en dos contactores. El polímero del desvolatilizador es extruido y peletizado.

Los rendimientos de producto sobre estireno y polibutadieno son ambos 98.8%. El producto tiene 8% de polibutadieno; peso molecular de 51,000; índice de dispersión de 3.1; partículas de hule promedio de 1.5 micrones y fuerza de impacto Izod (ft-lb/in) de 1.3.

El IPS es ahora hecho predominantemente por un proceso en masa continuo.

3.5.3 - TECNOLOGIA BASF PARA EPS (PROCESO DE POLIMERIZACION EN SUSPENSION INTERMITENTE)

El proceso mostrado está basado en patentes asignadas a BASF y Hoechst.

La polimerización de estireno toma lugar en agua desmineralizada que contiene un agente de suspensión, el cual es un coloide formado de polivinilpirrolidona, pirrofosfato de sodio, estireno y agua. Además se añade un iniciador (peróxido de benzilo y terbutil perbenzoato) y un retardante de flama (hexabromociclododecano). Después de tres horas se agrega un agente de soplado (pentano). La reacción es conducida de acuerdo a una secuencia de paso que comienza a 90°C y termina a 120°C que requiere 9 horas. El lote conteniendo las cuentas de poliestireno es entonces centrifugado para remover el agua. Las cuentas lavadas son tamizadas, secadas en un secador de columna y luego empacadas. Las cuentas fuera de tamaño son recicladas. Parte del filtrado y agua de lavado son reciclados para formar agente de suspensión; el resto se trata con persulfato de amonio antes de ser descargado para tratamiento de desperdicio.

El poliestireno expansible (EPS) se hace comercialmente mediante suspensión intermitente.

3.6 - ANALISIS TECNICO - ECONOMICO

POLIMERIZACION EN MASA

Polimerización en presencia exclusivamente de monómeros reaccionantes, catalizadores y aditivos.

Ventajas:

- Mayor pureza.
- No requiere proceso posterior de transformación.
- Más económica.

Desventajas:

- Problemas de remoción de calor.
- Problemas en el manejo de materiales de muy alto peso molecular.

POLIMERIZACION EN SUSPENSION

Polimerización en presencia de un medio acuoso y un agente suspensor.

Ventajas:

- Alta eficiencia de remoción de calor.
- Se evita fácilmente el problema de la alta viscosidad.
- Calidad uniforme.
- Facilidad en el manejo del material.

Desventajas:

- Agua contaminada y materiales extra.
- Requiere equipo de transformación para obtener pelets.
- Proceso costoso por la pérdida de las ventajas económicas de la operación continua.

POLIMERIZACION EN EMULSION

Polimerización en presencia de un medio acuoso y un agente emulsificante.

Ventajas:

- Alta eficiencia de remoción de calor.
- Mayor estabilidad interfase monómero/agua.
- Obtención de materiales de alto peso molecular.

Desventajas:

- Dificultad para la eliminación del agente emulsificante.
- Requiere sistema de coagulación.
- Alto costo.

La tabla 3.10 presenta un sumario de los aspectos económicos de los procesos para los diferentes tipos de poliestireno.

TABLA 3.10 SUMARIO DE ASPECTOS ECONÓMICOS DE LOS PROCESOS EN MASA CONTINUOS PARA POLIESTIRENO USO-GENERAL E IMPACTO Y DEL PROCESO EN SUSPENSIÓN INTERMITENTE PARA POLIESTIRENO EXPANSIBLE

COSTOS DE MATERIAS PRIMAS Y SERVICIOS, CENTAVOS DE DOLAR/KG		COSTO UNITARIO		USO-GENERAL		EXPANSIBLE	
				CONSUMO/TON		IMPACTO	
				USO-GENERAL		EXPANSIBLE	
MATERIAS PRIMAS	97.0 C/KG	1.012 ton	0.925 ton	0.921 ton	0.881 ton	98.7	89.25
Poliestireno	1.57 C/KG			0.001 ton			12.88
Antioxidante	14.66 C/KG			0.001 ton			1.48
Expansivo de bulleto	1.28 C/KG			0.001 ton			0.13
Acetil de soja	45.7 C/KG			0.001 ton			0.04
Óxido de zinc	37.2 C/KG			0.001 ton			0.04
Óxido de aluminio	0.001 ton			0.001 ton			0.04
Costo total de materias primas						98.7	89.25
SERVICIOS	1.4 C/KG	18 m ³	18 m ³	21 m ³	18 m ³		
Área de refrigeramiento	1.4 C/KG	18 m ³	18 m ³	21 m ³	18 m ³		
Vapor	0.15 C/ton	0.05 ton	0.05 ton	0.15 ton	0.26 ton		0.02
Electricidad	93 KWH	93 KWH	93 KWH	99 KWH	90 KWH		0.24
Área de proceso	17.7 C/m ²	111 C-est	146 C-est	146 C-est	133 m ²		0.21
Costo indirecto	0.33 C/m ²						0.02
TOTAL							
INVERSION, MILLONES DE DOLARES							
Límites de batería	6.9	2.5	7.1	8.8	7.1		
Equipo auxiliar	9.4	10.4	15.9				
Capital fijo total	98.17	104.63	107.36				
Materias primas	98.65	105.27	107.95				
Costos variables	0.48	0.44	0.59				
Otros costos	30.64	32.28	37.57				
Costo de producción	129.29	137.55	145.52				

Costos de mantenimiento, mano de obra, impuestos, energía, depreciación, gastos generales, depreciación y de venta, etc. etc.

3.7 - DISCUSION

Aunque el proceso en suspensión fué alguna vez el proceso dominante para la fabricación de poliestireno y aún es usado en muchas plantas (especialmente para IPS y EPS), es poco probable que sea usado en nuevas instalaciones por razones como la baja tasa de reacción, adición de aditivos y por consiguiente mayores costos de producción. Esto no es tan definitivo para fabricar EPS, pues el agente de soplado puede distribuirse y absorberse más equitativamente en una suspensión acuosa que en una mezcla en masa de estireno y poliestireno.

Por los años 70's una planta para fabricar poliestireno impacto que utilizaba el proceso en suspensión tenía mejor economía en el costo de equipo para la misma capacidad que una planta con proceso en masa de operación continua, debido a equipo adicional de esta última; teniendo mayores costos de instrumentación y "know-how" que el sistema en suspensión.

Sin embargo, el costo de operación del proceso continuo era menor que el de suspensión de capacidad similar.

El costo de la planta variaba en base al tamaño de equipo, el grado de sofisticación del proceso y la cantidad de manejo individual y automatización usada.

Una planta para CPS tenía un costo menor que una para IPS en ambos casos. No se recomendaba una misma planta para producir los dos tipos de poliestireno debido a los posibles problemas de contaminación.

Ya por estos años, el proceso de prensa había dejado de ser competitivo por las grandes dificultades de manejo. Aún cuando en algunos lugares la descarga de la operación prensa era automática, el producto requería operaciones substanciales posteriores para garantizar calidad lote por lote.

Para el IPS los costos de planta del proceso continuo eran los mismos que para el proceso en suspensión hasta el área de

reactor. Asumiendo que la extrusión y otras áreas de almacenaje y construcción eran iguales, las diferencias básicas de costo eran los reactores, los tanques de reserva, el área de desvolatilizador y los bombas de engranaje (para varios reactores).

La mayoría de los esfuerzos para reducir el costo de sistemas continuos se enfocaron en el reactor y el área de desvolatilización. El extrusor de desvolatilización fue un intento para preparar un producto aceptable. Estos sistemas carecían de alguna canalización en el centro del reactor y no producían los materiales de mayor grado. La distorsión al calor y el índice de fluidez eran usualmente puntos débiles para estos productos, lo que fue cambiando paulatinamente al mejorar los productos con buenos costos.

El proceso en suspensión era preferido sobre el proceso continuo porque la planta de suspensión podía ofrecer comunmente para mercadeo más tipos de materiales que la planta de operación continua con tipos limitados. Los diversos tipos en un sistema continuo requerían de algún tiempo muerto produciendo además algo de material fuera de grado para cada cambio.

Hoy en día esto ha cambiado por la optimización que se ha hecho del proceso en masa continuo, gracias a los aditivos (como iniciadores químicos y agentes de suspensión) y a los procedimientos¹⁷ utilizados, con lo que actualmente el costo de producción del proceso en suspensión es mayor que aquel para el proceso en masa.

Sin embargo, algunos autores afirman que el proceso en suspensión da un producto con mayor temperatura de distorsión al calor pues al usar un iniciador de alta temperatura y elevar la temperatura en la etapa final de la reacción, se puede reducir fácilmente el monómero residual a cerca de 0.02%; mientras que un producto hecho por polimerización en masa a menudo tiene un

17. Los sistemas continuos deben tener funcionamientos largos en el mismo tipo de material para lograr los más bajos costos posibles.

contenido de monómero residual de al menos 0.1%, siempre que el producto no sea desvolatilizado aún más en un extrusor desvolatilizante.

Por otro lado, el IPS con un alto contenido de hule solo puede hacerse mediante un proceso en suspensión; sin embargo, esto último lo contradicen algunas patentes. Además de que el GPS hecho por el proceso en suspensión puede contener algunas impurezas y no ser cristal transparente.

CAPITULO IV

POLIETILENO DE BAJA
DENSIDAD CONVENCIONAL

4.1 - DESCRIPCION

INTRODUCCION

Dentro de todos los polímeros, el polietileno presenta la fórmula química más simple, porque únicamente está constituido por carbón e hidrógeno. Su preparación fué descrita primeramente en 1898 a partir de diazometano y el llamado polimetileno; a partir del etileno se descubrió en forma accidental en 1933, al encontrar un polvo blanco en un recipiente a presión.

Basicamente existen dos procesos industriales para obtener el polietileno: el proceso de alta presión, con el que se producen polietilenos de baja densidad y bajo peso molecular; y el proceso de baja presión para la producción de polietilenos de altos pesos moleculares con densidades bajas y altas. En dichos procesos se sustituyen las altas presiones por el uso de catalizadores como los de Ziegler-Natta.

Una forma práctica para distinguir al polietileno lineal del ramificado es considerando el método de fabricación.

El PE lineal, el cual abarca al ultra-baja-densidad (PEUBD), el de muy baja densidad (PEMBD), el lineal de baja densidad (PELBD), el de alta densidad (PEAD), alta densidad alto peso molecular (PEAD-APM), y el ultra alto peso molecular (PEAD-UAPM) es polimerizado en reactores mantenidos a presiones bastante menores que aquellas requeridas en reactores usados para fabricar PE ramificado. Al fabricar PE ramificado (PEBD -convencional), el parámetro de polímero crucial de densidad (el cual en cierta forma describe la cercanía y regularidad o cristalinidad del empaquetamiento de las cadenas largas del polímero) es variado mediante cambios en la presión y calor del reactor. La densidad del PE lineal, por otro lado, varía con la cantidad de comonomero usado con etileno. El comonomero forma ramificaciones de cadena corta a lo largo de la cadena principal del etileno, y debido a que las ramificaciones originan separaciones entre las cadenas principales del polímero, mientras mayor es la cantidad de

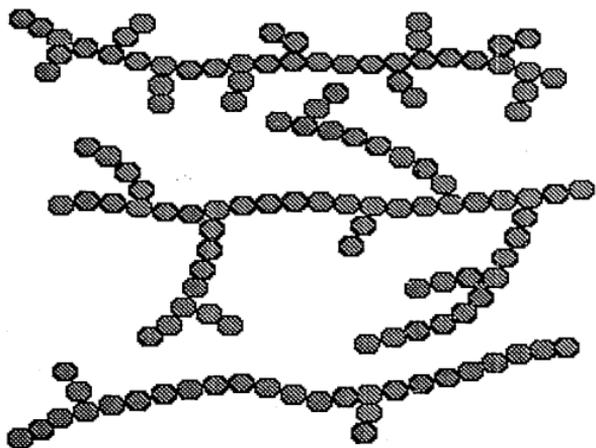
comonomero, menor es la densidad del polímero (fig 6.1).

En contraste, el PE ramificado tiene ambas ramificaciones cortas y largas. Esta es una razón por la que las propiedades del PELBD, por ejemplo, difieren de alguna forma de aquellas de su análogo ramificado, PEBD convencional. Como lo sugiere su nombre, el PELBD es más "lineal", más cristalino, y por ello se procesa en forma diferente y presenta diferente desempeño de uso final (figura 4.1).

Otras diferencias entre las propiedades del lineal y el ramificado son atribuibles a los constituyentes químicos. Aunque el monómero principal para ambos es etileno, existen diferencias distintivas en el tipo de comonomero. Aunque el PE lineal está disponible en forma de homopolímero (los grados de PEAD de densidades más altas son homopolímeros), la mayoría de los grados lineales son copolímeros y tienen como sus comonomeros materiales de alfa-olefinas tales como buteno, hexeno, 4-metil-1 penteno, y octeno. Todo el PEBD convencional, en contraste, es homopolímero, y los copolímeros de PE ramificado típicamente tienen como comonomero moléculas "polares" como el acetato de vinilo (para EVA), ácido acrílico (para EAA), y otros que imparten propiedades especiales tales como la capacidad de adhesión.

El grupo de términos PEUBD, PELBD, y PEAD es suficiente para describir completamente el rango de polietilenos lineales disponibles. La densidad no es el único parámetro importante, sin embargo, para determinar los tipos de polietilenos lineales disponibles. Los polímeros que caen dentro del rango de densidad descrito arriba pueden ser variados aún más, por ejemplo, manipulando factores como el peso molecular.

Fig.4.1. Estructuras de las cadenas de **PEAD** (arriba), **PEBD** convencional (centro), y **PELBD** (abajo). Fuente: Modern Plastics Encyclopedia Mid-Oct 1990.



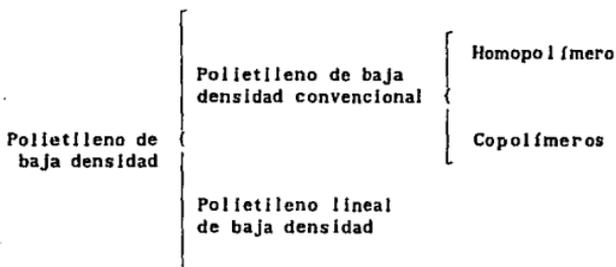
A continuación se presenta la tabla 4.1, que clasifica a los polietilenos por sus densidades y pesos moleculares.

TABLA 4.1 CLASIFICACION DE LOS POLIETILENOS		
T I P O S :	DENSIDAD	PESO MOLECULAR
Polietileno de baja densidad convencional (PEBD)	0.910-0.940	100 000-500 000
Polietileno lineal de baja densidad (PELBD)	0.916-0.940	50 000-200 000
Polietileno de muy baja densidad (PEMBD)	0.900-0.915	
Polietileno de ultra baja densidad (PEUBD)	menor a 0.9 hasta 0.860	
Polietileno de alta densidad (PEAD)	0.941-0.965	50 000-250 000
Polietileno de alto peso molecular y alta densidad (PEAD - APM)	0.944-0.955	300 000-600 000
Polietileno de ultra alto peso molecular (PEAD - UAPM)	0.940	3 000 000 - 6 000 000
Fuente: IMPI 1989		

POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD CONVENCIONAL

El término polietileno de baja densidad agrupa a varios productos homopolímeros y copolímeros de etileno distintos química y físicamente con gravedades específicas en el rango de 0.910-0.940.

Los dos miembros principales de la familia de PEBD son el polietileno de baja densidad convencional, el cual tiene estructura ramificada, y el polietileno lineal de baja densidad (PELBD), el cual tiene una estructura lineal.



El PEBD convencional homopolímero es aún el mayor componente de la familia de PEBD, fué comercializado para recubrimiento de alambre a principios de los 40's lo cual lo hace el miembro más viejo de la familia de las resinas de polietileno.

QUIMICA Y PROPIEDADES

El PEBD homopolímero tiene una combinación única de propiedades: dureza, alta resistencia al impacto, baja temperatura de fragilidad, flexibilidad, procesabilidad, transparencia de película, resistencia química, baja permeabilidad al agua, estabilidad y propiedades eléctricas sobresalientes.

A diferencia de la estructura lineal que se obtiene en otros procesos de polietileno (PEAD y PELBD), el polímero resultante del proceso de alta presión tiene una estructura ramificada (fig. 4.1) y es parcialmente cristalino. Estas ramificaciones (por

ejemplo etilos o butilos) dan al PEBD homopolímero, sus propiedades sobresalientes de claridad, flexibilidad, y facilidad de extruirse. El peso molecular varía entre 100,000 y 500,000.

La caracterización de las resinas de PEBD homopolímeras para varias aplicaciones en las que son empleadas, se hace por medio del balance de tres propiedades moleculares críticas, peso molecular, cristalinidad, y distribución del peso molecular (DPM).

El MI afecta las propiedades de flujo de la resina y las propiedades relacionadas a las grandes deformaciones del producto terminado. Disminuyendo el MI, aumentan la mayoría de las propiedades de resistencia, mientras que disminuyen la facilidad de flujo y la capacidad de adelgazamiento de la resina a calibres delgados durante la fabricación.

El grado de cristalinidad en el PEBD homopolímero es función de la cantidad de ramificaciones de cadena corta presentes en la resina. Para el PEBD homopolímero la cristalinidad normalmente cae en el rango de 30 a 40%. Las resinas de PEAD, las cuales tiene una menor cantidad de ramificaciones de cadena corta, pueden alcanzar valores de cristalinidad de hasta 75%.

Un incremento en la cristalinidad en el PEBD convencional da como resultado un aumento en rigidez, resistencia química, propiedades de barrera, y resistencia a la tensión y al calor; y una disminución en la resistencia al impacto, resistencia al rasgado y resistencia a la ruptura bajo tensiones ambientales.

La DPM afecta principalmente las propiedades relacionadas con el flujo. Al mismo peso molecular promedio, las resinas con distribuciones amplias, exhiben mejor fluidez durante el procesamiento, que las que tiene una distribución angosta. La MWD no tiene ningún efecto sobre las propiedades de uso final; sin embargo, el efecto de la DPM es dominado generalmente por cambios en el peso molecular.

PROCESAMIENTO

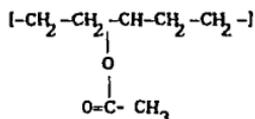
Los grados de PEBD homopolímero son accesibles para satisfacer los requerimientos de la mayoría de las técnicas de procesamiento: extrusión de película soplada, extrusión de película cast,

recubrimiento por extrusión, recubrimiento de cables y alambres, moldeo por inyección, y moldeo por soplado.

COPOLIMEROS

Los copolímeros etileno-acetato de vinilo (EVA) son los copolímeros no lineales de etileno de mayor importancia comercial.

Los copolímeros EVA pertenecen a una familia de productos con una amplia variedad de propiedades y aplicaciones.



La película producida por extrusión es la principal aplicación del EVA donde mejora la claridad, la resistencia al pinchado, la resistencia al impacto y da una baja temperatura de sellado en caliente. Estas propiedades hacen al EVA una resina superior para muchas aplicaciones de empaqueo flexible de alto desempeño. Los copolímeros de EVA más comúnmente usados para película contiene entre 2 y 5% de acetato de vinilo, aunque algunos contienen hasta 18% .

Las propiedades similares a las del hule de los copolímeros EVA con alto contenido de acetato de vinilo son usados como ventaja en muchas aplicaciones de extrusión y moldeo. Los contenidos de acetato de vinilo en grados de moldeo por inyección y adhesivos fluctúan entre 7-30% y 16-33% respectivamente.

La compatibilidad de los copolímeros de acetato de vinilo altos los hacen una elección favorita para mezclas con desechos parafínicos y/o elastómeros.

Otros copolímeros de etileno comunes son: etileno-metacrilato (EMA), etileno-acrilato de etilo (EEA), etileno-acrilato de butilo (EBA) y los copolímeros ácidos como los copolímeros etileno-ácido acrílico (EAA) etc.

4.2 - MERCADO DEL POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD CONVENCIONAL

4.2.1 - MERCADO INTERNACIONAL

La primera mitad de la década de los 80's fué una etapa de cambio dinámico en el negocio del polietileno de baja densidad a nivel mundial, guiado principalmente por desarrollos tecnológicos y de mercado. Entre los principales cambios estuvo la rápida comercialización del PELBD y su exitosa captura de muchos mercados del PEBD convencional. Aunque el PELBD ha penetrado fuertemente en el mercado del PEBD convencional, uno de los principales factores que continúan haciendo al PEBD convencional disponible en el mercado, es que cada proceso produce un determinado tipo de producto, es decir, muchos mercados están sujetos a determinados tipos de proceso, como por ejemplo los mercados de gran volumen de película clara y los recubrimientos por extrusión donde el PEBD convencional seguirá dominando.

CAPACIDAD INSTALADA

La capacidad instalada mundial registrada hasta fines de 1989 para PEBD convencional fué de 16.5 MM ton/año aproximadamente. Estados Unidos, Europa Occidental y Japón contribuyen con casi el 60% de la capacidad total mundial.

Se pronostica que se añadirán un poco más de 2.0 MM ton en los próximos cinco años alcanzando una capacidad total de 18.7 MM ton/año para 1994.

En la tabla 4.2 se muestra la capacidad instalada mundial para fines de 1989 y la pronosticada para fines de 1994.

TABLA 4.2 CAPACIDAD MUNDIAL PEBD CONVENCIONAL EN 1989 Y 1994

REGION/PAIS	CAPACIDAD (MTON)	
	1989	1994
NORTEAMERICA		
CANADA	394	335
E.U.A.	3,899	4,538
MEXICO	309 ^a	309
EUROPA OCCIDENTAL	4,633 ^a	5,193 ^d
JAPON	1,515 ^b	1,395 ^b
OTROS	5,792 ^c	6,931 ^e
TOTAL	16,502	18,701

Fuente: World Petrochemicals SRI International-1990

PRODUCCION

La producción total mundial de PEBD convencional en 1989 fué de aproximadamente 12.8 MM ton¹⁸. En la figura 4.2 se muestra la producción de las tres regiones industriales más importantes (E.U.A, Europa Occidental y Japón) para el periodo comprendido entre 1984 y 1989.

CONSUMO

El consumo mundial de PEBD convencional se ha incrementado a un tasa promedio de 2% al año desde 1984, alcanzando casi 9.8 MM ton en 1989, aunque si se considera que además se consumieron 3.7 MM ton sin especificar si eran PEBD convencional o PELBD en la región denominada como "otros", el consumo total podría haber alcanzado alrededor de 12.4 MM ton si se considera el nivel de penetración del PELBD de 14% esperado para ese año en esa región. La tabla 4.3 muestra el consumo mundial de PEBD convencional por regiones en 1989, mientras que la figura 4.3 muestra el

a Se Incluyen 218 M ton de capacidad opcional PEBD/PELBD.

b Se Incluyen 127 M ton de capacidad opcional PEBD/PELBD.

c Se Incluyen 267 M ton de capacidad opcional PEBD/PELBD.

d Se Incluyen 808 M ton de capacidad opcional PEBD/PELBD.

e Se Incluyen 880 M ton de capacidad opcional PEBD/PELBD.

18. Se estima que entre 10 y 15% de esta producción son copolímeros.

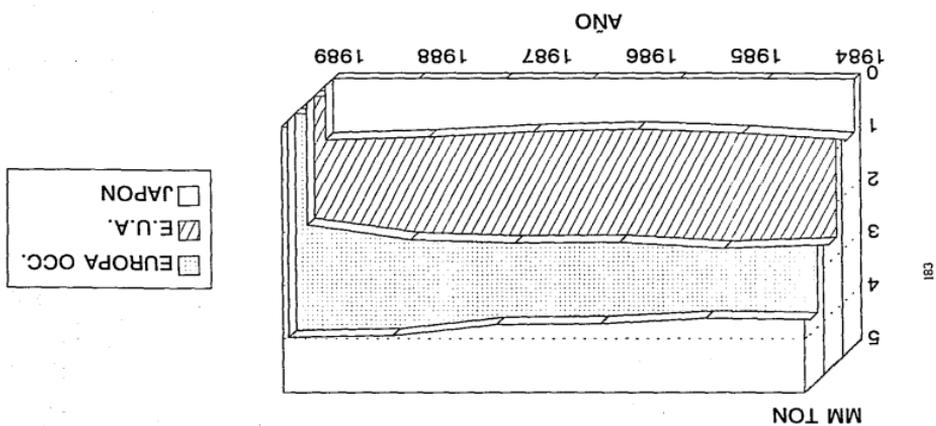


FIG. 4.2
 PRODUCCION DE PEBD CONVENCIONAL

consumo para las tres regiones industriales más importantes durante el período de 1984 a 1989.

Estados Unidos, Europa Occidental y Japón abarcaron el 71.4% del consumo total mundial de PEBD convencional en 1989. El consumo de la región denominada como "otros" representa más de una cuarta parte del total mundial.

REGION/PAIS	CONSUMO (MTON)	% DEL TOTAL
NORTEAMERICA		
CANADA	230	2.4
E.U.A.	2,300 ¹⁹	23.6
MEXICO	345	3.5
EUROPA OCCIDENTAL	3,721 ²⁰	38.1
JAPON	952	9.7
OTROS	2,218	22.7
TOTAL	9,766	100.0

Fuente: World Petrochemicals SRI International-1990

El consumo por uso final registrado en 1988 se muestra en la tabla 4.4.

Las películas siguen siendo por mucho el mayor consumo del PEBD, en particular para el PEBD convencional este consumo varió de 44-75% del consumo total. Aunque el PEBD convencional abarcó desde un 84% en Europa Occidental hasta un 54% en Estados Unidos del mercado total de película del polietileno de baja densidad, su participación ha venido disminuyendo como en muchos otros mercados debido a la penetración del PELBD. Del total del consumo de película la mitad generalmente se usa para empaçado, ya sea empaquetado de alimentos como productos horneados, productos lácteos, alimentos congelados, produce, carne y pescado, dulces y galletas, o empaquetado que no involucra alimentos como

19. 26% copolímeros

20. 16% copolímeros

CONSUMO DE PEBD CONVENCIONAL

FIG. 4.3

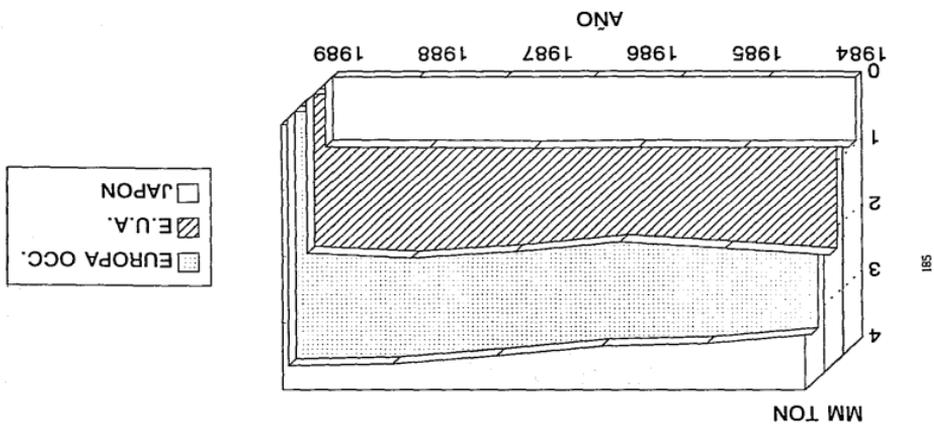


TABLA 4.4 CONSUMO DE PEBD CONV. POR USO FINAL EN 1988

	C O N S U M O (X)		
	E.U.A.	EUROPA OCC.	JAPON
Películas y láminas	64.0	75.0	44.0
Moldeo por inyección	8.0	5.0	5.0
Recubrimiento por extrusión	14.0	8.0	22.5
Cables y alambres	2.5	4.0	6.0
Tubos y conductos	0.5	3.0	1.5
Otros	11.0 ^a	5.0	21.0
TOTAL	100.0	100.0	100.0

Fuente: World Petrochemicals SRI International-1990

sacos industriales, y bolsas para tiendas, almacenes y prendas de vestir.

La otra mitad del mercado de película encuentra sus principales aplicaciones en envolturas y bolsas caseras, bolsas para basura, laminado industrial y equipo rodante, películas para la agricultura y forros de pañal desechable.

El *recubrimiento por extrusión* es el segundo mayor consumidor de PEBD convencional. Las aplicaciones típicas son, recubrimiento de papel y cartón, productos para empaqueo de líquidos como leche y jugos, recubrimiento de hojas delgadas de metal para proveer una capa de sellado en caliente en estructuras multicapa de película y recubrimiento de papel y tela para proveer una barrera contra la humedad. El recubrimiento por extrusión es una de las áreas de crecimiento más rápido debido principalmente a las innovaciones en la tecnología de empaqueo.

El *moldeo por inyección* es el tercer mayor consumidor de PEBD convencional en Estados Unidos y Europa Occidental, mientras que en Japón ocupa el cuarto lugar. Las aplicaciones más comunes son, tapas de todo tipo para envases, artículos para el hogar y juguetes.

a. Incluye moldeo por soplado y perfiles por extrusión

En *Estados Unidos* como en el resto del mundo las películas son el mercado más grande del PEBD. En 1988 este uso final representó cerca del 60% del consumo total de PEBD. Se espera que el crecimiento de este mercado sea a un rango de 3.2% al año hasta 1993. En la figura 4.4 se muestra un desglose del mercado de película en Estados Unidos en 1988, el cual es similar en cierto grado al de Europa Occidental en cuanto a su distribución.

Solo observando el tamaño del mercado y las tasas de crecimiento proyectado, podría dar la impresión de ser un mercado maduro establecido. Sin embargo, la actividad dentro del mercado de película es muy dinámica debido a la competencia del PELBD con el PEBD convencional y con el EVA, y también al continuo desarrollo de nuevos mercados entre mercados establecidos más viejos. Los mercados de película de PEBD para empaçado se están desarrollando hasta el punto donde cada uso requiere una resina diferente. Las películas de alto desempeño son el sector de más rápido crecimiento en el mercado de empaçado de alimentos, por medio de películas de mayor resistencia y menos permeables (barrera).

El PEBD convencional es usado en gran cantidad de aplicaciones para empaçado de alimentos, abarcando desde grandes volúmenes como envoltura de pan hasta aplicaciones muy especializadas como envolturas de productos lácteos y carne en general. Muchas de estas aplicaciones están bien establecidas, pero desarrollos recientes en coextrusión y estructuras laminadas continúan guiando este mercado. El PELBD no ha penetrado en este sector en la misma proporción que en otros mercados, las razones se mencionan en la sección 6.2.

Los recubrimientos por extrusión se usan también extensamente para empaçado de alimentos.

El empaçado industrial y comercial incluye diferentes productos en los cuales las películas de baja densidad ayudan a contener otro producto o en las cuales una película es componente de un

PELICULA 2,916 58% PEBD CONVENCIONAL 42% PELBD	EMPAACADO 1,810 62% PEBD CONV 38% PELBD	ALIMENTOS, 513 80% PEBD CONV. 20% PELBD	Productos horneados 172 Frutas y vegetales 109 Carne/pescado 100 Alimentos congelados 52 Lácteos 29 Dulces 23 Otros 28
		INDUSTRIAL Y COMERCIAL, 1,027 57% PEBD CONV. 43% PELBD	Sacos industriales 297 Película extensible 154 Sacos de carga pesada 150 Bolsas para mostrador 100 Película contraible 98 Envolturas 95 Otros 133
		BOLSAS DE CARGA 270 47% PEBD CONV. 53% PELBD	Bolsas para ropa 63 Bolsas supermercado 61 Bolsas abarrotos 52 Empacado húmedo 39 Otros 54
		BOLSAS PARA BASURA 571 20% PEBD CONV 80% PELBD	
	NO EMPACADO 1,106 41% PEBD CONV 59% PELBD	OTROS, 535	Bolsas para alimentos 141 Laminado industrial (y eq. rodante) 109 Película para uso agrícola 98 Forro para pañal desechable 88 Otros 99

Figura 4.4 Distribución del mercado de película de PEBD en Estados Unidos (m ton).

Fuente: Chemical Economics Handbook SRI International-1990

contenedor multicapa. El mercado más grande de este sector son los sacos industriales seguido por sacos de carga pesada y envoltura extensible, aunque en este último sector las películas de PEBD convencional solo ocupan un pequeño segmento debido a su inadecuado desempeño y su alto costo por carga. Este es uno de los sectores donde el PELBD ha penetrado más fuertemente y se espera que esta penetración sea cada vez mayor.

Los sacos de carga pesada de plástico para embarque son contenedores flexibles para empaqueo de materiales que fluyen libremente como, resinas y productos salados.

Los usos para empaqueo de película contraíble continúan expandiéndose. La película contraíble es usada para envolver, envoltura individual, carga de objetos sobre cartón, y otras aplicaciones de venta al por menor. Los sistemas de película contraíble son usados generalmente para paquetes de alto perfil, artículos pesados, de productos perecederos suaves como productos horneados, y para envolver productos en cajas o cuerpos de plástico transparente. El desempeño de la película contraíble ha sido mejorado mucho por el uso de PELBD de distribución de peso molecular angosta en mezclas débiles con PEBD convencional.

Además de aquellas compañías que se activan en el mercado de PELBD, muchos productores de PEBD convencional están haciendo resinas con índices de fluidez fraccionales que son especialmente adecuadas para aplicaciones industriales y comerciales.

Los plásticos se han movido rápidamente dentro de los mercados de sacos y bolsas para almacenes y tiendas, donde es importante la alta resistencia y el bajo costo. En 1988 más de la mitad del mercado de sacos para abarrotes fué abarcado por plásticos. En este sector el PEBD convencional tiene una participación pequeña, ya que el mercado total esta repartido entre PELBD y PEAD. El uso de empaqueo húmedo para contener la humedad desarrollada por alimentos congelados no se espera que se afecte por la creciente penetración de sacos para abarrotes. En las bolsas para prendas de vestir y bolsas para supermercados, la apariencia y el tacto de la película también son importantes, y la textura y la buena capacidad de impresión del PEBD convencional

lo han mantenido compartiendo gran parte de este mercado.

El consumo de bolsas para basura sumó cerca del 20% del total de PEBD en 1988. De las 1260 M ton consumidas en ese año el PEBD convencional solo participó con un 20%. Este ha sido, entre los mercados de gran volumen de PEBD convencional en donde el PELBD ha penetrado más fuertemente.

En el sector de película de no empaquetado denominado como "otros", los segmentos que se espera tengan el crecimiento más rápido son: películas y láminas para uso agrícola, cuyo crecimiento se espera de 10% al año (el más alto de todos los sectores) y que encuentra su principal aplicación en películas para cubrir plantas en sembradíos y hortalizas; forros para pañales desechables y productos desechables no-tejidos. Otra aplicación importante en este sector son las bolsas para envolver alimentos.

El segundo gran consumo de PEBD convencional en Estados Unidos después de película es el recubrimiento por extrusión. Desde la década pasada el mercado de recubrimiento por extrusión ha crecido un promedio de 4% al año, aunque cada año el mercado ha cambiado considerablemente en función de las condiciones económicas. Sin embargo, la rápida expansión de usos para muchos sistemas de empaquetado que consumen plásticos podría proveer numerosas oportunidades de crecimiento para el recubrimiento por extrusión en los próximos cinco años.

La penetración del PELBD en recubrimiento por extrusión se espera que permanezca por debajo del 5%, debido principalmente a su inadecuada reología de fluidez. De esta manera este segmento deberá seguir siendo dominado por el PEBD convencional.

El recubrimiento por extrusión encuentra sus principales aplicaciones en cuatro sectores: (1) recubrimiento de cartón, usado principalmente para envases de leche y jugos; (2) estructuras compuestas de papel y papel/lamina, utilizadas para latas compuestas (revestimiento y etiqueta) para enlatado de jugos, bebidas en polvo, galletas y alimentos para animales, empaquetado de productos fotográficos y bolsas multipared, entre otros; (3) recubrimiento de películas y películas coextruídas,

encontrando su principal uso en envolturas para queso; y (4) láminas recubiertas que se usan principalmente para empaquetado de alimentos como bebidas en polvo o en tabletas, jarabes y leche en polvo.

El mercado de moldeo por inyección es grande pero de crecimiento lento, dentro de las principales aplicaciones se encuentran, artículos para el hogar, tapaderas de muchos tipos y juguetes.

El mercado de cables y alambres donde el PEBD es usado para aislamiento y recubrimiento para muchas variedades de los mismos, está casi totalmente invadido por PELBD y EVA, y se espera que para 1993 la contribución del PEBD convencional en este mercado sea solo del 5%.

El mercado de tubos y conductos de PEBD convencional también es otro segmento donde el PELBD lo está desplazando lentamente, el PEBD convencional ocupa el 44% del total del consumo de los polietileno de baja densidad en este mercado.

En *Europa Occidental*, el consumo de PEBD convencional creció modestamente de 3.25 millones de toneladas en 1984 a 3.72 millones de toneladas en 1989 a una tasa de crecimiento promedio de 2.7% al año aproximadamente.

El porcentaje de película producida como monocapa ha disminuido substancialmente desde 1983. Esto parece reflejar un cambio en la producción de películas basadas en polímeros commodities a la producción de películas delgadas multicapa especialmente diseñadas aunque puedan ser aún usadas en aplicaciones commodities. El mezclado de resinas para proveer grados hechos para usos específicos, como formulaciones barrera monocapa, podría llegar a ser muy atractivo para productores y convertidores.

El mercado de película extensible para envoltura se estimó en 180 M ton en 1988. La alta tasa de crecimiento en el mercado de envoltura extensible se reporta que es para una película coextruída de PELBD/PEBD convencional/PEMBD.

El mercado de película clara (excluyendo extensible) ocupó

cerca del 12% del consumo total de PEBD. Se reporta que los grados para película clara de PELBD están haciendo incursiones en aplicaciones relativamente maduros como productos horneados y dentro de usos en expansión como empaçado flexible y película de laminación.

El uso de películas commodities en procesamiento de alimentos está llegando a ser algo del pasado. La tendencia es hacia películas de mejor desempeño y aplicación específica, donde cada una es una especialidad. Se espera que las películas barrera de alto desempeño dupliquen su crecimiento para 1993.

Las películas empleadas para bolsas de carga y para basura se están siendo producidas de mezclas monocapa y películas coextruidas hechas de PEBD convencional, PELBD y PEAD. Cerca de 300 M ton de película de PEBD en varias formas son usadas en aplicaciones agrícolas y horticultura.

La introducción del PELBD en Europa Occidental guió el desarrollo de una amplia gama de copolímeros de etileno para coextrusiones, recubrimientos por coextrusión y laminaciones. El mercado combinado de etilen-éster y copolímeros ácidos se estimó en 610 M ton en 1988. El EVA sumó cerca del 95% del total del consumo de copolímeros es decir 580 M ton. Los copolímeros ácidos y los ionómeros están creciendo a más del doble del EVA. Casi todos los productores de PEBD convencional han introducido o anunciado nuevos copolímeros o terpolímeros con cierta variedad de propiedades y funcionalidades.

El PEBD convencional dominó en el mercado de moldeo por inyección en 1988 debido principalmente a que las máquinas y moldes antiguos diseñados para PEBD convencional no pueden ser fácilmente adaptados a PELBD, pero se espera que la mayoría de los moldeadores cambiarán a PELBD a medida que se adquieran máquinas nuevas.

Más del 80% del PEBD convencional aún es usado para la producción de película y recubrimientos por extrusión. El PEBD convencional se está moviendo hacia mercados nicho en a fin de maximizar la utilización de las unidades de producción

existentes ahora que el PELBD está incrementando su participación en el mercado.

CONSUMO PROYECTADO

Se espera que el consumo de PEBD convencional crezca a una tasa promedio de 1.6% al año en los próximos cinco años, alcanzando casi 10.6 millones de toneladas para 1994. El consumo mundial de PEBD convencional proyectado para 1994 se muestra en la tabla 4.5.

El consumo por uso final para 1994 prácticamente permanecerá sin cambio. Las películas contribuirán con el 50-75% del consumo total, y los tres grandes usos representarán el 75-80% del consumo total.

También se espera que el PEBD convencional continúe superando al PELBD en muchos de los mercados de gran volumen como

TABLA 4.5 CONSUMO PROYECTADO DE PEBD CONV. PARA 1994		
REGION/PAIS	CONSUMO (MTON)	X DE CRECIMIENTO AL AÑO
NORTEAMERICA		
CANADA	252	1.9
MEXICO	303	(2.5)
E. U. A.	2,470	1.4
EUROPA OCCIDENTAL	3,938	1.1
JAPON	1,097	2.9
OTROS	2,491	2.4
TOTAL	10,551	1.6

Fuente: World Petrochemicals SRI International - 1990

recubrimientos por extrusión, película de alta claridad, envoltura industrial contraíble, envoltura y generalmente en productos de EVA generalmente. Se espera algún reemplazamiento de EVA por otros copolímeros y PEMBD. También el PEBD convencional continuará encontrando uso como agente de mezclado en aplicaciones de película y moldeo por inyección.

4.2.2 - MERCADO NACIONAL

CAPACIDAD INSTALADA

La capacidad instalada para la producción de PEBD convencional en México hasta fines de 1989 era de 309 M ton/año, y se espera que se mantenga en esa cifra en los próximos 10 años.

PRODUCCION

La producción de PEBD convencional en 1989 fué de 310 mton. Toda la producción ha estado a cargo de PEMEX²¹ desde 1966. En la figura 4.4 se muestran la capacidad instalada y producción de PEBD convencional de 1984 a 1989. A continuación se listan las plantas productoras y sus capacidades respectivas:

Localización de la planta	Capacidad (Mton)	Arranque
La Cangrejera, Ver.		
tren I	80	1984
tren II	80	1985
tren III	80	1986
Poza Rica, Ver.	51	1971
Reynosa, Tamps.	18	1966
TOTAL	309	

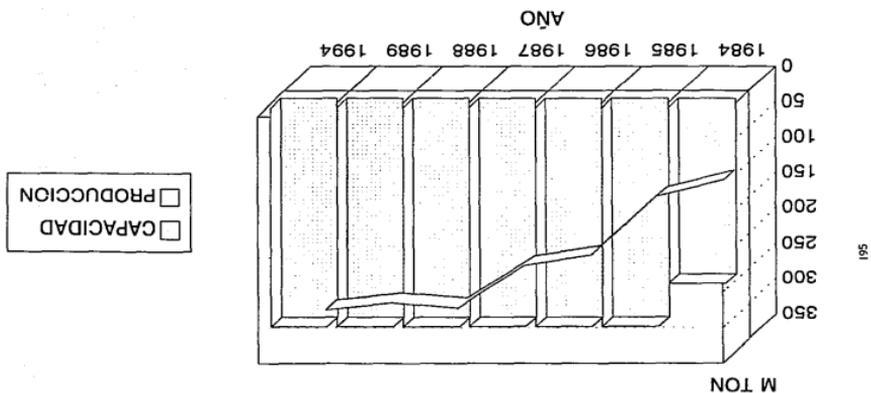
Fuente: Memorias de PEMEX 1990, World Petrochemicals SRI 1990

CONSUMO

El consumo de PEBD en México en 1989 fué de 379 M ton²², según estimaciones de SRI el consumo de PELBD en ese año fué de 34 M ton, con lo que el consumo de PEBD convencional debió haber

21. Todas las plantas usan reactor autoclave de tecnología ICI.

22. Solo se dispuso del dato que incluye PELBD y PEBD convencional, sin especificación.



PEBD CONVENCIONAL EN MEXICO
 FIG. 4.4

sido de alrededor de 345 M ton. De 1984 a 1989 el consumo se a incrementado a una tasa promedio anual de 7.5%, y se esperan buenos niveles de crecimiento en los próximos 10 años del PEBD en general debido basicamente al crecimiento esperado del PELBD, sin embargo es posible que el PEBD convencional no crezca mucho o inclusive decrezca si se cumple la situación mencionada, y además, si el polipropileno es aceptado. En la siguiente tabla se muestra el consumo por uso final de PEBD durante 1989.

USO FINAL	CONSUMO (X)
Películas y láminas	75.7
Moldeo por inyección	6.0
Cables y alambres	5.7
Otro	12.6
Total	100.0

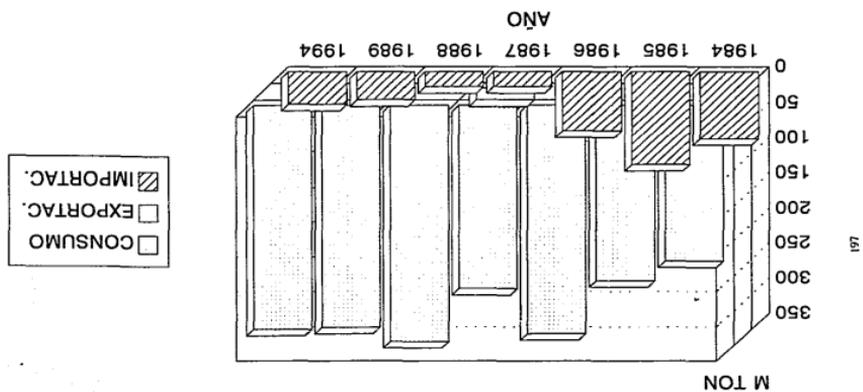
Fuente: Chemical Economics Handbook SRI 1990

IMPORTACIONES / EXPORTACIONES

No se realizaron exportaciones durante 1989, y las importaciones fueron de solo 39 M ton²³. Practicamente todo el PEBD producido en México es consumido domesticamente; para satisfacer la demanda proyectada, será necesario realizar importaciones durante la mayor parte de los 90's. En la figura 4.5 se muestran, el consumo y las importaciones de 1984 a 1989, y los pronósticos para 1994. Durante ese periodo solo se exportaron 16 M ton en 1987.

23. El dato incluye al PELBD

PEBD CONVENCIONAL EN MEXICO
FIG. 4.5



TECNOLOGIA PARA LA PRODUCCION DEL POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD CONVENCIONAL

Han pasado más de 50 años del descubrimiento de que el etileno es convertido en un polímero sólido a altas presiones y temperaturas con oxígeno. Esto se llevó a cabo en los laboratorios de ICI (Imperial Chemical Industries) en 1933. La producción de polietileno de baja densidad en la Gran Bretaña comenzó un poco antes de la segunda guerra mundial, pero excepto para aplicaciones muy específicas, generalmente el PEBD no estuvo disponible sino hasta después de la guerra cuando se construyeron nuevas plantas bajo licencia de ICI.

4.3 - QUIMICA DE POLIMERIZACION

El polietileno ramificado es obtenido de la polimerización por radicales libres de etileno a alta presión. La secuencia de reacción es esencialmente: reacciones de iniciación y propagación, así como las varias etapas de terminación y radical. La polimerización es al azar, sin embargo el polímero es una mezcla de moléculas grandes con varias longitudes de cadena principal, varias longitudes de cadenas laterales, y varios grados de ramificación. La presencia de estas ramificaciones limita la capacidad del polímero a cristalizarse.

PROPAGACION



TERMINACION



POR UNION

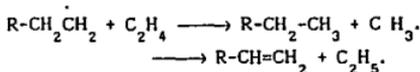
TERMINACION POR
DESPROPORCIONACION



TRANSFERENCIA DE CADENA
CON UN AGENTE



TRANFERENCIA DE CADENA
CON MONOMERO



El curso de la reacción puede ser influenciado variando los parámetros de reacción así como el agente de transferencia de cadena.

Disminuyendo la temperatura de reacción e incrementando la presión, el índice de fluidez (relacionado inversamente al peso molecular) puede ser disminuido.

En la práctica comercial, se adiciona una pequeña cantidad de agente de transferencia de cadena (como propileno o hexano) para ayudar al control del peso molecular. La densidad, la cual está

relacionada a las ramificaciones de cadena corta, se incrementa al aumentar la presión, pero disminuye al aumentar la temperatura.

Se pueden introducir substituyentes adicionales por copolimerización con monómeros polares como acetato de vinilo o acrilato de metilo, los cuales reducen la cristalinidad y mejoran las propiedades de flexibilidad y resistencia al impacto.

Los iniciadores más comunmente usados para la producción de resinas de PEBD convencional son: peróxido de decanilo, peroxipivalato de t-butilo, peroctoato de t-butilo, peroxineodecanoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, y peroxiacetato de t-butilo.

4.4 - PROCESOS EXISTENTES

El PEBD convencional es producido por procesos a alta presión que operan entre 1000 y 3700 Kg/cm² (15,000 y 50,000 psi) aproximadamente. Los procesos son clasificados generalmente en base al tipo de reactor usado, ya sea un reactor autoclave o uno tubular enchaquetado.

En el primer caso, la reacción se lleva a cabo substancialmente en mezclado completo por agitación, mientras que en el segundo, la polimerización se lleva a cabo en flujo tapón. El balance de calor en el reactor autoclave es mantenido por reacción autotérmica (el calor de reacción es absorbido en llevar al etileno relativamente frío alimentado a la temperatura de polimerización), mientras que en el proceso de reactor tubular se requiere eliminación de calor al exterior.

Generalmente el etileno puro es cargado al reactor y no se usa solvente. El efluente del reactor es flasheado, y el etileno que no reaccionó es reciclado. El polímero líquido es solidificado por enfriamiento y es pasado a un extrusor pelletizante.

Los reactores tubulares operan con más alta conversión de etileno que los autoclave porque se está eliminando una mayor parte del calor.

La conversión depende de la temperatura del gas alimentado, a temperaturas más bajas, las conversiones son más altas. Sin embargo, si la temperatura del gas alimentado es muy baja, las propiedades ópticas del producto se deterioran. Para hacer películas con alta claridad, las temperaturas del gas alimentado deben ser más altas que para otros grados y el resultado es baja conversión.

En un reactor autoclave el tiempo de residencia de la carga de etileno puede estar en el rango de 25-40 segundos por cada paso con una conversión de 15-20% aproximadamente, mientras que el tiempo de residencia en un reactor tubular ranquea entre 35 y 50 segundos con una conversión de aproximadamente 20-30% por paso.

Los reactores autoclaves solamente usan un peróxido como iniciador, aunque los reactores con dos o tres zonas pueden usar

diferentes peróxidos en cada zona. En los reactores tubulares se pueden usar varios peróxidos en diferentes etapas a lo largo del tubo.

Debido a las diferencias entre ambos procesos, se obtienen polímeros con diferentes propiedades físicas. Comparados con los productos del reactor tubular, los productos del reactor autoclave tienen más ramificaciones de cadena larga y una longitud de ramificación menor, es decir, estructuras más complejas. Debido a esto el PEBD producido por un reactor autoclave ofrece ventajas para recubrimientos (debido al alto mezclado completo -backmixing- con que son diseñados tradicionalmente los reactores autoclave, y que permite la obtención de ramificaciones de cadena larga de manera más sencilla), mientras que el reactor tubular ofrece ventajas en aplicaciones de película (el mezclado mínimo interfiere con su aplicabilidad en la fabricación de recubrimientos por extrusión).

Aunque el reactor autoclave hará en general todos los grados, deben usarse bajas conversiones para minimizar las ramificaciones de cadena larga.

REACTORES AUTOCLAVE

Los reactores autoclave fueron desarrollados originalmente como recipientes agitados de una sola etapa con una relación L/D pequeña (2:1 a 4:1) y operaban en condiciones de un alto mezclado completo y esencialmente a temperatura constante. Posteriormente algunos reactores autoclave fueron diseñados con relaciones L/D mayores (15:1 a 20:1) y estaban divididos en compartimientos. Estos diseños proporcionan un menor mezclado y una elevación de la temperatura a medida que la mezcla de reacción se mueve a través del reactor. Otra mejora que se hizo por algunas compañías para elevar la conversión, fué el reactor autoclave con chaqueta de enfriamiento.

Hay dos modos de reacción en los reactores autoclave: a relativamente baja presión y a alta presión.

Para la reacción de baja presión, un reactor tiene un baffle

para separar la zonas de temperatura de reacción. En tal reacción por zonas a baja presión, la fase rica en polímero y la fase rica en monómero están separadas y la reacción se lleva a cabo a una presión de 1,100-1,400 Kg/cm² (15,600-19,900 psi) y a una temperatura de 150-200^oC . Debido a tales condiciones de baja presión y temperatura, el consumo de catalizador es grande y el costo de catalizador es consecuentemente alto. Sin embargo se puede producir un polímero de alta calidad.

También se puede producir un polímero de excelente calidad en el proceso de reacción a alta presión (1,400 Kg/cm² o más) donde la mezcla etileno/polímero existe uniformemente en una sola fase.

REACTORES TUBULARES

Los reactores tubulares son caracterizados por un punto máximo en el perfil de temperatura ocasionado por la reacción de polimerización altamente exotérmica. Una parte del etileno alimentado puede ser precalentada a una temperatura suficientemente elevada para que la reacción comience.

La reacción se acelera rápidamente y va disminuyendo a medida que los radicales libres desaparecen y el calor es eliminado a través de las paredes. La temperatura variable conduce a una amplia distribución del peso molecular. La alimentación múltiple y los puntos de inyección de iniciador múltiples pueden alterar el perfil de temperatura y minimizar las fluctuaciones. El reactor es enfriado mediante una chaqueta de enfriamiento, y el nivel de la temperatura global de reacción es controlada por ajuste de la temperatura del colante.

La máxima capacidad de un reactor tubular a fines de la década de los 70's era de 110 mton/año aproximadamente, actualmente se han reportado capacidades de hasta 180 mton/año. El tamaño máximo de los tubos se ha reportado entre 2.5-3 pulgadas de diámetro interno, y pueden ser hechos casi indefinidamente largos (L/D de 10,000 a 100,000).

4.5- PROCESOS COMERCIALES

En 1988 la capacidad instalada de plantas usando procesos de reactor autoclave o tubular se repartió de manera equitativa como muestra la tabla 4.7.

	PROCESO	
	REACTOR TUBULAR	REACTOR AUTOCLAVE
NORTEAMERICA	1,946	2,175
EUROPA OCC.	3,032	2,401
JAPON	629	473
TOTAL	5,607	5,049

Fuente: World Chemical Producers SRI - 1990

Imperial Chemical Industries (ICI) es la compañía que originalmente desarrolló el PEBD convencional; el proceso, el cual usaba un reactor autoclave, fué ampliamente licenciado a fines de los 50's. ICI ha revelado muy poco acerca de su proceso, debido a esto no ha sido posible hasta la fecha una evaluación que incluya su tecnología más reciente.

En Estados Unidos este proceso fué usado por Arco Polymers Inc., Eastman Chemical Products Inc. y otros. Desde entonces, la mayoría de las licencias originales de ICI han desarrollado tecnología propia.

Historicamente, además de ICI, BASF y Union Carbide han sido los tres licenciadores de tecnología más importantes para la producción de PEBD.

El proceso *BASF* fué el primero en usar un reactor tubular enchaquetado y es uno de los procesos disponibles que tiene menor consumo de energía.

Union Carbide no ha provisto información acerca de su proceso, lo único que se sabía era que estaba al nivel de los dos procesos anteriores. Lo que es un hecho es que en los últimos años *Union Carbide* se ha dedicado preferentemente al perfeccionamiento de su proceso de lecho fluidizado en fase gas diseñado para la producción de PELBD. En la tabla 4.8 se muestra la información disponible de algunas tecnologías.

Sobre el proceso *Anic* se reporta que las ventajas principales son: no haber reprocesamiento del polímero, lo cual da como resultado bajos costos de inversión y servicios (comparado con los procesos que requieren homogenización de los grados para película); conversiones arriba de 27% por paso, la cual, también reduce los costos de inversión en equipo de compresión y polimerización; amplio rango de producto, y además es un proceso muy simple con un versátil sistema de iniciación y completo control de los parámetros de polimerización.

El proceso *Atochem* es uno de los pocos que usa solo oxígeno como iniciador. Las ventajas reportadas de este proceso son: características del producto obtenido sobresalientes, especialmente en grados para película; bajo costo de inversión y alta confiabilidad del equipo debido a la tecnología más simple (no se requieren bombas de alta presión para la inyección de las soluciones de peróxido ni instalaciones para su almacenamiento y se requiere un reactor más simple de menor costo), y además bajos costos de producción.

Con este proceso es posible variar la tasa de producción manteniendo constantes las tasas de flujo de gas de alimentación y las temperaturas (tasas de flujo variables requieren suministros adicionales y la inversión en un compresor secundario). Con el flujo y la temperatura de alimentación constantes, la tasa de producción puede ser cambiada sin alterar la calidad del producto, por ajuste simultáneo de dos parámetros: la tasa de flujo de iniciador y la temperatura de los fluidos de enfriamiento externos, es decir, cuando el flujo inicial es reducido para

reducir la conversión (y la producción), la temperatura del fluido de enfriamiento se incrementa para mantener el perfil de temperaturas y las características del producto. El nivel de producción también puede ser variado ampliamente cambiando el número o posiciones de los puntos de alimentación de iniciador y etileno adicional.

La presión del reactor depende del diseño de la planta, tipo de catalizador, y el grado a producirse.

Modificaciones recientes del proceso original de Atochem permiten producir también copolímeros Ziegler (EVA y PELBD).

Sumitomo tiene dos procesos, uno de reactor tubular y otro de autoclave (ambos con chaqueta de enfriamiento), los cuales llama de "alta conversión", en los cuales las conversiones (por paso) son de 30% y 21-23%, respectivamente. Normalmente, las altas conversiones se logran sacrificando la calidad del producto. Sin embargo, según Sumitomo su proceso garantiza altas conversiones sin disminuir la calidad, debido principalmente al gran número de variables de proceso que están involucradas. Por ejemplo, la sección de reacción está dividida en varias secciones y hay gran libertad de seleccionar combinaciones de presiones y temperaturas de reacción. El agitador del reactor autoclave ha sido modificado para compensar los efectos indeseables resultantes del aumento de la conversión.

Tal vez junto con Atochem, los intentos más recientes por modernizar la tecnología para producir PEBD sean de la compañía alemana *Imhausen*. Imhausen anunció hace algunos años que había desarrollado junto con la subsidiaria de Hoechst, Ruhrchemie, una tecnología de reactor tubular para producir un amplio rango de PEBD homopolímero, así como también un rango de PEBD "fuerte", el cual se presumió que era superior en muchos aspectos al PELBD. Estas resinas son terpolímeros de dos comonómeros principales (etileno y acetato de vinilo), con pequeñas cantidades de un tercer comonómero.

Como resultado de la modernización, el proceso Imhausen tiene una tasa de conversión tan alta como 36%, usando solo oxígeno como

catalizador.

A continuación se dan a conocer las ventajas que Imhausen sostenía de su proceso y que fueron presentadas por esta compañía en un estudio comparativo (1981) de su proceso con los procesos de lecho fluidizado en fase gas para PELBD peletizado y en polvo, la cual "demostraba" que los costos de producción de su proceso eran menores a los de estos dos casos, y el costo de inversión era solo menor que el del primer caso 4%.

El usar solamente oxígeno como catalizador comparado con catalizadores especiales (Ziegler u otros sistemas) requeridos por las tecnologías para PELBD da como resultado ahorros en el proceso. Más aún, la sensibilidad a impurezas en las alimentaciones del sistema de catalizador usado para PELBD necesita de inversión en equipo de purificación suplementario.

Comparando el PEBD con el PELBD debe hacerse notar que un proceso tubular moderno puede producir un amplio rango de PEBD homopolímero y además también se pueden producir copolímeros si es necesario, mientras que todos los productos de PELBD son copolímeros.

Aunado al hecho de que los copolímeros de PELBD son necesariamente diferentes a los copolímeros de PEBD convencionales, los costos de materias primas de los copolímeros de PELBD son mayores debido al mayor costo del comonomero.

El segundo factor que tiene influencia en el costo de la materia prima es que las pérdidas de etileno y comonomero en la fabricación de PELBD son mayores comparadas con el proceso Imhausen. Esto es debido a las menores tasas de desgasificación, las dificultades de recuperar los polvos del sistema, la recuperación y purificación del 1-buteno, y debido a la considerablemente mayor cantidad de gases que tiene que ser reciclada ya que la tasa de conversión por paso es doce²⁴ veces menor aproximadamente en el reactor de fase gas para PELBD que en el reactor tubular para PEBD.

24. Dato que Considera una conversión de etileno por paso de 2.8 % aproximadamente. Actualmente la productividad del catalizador ha sido considerablemente mejorada.

Por otra, parte ocurren pérdidas de materia prima cuando se cambia el catalizador en la producción de PELBD. Los cambios de catalizador pueden ser requeridos cuando se desean productos con diferentes índices de fluidez. Tales cambios de catalizador afectan el tiempo de producción, ya que sería necesario hacer paros. Durante los arranques y paros de planta además se producen polímeros fuera de especificación.

En el proceso tubular los cambios de índice de fluidez y densidad se llevan a cabo fácilmente sin interrupción de la producción. El tiempo necesario para tales cambios es de 2-3 hrs. El producto que se hace durante el periodo de cambio es de buena calidad, difiriendo solo de índice de fluidez y/o densidad, y es mezclado fácilmente a grados estándar, y sin ocurrir pérdidas.

Un punto muy importante en cuanto al consumo de energía de ambos procesos es el hecho de que el calor de reacción en el proceso de reactor tubular para PEBD convencional es recuperado en forma de vapor valuable, mientras que el proceso en fase gas debe usar agua de enfriamiento extra para eliminar el calor de reacción.

La incorporación de aditivos como antibloqueantes, antioxidantes, agentes antiestáticos y de deslizamiento se lleva a cabo fácilmente en las plantas de PEBD convencional en el extrusor de fundido caliente usando un pequeño extrusor satélite y bombas. En el caso de una planta de PELBD la cual produciría normalmente polvo, se requeriría un extrusor peletizante adicional. La energía requerida para la peletización es considerablemente mayor que la requerida para peletización del fundido de polímero caliente en las plantas de PEBD convencional.

Otro factor muy importante es la tendencia del polvo a oxidarse como resultado de su gran superficie. Para evitar tal oxidación, sería necesario almacenamiento especial del polvo, en una atmósfera de gas inerte. Estos son costos adicionales que el procesador del producto tendría que cubrir.

Los costos de conversión del polvo de PELBD son 10% mayores que

25. Este punto actualmente no tiene validez ya que modificaciones recientes del proceso en fase gas permiten la mezcla de aditivos, también en el caso del producto granular.

los de pelets de PEBD convencional, aún en el caso de pelets de PELBD, estos costos son 6% mayores que los de PEBD convencional.

Estos últimos dos factores no fueron reflejados en la comparación.

Imhausen también está dispuesta a licenciar tecnología de readaptación para plantas existentes. Cabe hacer notar que actualmente, más de 60 reactores de diversas geometrías, basados en tecnología Imhausen están en producción industrial en el mundo, y otras tecnologías son también sometibles a una conversión.

Imhausen predice que la conversión de instalaciones existentes de reactor tubular a la nueva tecnología de PEBD será más económica que las conversiones a PELBD de varias tecnologías, además dice que esta nueva tecnología tiene una conversión de etileno hasta 20% mayor que la de un proceso con reactor autoclave.

A continuación se presenta una lista de algunos de las tecnologías para la producción de PEBD:

ANIC	EASTMAN
ARCO	GULF OIL CHEMICALS
ATOCHEM	ICI
BASF	IMHAUSEN
CDF CHIMIE	QUANTUM /USI
CHEVRON	SUMITOMO
DOW	UNION CARBIDE
DU PONT	

Fuente: Hydrocarbon processing Box Score 1979-90

4.6- DESCRIPCION DE LOS PROCESOS

En vista de que el número de tecnologías es muy grande, las tecnologías líderes no han publicado mucha información acerca de sus procesos, y la información disponible no está actualizada (debido principalmente a que en los años anteriores el desarrollo tecnológico para la producción de PEBD ha sido prácticamente nulo salvo algunas excepciones), se optó por describir a continuación dos procesos típicos presentados por SRI, uno de los cuales usa reactor tubular y el otro autoclave, y que a nuestro juicio proporcionan la información básica sobre ambos tipos de proceso.

4.6.1- DESCRIPCION DEL PROCESO DE REACTOR TUBULAR

La fig. 4.7 muestra un diagrama simplificado de un proceso de reactor tubular.

El etileno fresco y el reciclado son comprimidos a $2,811 \text{ Kg/cm}^2$ (40,000 psi) en compresores recíprocos de múltiples etapas y alimentados al reactor tubular enchaquetado. Parte del gas de alimentación es precalentado a 177°C para iniciar la reacción de polimerización, la alimentación fría restante es inyectada a lo largo del reactor en varios puntos para controlar la temperatura y la tasa de reacción. Una parte del calor de reacción es eliminada por la chaqueta de enfriamiento para limitar la temperatura máxima a 320°C (cuando la mezcla de reacción alcanza la temperatura máxima es enfriada por la chaqueta de enfriamiento y los catalizadores son alimentados en la corriente enfriada para aumentar la polimerización iniciada). El tiempo de residencia es 65 segundos aproximadamente, y la conversión del etileno es 30%. La mezcla de reacción proveniente del reactor pasa a través de una válvula especial a una unidad de separación de dos etapas (el separador de alta presión opera a 283 Kg/cm^2 (4000 psig), mientras que el de baja presión lo hace a 0.70 kg/cm^2 -10 psig).

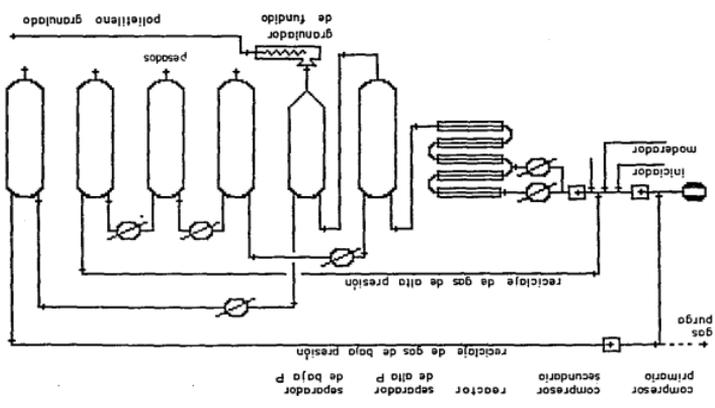


Fig. 4.7. Proceso IMHAUSEN para PEBD convencional

donde el gas de reacción que no reaccionó es separado del polímero y reciclado. El polímero fundido es extruido y peletizado en un extrusor donde se inyectan los aditivos y, posteriormente las pelets son ventiladas con aire o nitrógeno para eliminar el monómero residual antes de ser empacadas.

4.6.2 - DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE REACTOR AUTOCLAVE

El etileno fresco y el reciclado son comprimidos a $2,108 \text{ Kg/cm}^2$ (30,000 psi) en compresores recíprocos de múltiples etapas y alimentados junto con una solución de iniciador a un reactor autoclave agitado. El calor de reacción eleva la temperatura de 165°C registrada en la zona superior del reactor, a 275°C en la zona del fondo. El tiempo de residencia es 25 segundos aproximadamente, y la conversión de etileno es 19%. El polímero es separado del etileno que no reaccionó y terminado de la misma forma que en el proceso de reactor tubular. La fig. 4.8 muestra un diagrama simplificado de un proceso de reactor autoclave.

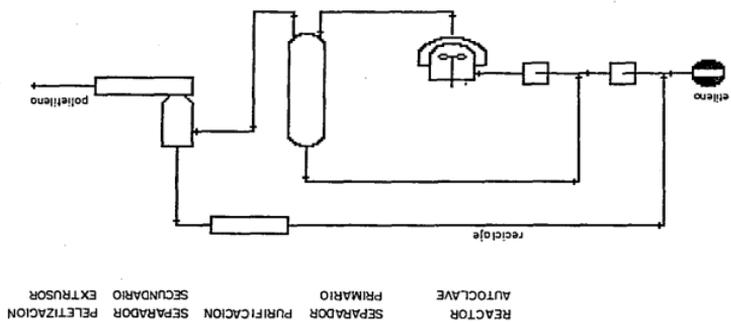


Fig. 4.8. Proceso de reactor AUTOCLAVE.

4.7 - ANALISIS TECNICO - ECONOMICO

En la tabla 4.10 se muestran los aspectos económicos más importantes de ambos procesos, basados en un diseño de una unidad de una sola línea de 100 mton/año.

El proceso de reactor tubular presenta generalmente un consumo de servicios menor que el proceso de reactor autoclave, debido principalmente a la mayor generación de vapor por medio del reactor tubular, y lo cual básicamente lleva a la elaboración de un producto más barato.

Además considerando que prácticamente los costos de inversión son semejantes y la mayor versatilidad del proceso de reactor tubular en cuanto al rango de productos obtenidos y la elaboración de productos más adecuados para mercados de gran volumen como el de película, consideramos que el proceso de reactor tubular tiene ventajas sobre el de reactor autoclave.

Analizando los procesos de alta presión contra el proceso en fase gas, tablas 4.10 y 6.11, el PELBD tiene una ventaja distintiva en costos de producción en plantas recién construidas. Las plantas de alta presión para PEBD más viejas generalmente compiten más favorablemente que lo indicado, ya que los cargos de depreciación son considerablemente mayores en plantas nuevas que usan tecnología de alta presión, y actualmente la mayoría de las unidades de alta presión en operación están completamente amortizadas. Las unidades de alta presión también son más flexibles en cuanto al cambio de grado, y pueden producir un mayor número de grados a partir de un solo reactor. La facilidad y rapidez con la que un proceso puede cambiar de producción de un grado de resina a otro es el factor principal que determina el número de grados que es factible hacer comercialmente en cualquier línea de producción específica. Los volúmenes relativamente grandes de los reactores usados en unidades de fase gas exacerba la magnitud de los inconvenientes en el cambio de grado. Las unidades de lecho fluidizado en fase gas parecen ser las más

unidades de lecho fluidizado en fase gas parecen ser las más adecuadas para la producción de productos a gran escala en una base contínua.

TABLA 4.11 SUMARIO DE ASPECTOS ECONÓMICOS DE LOS PROCESOS DE REACTOR TUBULAR Y AUTOCALVA

COSTOS DE MATERIAS PRIMAS Y SERVICIOS, CENTAVOS DE DOLAR/KG		COSTO UNITARIO		CONSUMO/TON		C/KG	
MATERIAS PRIMAS		TUBULAR		AUTOCALVA		TUBULAR	
Etileno	67.77	1.06 ton	1.06ton	0.35	67.77	0.26	67.77
Químicos	0.26			0.42	0.42	0.42	0.42
Aditivos	0.42			0.42	0.42	0.42	0.42
SUBPRODUCTOS		TUBULAR		AUTOCALVA		TUBULAR	
Etileno de purca	57.5 c/kg	0.0299 ton	0.0299 ton	1.72	1.72	1.72	1.72
SERVICIOS		TUBULAR		AUTOCALVA		TUBULAR	
Agua de enfriamiento	1.4 c/m ³	103 m ³	103 m ³	0.14	0.14	0.19	0.19
Vapor	9.15 \$/ton	-0.18 ton	-0.18 ton	-0.15	-0.15	0.01	0.01
Agua de proceso	17.7 c/m ³	0.5 m ³	0.5 m ³	0.01	0.01	0.02	0.02
Electricidad	3.4 c/kWh	941 kWh	941 kWh	3.2	3.2	3.28	3.28
Gas inerte	1.72 c/Nm ³	3.5 Nm ³	3.5 Nm ³	0.01	0.01	0.01	0.01
Costo total de materias primas		TUBULAR		AUTOCALVA		TUBULAR	
				68.54	68.54	68.45	68.45
COSTOS DE PRODUCCION, CENTAVOS DE DOLAR/KG		TUBULAR		AUTOCALVA		TUBULAR	
Equipo auxiliar	62.2	21.1	21.1	22.4	22.4	22.4	22.4
Capital fijo total	83.3	83.3	83.3	83.1	83.1	83.1	83.1
MATERIAS PRIMAS		TUBULAR		AUTOCALVA		TUBULAR	
Subproductos	-1.72	-1.72	-1.72	-1.72	-1.72	-1.72	-1.72
Servicios	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51
Costos variables	70.03	70.03	70.03	70.24	70.24	70.24	70.24
Otros costos	28.27	28.27	28.27	29.11	29.11	29.11	29.11
Costo de producción		TUBULAR		AUTOCALVA		TUBULAR	
	98.30	98.30	98.30	99.35	99.35	99.35	99.35

Costos de Mantenimiento, mano de obra, lubricación, inversión, seguro, depreciación, gastos generales.

Administrativa y de ventas, I+D, etc.

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA - 1983

4.8- DISCUSION

Desde la introducción del PELBD en la década pasada, además de los cambios ocasionados en el mercado de las resinas de polietileno de baja densidad, cosecuentemente se alteró de manera notable el panorama tecnológico del PEBD convencional.

En lo que respecta a mercado, el PEBD convencional ha sufrido la penetración del PELBD en muchos de sus principales mercados, destacando el mercado de película. El PEBD convencional ha cedido un 27% de su mercado y se espera que la penetración del PELBD sea de 34% a nivel mundial para 1994.

Por otra parte el PEBD convencional mantendrá su fortaleza en aplicaciones como película clara y recubrimientos por extrusión, donde este es un producto marcadamente más adecuado.

En cuanto a tecnología los procesos de reactor tubular muestran generalmente un consumo de servicios menor y dado que los costos de inversión son similares, los hace más rentables que los procesos de reactor autoclave.

Además los productos del reactor tubular están más enfocados a mercados de mayor volumen como el de película.

Consideramos que principalmente estos son los factores que han hecho que a pesar de que no se ha instalado mucha capacidad para PEBD convencional en la última década, el proceso de reactor tubular haya sido por mucho el más instalado. Los principales licenciadores de tecnología han sido Atochem, Sumitomo y Imhausen.

Con la entrada del PELBD, por una parte algunas compañías licenciadoras de tecnología para PEBD, al parecer las menos, se han visto obligadas a modificar o modernizar sus procesos para hacerlos más competitivos.

Algunos otros productores han optado por buscar nuevos productos los cuales pudieran competir con el PELBD, o por el contrario, la estrategia que han adoptado muchos es la de producir copolímeros especiales, los cuales no sean vulnerables a una

substitución por el PELBD.

Se considera que el mayor problema que encara el PEBD convencional en los próximos cinco años no es el reemplazo del PELBD sino el como mantener plantas de producción viejas operando eficientemente a niveles sostenidos cercanos a la capacidad, ya que a medida que pase el tiempo los costos de mantenimiento se incrementarán.

Una de la salidas de estas plantas puede ser una readaptación, actualmente se ofrecen licencias de readaptación para plantas viejas de PEBD convencional para usar procesos modernos que produzcan una resina con mejores propiedades. Se dice que tales readaptaciones que resultan ser competitivas con las plantas de fase gas para PELBD.

Otra alternativa presentada por algunos licenciadores, es la transformación de plantas de alta presión que producen originalmente PEBD convencional a plantas que produzcan PELBD.

Se ha detectado también que en lo últimos años, algunos de los licenciadores tradicionales de tecnología para PEBD convencional como Atochem y Sumitomo han dedicado parte de su investigación a la exitosa tecnología de fase gas, o por otra parte otros ya han adquirido este tipo de tecnología para producir también PELBD.

CAPITULO V
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

5.1 - DESCRIPCION

Las resinas de PEAD con la unidad repetitiva $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, son termoplásticos lineales que se caracterizan por tener cadenas relativamente cortas, rectas y alineadas con poca ramificación. Las ramas cortas no inhiben mucho el empaquetado molecular por lo que el polímero resultante es altamente cristalino (80-90%) y denso. Las densidades del PEAD fluctúan de 0.941 a 0.965; las resinas con densidades abajo de 0.960 se hacen polimerizando etileno con un comonomero (menos de 1%) de α -olefina como 1-buteno o 1-hexeno. El comonomero reduce la cristalinidad desorganizando el empaquetado apretado de las cadenas moleculares lineales.

Las resinas de PEAD tienen típicamente índices de fluidez que van desde 0.04 hasta 75 g./10 minutos.

Las características sobresalientes del PEAD son:

- Resistencia química.
- Dureza (aún a bajas temperaturas).
- Propiedades dieléctricas.
- Impermeabilidad al vapor de agua y
- Temperatura de reblandecimiento relativamente alta.

PROPIEDADES

Mecánicas: La fuerza tensil del PEAD puede ser tan alta como 4,500 a 6,500 psi, con elongación al rendimiento fluctuando desde 10 a tanto como 1300%. El rango del módulo flexural va desde 120,000 hasta 225,000 psi. Las fuerzas de impacto Izod están típicamente cerca de 0.4 a 0.6 ft-lb/in. Las fuerzas de impacto máximas se logran con resinas de alto peso molecular (APM).

El PEAD tiene excelente dureza a baja temperatura; a -40°C tiene valores tan altos como 4.0 ft-lb/in.

Químicas: tiene excelente resistencia a una gran variedad de reactivos químicos. Su absorción de humedad es extremadamente baja (menos de 0.01%) por lo que los productos de PEAD son excelentes barreras de vapor de agua.

Eléctricas: tiene muy buenas propiedades de aislamiento

eléctrico. La resina no presenta polaridad debido a que sus cadenas moleculares lineales solo tienen uniones carbón a carbón saturado, hidrógenos secundarios y muy bajos niveles de ceniza (residuos de catalizador).

Térmicas: la temperatura de reblandecimiento del PEAD puede ser tan alta como 275°F. Las temperaturas de deflexión por calor (a 66 psi) generalmente están en el rango de 150 a 180°F, existiendo grados especiales hasta 195°F.

Resistencia a la intemperie: la luz solar (porción ultravioleta) degrada sus propiedades, existiendo por ello numerosos estabilizadores para dar la protección adecuada en aplicaciones al exterior.

El PEAD tiene el módulo más alto y es el menos permeable de los polietilenos. Estas resinas se caracterizan por mayor dureza y fuerza mecánica superior junto con límites de temperatura de servicio más altos. Además, presentan mejor resistencia a grasas y aceites, características de permeabilidad de vapor y rompimiento por esfuerzo que las resinas de polietileno convencional de baja densidad de alta presión.

PROCESAMIENTO

El PEAD puede procesarse mediante todos los métodos de formación de masa fundida. La mayor parte de estas resinas se convierten a productos finales mediante moldeo por soplado, moldeo por inyección y variaciones del proceso de extrusión.

La mayor cantidad de PEAD se consume en aplicaciones de moldeo por soplado, usándose generalmente resinas con un MI en el rango de 0.1 a 1.0; el punto más bajo es para recipientes industriales.

Grados con MI más altos se usan para moldeo por inyección; estos incluyen grados con MI acercándose a 100 para recipientes de alimento de moldeo por inyección; en el rango de 30 a 50 para moldeo de artículos del hogar, tapas y cierres; y grados con MI de 6 a 10 para baldes, canastos y cajas para botellas.

Para la extrusión de película se usa PEAD con MI de cerca de 1.0 a menos de 0.1; tubería y contornos usan MI de término bajo y

la extrusión de lámina usa PEAD con MI en el rango de 0.1 a 0.3. Los grados para recubrimiento por extrusión son resinas con MI relativamente altos, típicamente cerca de 10.

En el moldeo rotacional los polvos hechos a partir de pelets de PEAD tienen densidades en el rango de 0.941 a 0.955 y MI de 3 a 20. Se prefieren los grados con DPM estrechas porque dan propiedades de masa fundida más uniformes. Hay también grados entrecruzables que han mejorado la ESCR, resistencia a la temperatura y la dureza.

POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD DE ALTO PESO MOLECULAR (APM-PEAD)

Las resinas de polietileno de alta densidad de alto peso molecular son un grupo relativamente nuevo en la familia de los polietilenos. Se definen generalmente como resinas lineales de homopolímero o copolímero con un peso del peso molecular promedio en el rango de 300,000 a 600,000. La mayor parte de los grados de polímero de alto peso molecular (APM) son copolímeros en el rango de densidad de 0.944 a 0.955 g/cm³.

QUIMICA Y PROPIEDADES

Los grados de homopolímero solo usan etileno para producir los polímeros lineales esencialmente sin ramificaciones de cadena laterales; para grados de copolímero se usa un comonomero tal como buteno, hexeno, u octeno. La densidad del polímero de APM es determinada por el nivel de comonomero usado. La introducción de las cadenas laterales cortas al polímero de APM lineal altera su grado de cristalinidad y por ello cambia las propiedades físicas.

Un parámetro de diseño principal en la producción de polímeros de APM es la distribución del peso molecular (DPM). La longitud de la cadena larga del polímero de estas resinas ocasiona una alta viscosidad, lo que presenta un problema especial de procesamiento en el equipo de conversión:

- Con una DPM demasiado estrecha la resina altamente viscosa será difícil de procesar y las elevadas condiciones de corte también causarán sobrecalentamiento, degradación y subsecuente pérdida de las propiedades físicas.

- Una DPM demasiado amplia dará baja fuerza de masa fundida, falta de dureza e inestabilidad de burbuja (parison).

Es por lo anterior que se requiere una DPM relativamente amplia para lograr un equilibrio óptimo entre las demandas de procesamiento y las propiedades de uso final. Avances recientes en tecnología de reactor y catalizador han permitido la producción de resinas con DPM bimodal que dan mayor flexibilidad en procesamiento y mejores propiedades de uso final pues estos tipos de resina se caracterizan por un componente de muy alto peso molecular que da propiedades mecánicas y físicas mejoradas y una especie de menor peso molecular que provee procesabilidad mejorada.

Dependiendo del uso final el APM-PEAD es capaz de proporcionar excelente ESCR, fuerza de impacto y alta fuerza tensil. Su excelente fuerza de masa fundida permite las altas relaciones de tracción necesarias para productos con reducción del espesor (downgauging). La combinación de alto peso molecular y alta densidad da buena rigidez, altas propiedades de barrera a la humedad, resistencia a la abrasión, resistencia química y vida de servicio del producto extendida en aplicaciones ambientales críticas. Por este desempeño el APM-PEAD ha encontrado gran aceptación en mercados de especialidades.

PROCESAMIENTO

Los productos de APM-PEAD se fabrican principalmente mediante procesos de extrusión. Nuevos diseños de equipo permiten la extrusión de resinas de APM con índices de fluidez de alta carga (HLMI) tan bajos como 1.5 g/10min. a tasas de producción total competitivas y sin degradación de propiedades físicas. Estos nuevos diseños incluyen una sección de alimentación estriada, enfriada en forma intensiva, que mejora las características de

alimentación e incrementa el rendimiento tanto como 60%.

En el área de película soplada, extrusores de alimentación estriados pueden ahora ser equipados con enfriamiento de burbuja interno/externo que mejora significativamente las eficiencias de enfriamiento de película, lo que permite aumentos en la tasa de producción total de hasta 100%, mientras se mantiene la uniformidad de medida de grosor y las propiedades de la película.

POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (UAPM-PEAD)

El UAPM-PEAD es una resina de ingeniería (material de especialidad fabricado en pequeño volumen) que tiene cadenas de polímero 10 a 20 veces más largas que el PEAD. Sus cadenas más largas (de mayor peso molecular) le dan ventajas en dureza, resistencia a la abrasión, excención de rompimiento por esfuerzo y fuerza de impacto. Al ser un polietileno, el UAPM comparte la lubricidad, resistencia química y excelentes propiedades eléctricas del PEAD convencional.

Las cadenas largas también son responsables de la dificultad encontrada para procesar el material en equipo convencional de moldeo y extrusión. Calentando por encima del punto de fluidez, el UAPM se vuelve claro pero no fluye, su MI es 0 g/10 minutos.

QUIMICA Y PROPIEDADES

El proceso de producción del UAPM-PE requiere limpieza excepcional y control de las impurezas del monómero de etileno a partes por billón (mil millones). El producto es un polvo blanco con un tamaño de partícula similar al de la sal de mesa. El polímero es monitoreado mediante un método de viscosidad en solución que permite el cálculo de la viscosidad intrínseca (IV) y peso molecular²⁶. El UAPM-PE ha sido definido por la ASTM como teniendo un peso del peso molecular promedio mayor de 3

26. Una IV de 20dl./g. es equivalente aproximadamente a un peso molecular de 3 millones; una IV de 30 corresponde a un peso molecular de 6 millones.

millones, habiendo disponibles grados con peso molecular entre 3 y 6 millones. Las especificaciones se escriben normalmente en términos de la IV.

Las características del UAPM-PE son las siguientes:

- Bajo coeficiente de fricción.
- Resistencia a la abrasión.
- Alta resistencia al impacto.
- Aislador eléctrico, térmico y acústico.
- Alta resistencia química.
- Auto-lubricable.
- Cero absorción de humedad.
- Resistencia a la temperatura de -267°C a 93°C .

Normalmente el UAPM se proporciona a los convertidores sin aditivos y puede ser fraguado sin estabilización.

Bajo condiciones de procesamiento que pueden implicar tiempo de residencia (dwell) de horas a temperaturas de 392°F y presiones de media tonelada por pulgada cuadrada o más, el UAPM puede consolidarse en bloques sólidos, lámina o extrusiones simples. Bajo estas condiciones ocurre algo de entrecruzamiento oxidativo. La IV del UAPM no puede medirse en forma precisa si una porción significativa del material se ha hecho insoluble por entrecruzamiento. El entrecruzamiento deliberado con peróxidos se ha usado para incrementar la resistencia a la abrasión.

La resistencia a la luz ultravioleta o el servicio prolongado a alta temperatura puede incrementarse mediante aditivos UV o antioxidantes.

El UAPM tiene varias propiedades muchas veces mejor que el acero al carbón; particularmente la resistencia a la abrasión y la dureza a baja temperatura, aún estando más frío que el nitrógeno líquido. El UAPM se usa en conexiones a baja velocidad.

Su normalmente bajo coeficiente de fricción puede reducirse aún más con silicones, disulfuro de molibdeno, grafito y ceras especiales. En la industria de procesamiento de alimentos se explotan sus propiedades auto-lubricantes, carácter no absorbente, facilidad de limpieza, baja transferencia de olor/sabor y

resistencia al agua en ebullición. Cumple con requerimientos para manejo de alimento, agua y farmacéuticos. Muchos usos se basan en sus propiedades de absorción de ruido y sacudimiento. Si se desea, el UAPM puede colorearse con tintes y un poco menos adecuadamente con pigmentos.

PROCESAMIENTO

La técnica de procesamiento más comúnmente aplicada es el moldeo por compresión. Usando grandes prensas hidráulicas, se hacen láminas tan grandes como 50 pies cuadrados y muchas pulgadas de grueso. Cinta o lámina delgada se hace usualmente adelgazando lingotes o bloques.

El UAPM es fácilmente maquilado con el uso de herramientas cortantes y enfriamiento para partes con secciones delgadas o detalles finos, la maquinación es el método de fabricación normal.

Varios procesos se basan en mezclas de UAPM y aceite; la gel resultante puede ser extruida en extrusoras para plásticos ordinarios a lámina o filamentos. La extracción del aceite a partir de la lámina resulta en un material poroso adecuado para separadores de batería o membranas de filtración; la orientación y extracción del aceite a partir de los filamentos hilados con gel puede producir una fibra con propiedades tensiles superiores al acero.

5.2 - MERCADO DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

5.2.1 - MERCADO INTERNACIONAL

Debido a la escasez de etileno y al aumento en los precios del PEAD, en Estados Unidos por ejemplo, los procesadores tuvieron problemas para conseguir suficiente PEAD para mantener sus plantas abiertas en 1987 y esta situación se mantuvo en 1988. Aun cuando todos los productores de PEAD han anunciado aumentos de capacidad hasta finales de 1991, la posibilidad de déficits de etileno aún pueden constreñir la producción. Los aumentos de capacidad anunciados se espera permitan a la oferta de PEAD mantener el paso de continuo crecimiento de demanda, impidiendo una severa y prolongada recesión. Basados en el escenario actual, no deberá haber serios déficits hasta el final de 1992.

Muchos planes de crecimiento de convertidores, compra de equipos y nuevos moldes, fueron detenidos debido a la incierta situación de abastecimiento de PEAD. La elevación de los precios han también incitado a los usuarios para detener o posponer sus planes para cambiar de los materiales tradicionales a los plásticos; como ejemplo, los recipientes de PEAD de varios galones han perdido su margen de costo sobre el acero debido a aumentos en costo de materiales. En respuesta a esta situación, los convertidores tratarán de cambiar a otras resinas plásticas que puedan ser manejadas en el mismo equipo sin mayores ajustes o inversión de capital. Si esto fracasara, sería poco probable que los principales convertidores abandonaran sus relativamente nuevos equipos de conversión de plástico y reinstalaran equipo para materiales más tradicionales como papel y metal. La solución favorecida será probablemente tratar de pasar a través de cualquier incremento en precio subsecuente de materias primas y esperar el inevitable giro cíclico de vuelta hacia abajo en el negocio de resinas.

CAPACIDAD INSTALADA

Para Enero 1 de 1990, la capacidad mundial para producir PEAD fué estimada en 9.6 MM ton/año, complementada por 7.1 MM ton/año de capacidad opcional²⁷ (swing) de PELBD/PEAD. La capacidad mundial en 1989 para producir PEAD mediante ambos procesos es comparada por región geográfica principal en la tabla 5.1.

REGION/PAIS	CAPACIDAD (M TON)		
	1989	TASA DE OPERACION (%)	1994
E.U.A.	3,145	---	4,525
MEXICO	100	85.0	200
EUROPA OCCIDENTAL	2,258	100.6	2,940
JAPON	971	108.6	1,072
OTROS	4,287	---	5,492
TOTAL	10,761	---	14,229

Fuente: World Petrochemicals Program 1990

Para fines de 1992 la capacidad mundial de PEAD convencional será 11.7 MM ton/año y la capacidad total opcional (PELBD/PEAD) será de 8.5 millones. Los incrementos de capacidad anunciados se espera añadan al menos 2.7 MM ton/año de capacidad de PEAD convencional y cerca de 3.1 MM de capacidad opcional a la capacidad mundial de 1988.

Con la capacidad mundial opcional de PELBD/PEAD proyectada a incrementarse por encima de 50% para 1992, es posible que estas unidades se moverán más a la producción de PEAD. Combinado con un deslizamiento en capacidad de 5-10% por año y no habiendo sido todavía anunciadas nuevas plantas o expansiones, parecería que el crecimiento en consumo mundial de PEAD en los siguientes años no

27. Muchas plantas que fabrican PELBD pueden también hacer PEAD; de estas, 1.15 MM ton de capacidad se usaron para PEAD en 1989.

debe ser limitado por la capacidad de producción.

Para 1992 las capacidades combinadas para PEAD convencional y opcional en los *Estados Unidos* están proyectadas para expandirse por 40% y alcanzar 7.71 MM ton/año. Si todas las adiciones y expansiones anunciadas son construidas 3 MM ton de nueva capacidad estará en marcha por 1992; del total, 1.63 millones será para PEAD y 1.37 millones para PELBD. La mayor parte (más de 2/3) es capacidad opcional que puede producir ya sea alta densidad o baja lineal.

Las capacidades anuales promedio se incrementarán por 0.82 MM ton en 1989, 1.1 MM ton en 1990 y otras 0.77 MM ton en 1991. Según se ponga en marcha esta capacidad adicional, las tasas de operación se equilibrarán declinando en forma pronunciada.

En los polietilenos, particularmente para PEAD y PELBD, mucha de la acción se había centrado en expandir unidades existentes más que en construir nuevos proyectos (grassroots); los incrementos que deberían arrancar en 1988 y 1989, equivalían sólo a 363 M ton. Sin embargo, los nuevos aumentos de capacidad eran necesitados para que el apretado equilibrio oferta/demanda²⁸ que prevaleció a través de la mayor parte de 1987 y 1988 se aligerara considerablemente en 1989, pues muchos planes de crecimiento de los clientes eran detenidos por la falta de material suficiente.

Con estos aumentos aún la explosión de la planta de Phillips Petroleum en Octubre de 1988 que destruyó 20% de la capacidad de PEAD en Estados Unidos, será compensada por nuevas instalaciones. La explosión destruyó la planta de 725 M ton de Phillips en Pasadena, Texas. La compañía ha iniciado la construcción de un nuevo tren de 136 M ton que debe ponerse en marcha a mediados de

28. La capacidad opcional ayudó a mantener la oferta y demanda balanceadas en 1987. En años anteriores, la capacidad efectiva para una unidad se asumía estaba cerca del 92% de capacidad nominal (nameplate), sin embargo, la capacidad efectiva para la mayoría de las unidades en 1987, probablemente entró dentro del rango de 96-100%. En realidad, la capacidad efectiva para algunas unidades pudo haber excedido 100% de la capacidad nominal, reflejando el impacto acumulativo de deslizamiento de capacidad. Por ello, si se asume que toda la capacidad convencional para PEAD fué utilizada en 1987, 20% de la capacidad opcional PELBD/PEAD habría sido necesitada para producir PEAD para satisfacer la demanda.

1990 y ha aprobado una segunda unidad de 136 M ton (para arrancar a fines de 1990). Phillips Petroleum busca regresar eventualmente a su antiguo rol de líder mundial en PEAD.

En 1989 la capacidad de PEAD en *Europa Occidental* (Comunidad Económica) fué de 2.26 MM ton/año.

Muy pocas nuevas plantas han sido construidas en los últimos años en Europa Occidental, pero la industria ha respondido al crecimiento de mercado mediante la eliminación continua de cuellos de botella de los procesos (debottlenecking) y simplificación de rangos de grado para permitir alto rendimiento por planta. Por ejemplo, la producción de PEAD de Europa Occidental se incrementó de cerca de 190 M ton por mes a un nivel sostenido de entre 210 y 215 M ton por mes en los inicios de 1988.

La perspectiva para la disponibilidad de PEAD es equilibrio en la oferta y la demanda, alineadas cercanamente antes de que sean puestas en marcha nuevas capacidades significantes para fines de 1989 y 1990. Para este tiempo, es muy probable que algunas plantas viejas sean cerradas, con posibilidades para racionalización de capacidad y una reducción en el número de productores activos.

En 1989 la capacidad convencional de PEAD en *Japón* totalizó sobre 971 M ton, mientras que la opcional fué de 349 M ton.

Los Estados Unidos continuarán siendo el área de producción principal para PEAD y expandirán su porción de capacidad ligeramente, con la mayor parte del incremento viniendo de nueva capacidad opcional. Las *otras regiones* están proyectadas para mostrar el mayor crecimiento en porcentaje tanto en incrementos de capacidad opcional como convencional, mientras que Europa Occidental y Japón perderán participación.

PRODUCCION

La producción mundial de PEAD en 1989 fué de 10.75 MM de toneladas métricas.

La producción de PEAD en los *Estados Unidos* aumentó a una tasa anual promedio de 8.6% durante el período 1976-1986; en 1987, la producción de PEAD aumentó por encima de 11% a cerca de 3.59 MM ton, llegando a 4,045 M ton en 1988 pero descendiendo a 3,745 M ton para 1989.

La mayor parte de la producción es en forma de copolímeros, siendo los tres comonomeros más comunmente usados 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Un cuarto comonomero de utilización más reciente es el 4-metilpenteno-1 (4-MP-1). En 1986, se estimó que casi 80% de toda la resina de PEAD fué vendida como copolímero.

La producción de PEAD en *Europa Occidental* creció a una tasa anual promedio de 4.1% desde 1985 hasta 1990 y se espera que este crecimiento disminuya a una tasa de 2.4% al año hasta mediados de los años 90's. La producción total para 1989 fué de 2.3 MM ton.

La producción de PEAD en *Japón* creció a una tasa de cerca de 6.5% por año de 1982 a 1987; sin embargo, el crecimiento hasta 1994 se espera disminuya a cerca de 3.9% al año. La producción total para 1989 fué de 1,055 M ton, cerca de 10% arriba de la producción del año anterior.

La figura 5.1 muestra los datos de producción de 1984 a 1989 para estas tres regiones.

CONSUMO

La demanda mundial aparente de PEAD se ha incrementado a una tasa anual promedio de 8.4% por año desde 1984, alcanzando un estimado de 10.5 MM ton en 1989. La tabla 5.2 muestra el consumo mundial para 1989.

A nivel mundial el consumo de PEAD se espera crezca a una tasa anual promedio de 5.1% de 1989 a 1994 para alcanzar en ese año un nivel de 13.47 MM ton/año.

PRODUCCION DE PEAD

FIG. 5.1

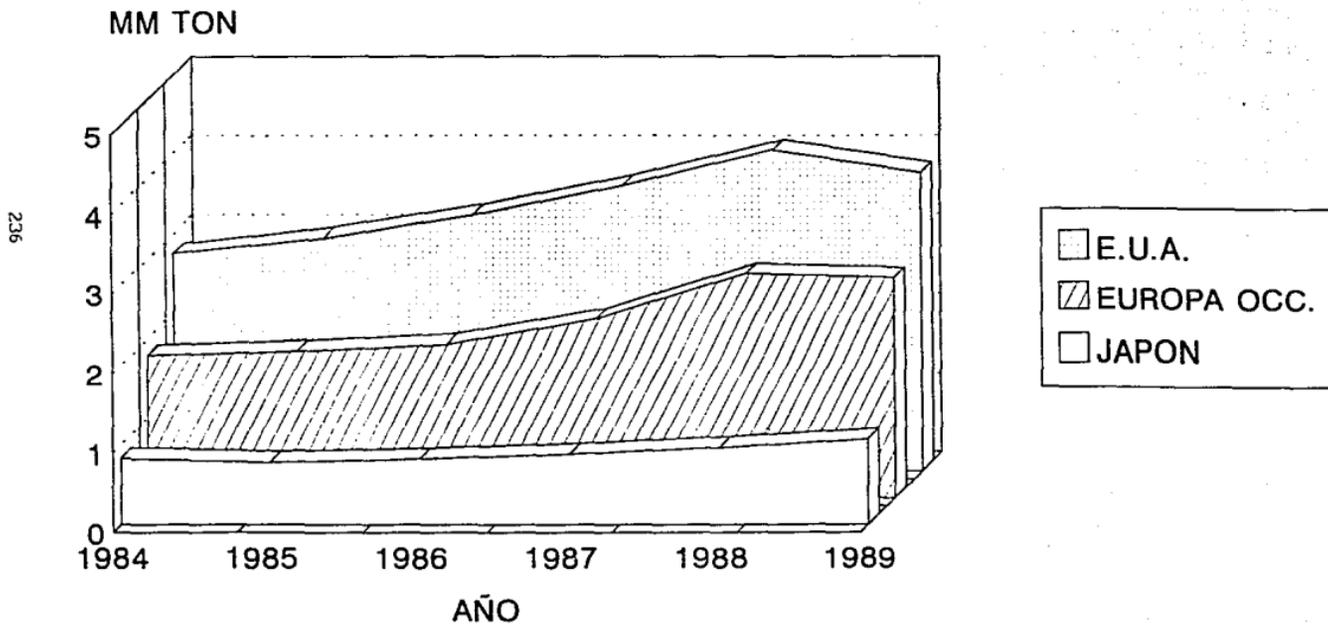


TABLA 5.2 CONSUMO MUNDIAL DE PEAD EN 1989 Y 1994				
REGION/PAIS	1989 (MTON)	PARTICIPAC. (%)	1994 (MTON)	CRECIM (%)
E.U.A.	3,341	31.8	4,071	4.1
MEXICO	160	1.5	250	10.2
EUROPA OCCIDENTAL	2,374.5	22.6	2,824.5	3.5
JAPON	911	8.7	1,178.5	5.3
OTROS	3,724.2	35.4	5,143	6.7
TOTAL	10,510.7	100.0	13,467	5.1

Fuente: World Petrochemicals Program 1990

Los E.U.A. se mantendrán como el área de consumo principal hasta 1994, con cerca del 30.2% del consumo mundial. En forma más importante, las otras regiones (México incluido) se espera cuenten para 40% del consumo mundial para ese tiempo, por encima del consumo combinado para Europa Occidental y Japón. La tasa de crecimiento será influenciada por el fuerte crecimiento de 6.7% por año proyectado para las otras regiones, pero se espera que Europa Occidental y Japón crezcan solo 3.5 y 5.3% respectivamente.

El mercado de PEAD en *Estados Unidos* actualmente cuenta para cerca del 35% de la producción mundial y 31.85 del consumo mundial. El consumo creció a una tasa anual promedio de 12.5% desde 1982 hasta 1987. Los usos finales de crecimiento más rápido fueron película y laminado (20%), moldeo por soplado (12%) y moldeo por inyección (9%).

En *Europa Occidental*, el consumo está proyectado para crecer a una tasa anual promedio de 3.5% en los próximos cinco años y alcanzar un nivel de 2.82 MM ton por 1994. La oferta y demanda de PEAD debe permanecer en un equilibrio razonable con los productores respondiendo mediante continua eliminación de cuellos de botella de capacidad y simplificando el número de grados de resina para incrementar la producción de planta.

El mercado en Europa Occidental actualmente cuenta para 21.1%

de la producción mundial y 22.6% del consumo mundial. El consumo creció a una tasa anual promedio de 10% desde 1982 hasta 1987. Fibras, película y tubería han sido los usos finales de crecimiento más rápido, pero el moldeo por soplado, la película y el moldeo por inyección han contabilizado para casi 90% del crecimiento en volumen.

En *Japón* el crecimiento en consumo se espera promedie 5.3% al año en los próximos cinco años alcanzando 1.18 MM ton por 1994; la tasa de crecimiento anual promedio de 1982 a 1987 fué 4.6%.

El mercado japonés de PEAD cuenta para aproximadamente 9.8% de la producción mundial y cerca de 8.7% del consumo mundial. El consumo de PEAD en *Japón* creció a una tasa anual promedio de 4.6% de 1982 a 1987. Película y tubería han sido los usos finales de más rápido crecimiento, aunque el primero ha contabilizado para 84% del crecimiento en volumen. Las participaciones mantenidas por el moldeo por soplado y el moldeo por inyección están enfrentando competencia incrementada del PET y el PP.

La figura 5.2 presenta el consumo de Estados Unidos, Europa Occidental y *Japón* para los años 1984-1989.

La tabla 5.3 compara el patrón de uso final mundial del PEAD en 1989 para las tres regiones geográficas principales del mundo.

El moldeo por soplado y el moldeo por inyección contabilizan para aproximadamente 2/3 partes del consumo total tanto en E.U.A. como en Europa Occidental, pero solo cerca de 1/3 parte en *Japón*. Los volúmenes de película son comparables en las tres áreas pero, como porcentaje del consumo total, el uso de película en *Japón* es más del doble de la participación de la película ya sea en E.U.A. o Europa Occidental.

CONSUMO DE PEAD

FIG. 5.2

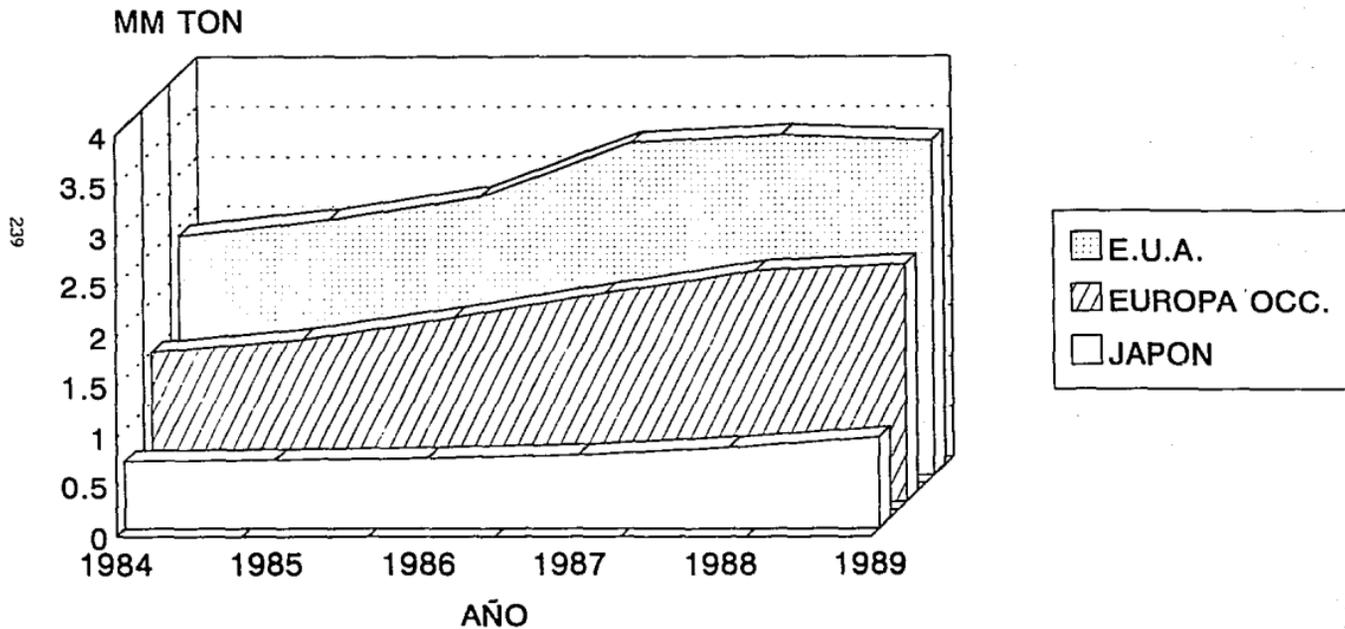


TABLA 5.3 CONSUMO DE PEAD POR USO FINAL EN 1989				
USO FINAL	MUNDIAL	CONSUMO (X)		
		E.U.A.	EUROPA OCC.	JAPON
Moldeo por soplado	28.9	40.7	40.4	15.7
Moldeo por inyección	21.1	19.7	25.5	16.1
Película y Lámina	15.6	15.4	15.6	34.0
Tubería y conducto	6.1	7.9	8.3	6.4
Fibras	3.0	---	2.1	4.8
Alambre y cable	1.1	2.1	0.8	---
Otros	9.6	14.2	7.3	23.0
No identificado	14.6			
TOTAL	100.0	100.0	100.0	100.0

Fuente: World Petrochemicals Program 1990

Moldeo por soplado: la producción de recipientes moldeados por soplado a partir de resinas de PEAD llegó a ser sustancial al inicio de los años 70's por el desarrollo paralelo de resinas y equipo hecho a la medida.

La mayor parte del consumo de resina de PEAD para moldeo por soplado va a botellas de alimento líquido (leche, agua, jugos, jarabes) y botellas para químicos caseros (blanqueadores, detergentes, insecticidas), cuyos grados de resina en estos últimos son usualmente copolímeros con buena resistencia al rompimiento por esfuerzo ambiental; los avances en la tecnología de barrera (botellas tratadas con Flúor) han permitido la penetración del PEAD en este mercado, especialmente para botellas que contienen solventes agresivos.

El PEAD moldeado por soplado es usado en gran variedad de aplicaciones de tocador, cosméticos, botellas para cuidado del cabello, talcos y polvos, lociones, etc.

La tendencia de absorber el producto que transporta es una desventaja clara del PEAD no modificado en el mercado de baldes y tambos. Es por ello que se han desarrollado un gran número de procesos para otorgar requerimientos de barrera para la transportación de líquidos flamables o químicos tóxicos. Las propiedades de barrera son mejoradas mediante fluorinación,

laminación con nylon y procesos de coextrusión multicapa. Las nuevas tecnologías de barrera han comenzado a abrir nuevos mercados; los tambos de PEAD moldeados por soplado entraron finalmente al mercado de tambos de petróleo, que es el mayor mercado para baldes y tambos.²⁹ El resto del consumo en esta categoría va para delineadores de tambos, como es para alinear barriles de acero que contienen alimento.

Las botellas de aceite para motor son un uso relativamente nuevo para el PEAD que ha crecido enormemente desde 1984.

La mayor parte de los otros usos de moldeo por soplado es para tanques de combustible para automóviles, que son mezclas de PEAD con resinas de barrera.

Otras aplicaciones incluyen recipientes para suministro de restaurantes y recipiente de anticongelante. Los nuevos grados de APM-PEAD han sido introducidos para ofrecer mejor fuerza de impacto y resistencia al rompimiento por esfuerzo ambiental.

Moldeo por inyección: la categoría de recipientes para alimento se compone de cubetas para productos de lechería (margarina, alimentos congelados y helado) y aplicaciones diversas. Aunque todas las poliolefinas participan en el mercado de alimentos, el PEAD tiene una participación mayor.

El mercado de artículos para el hogar incluye canastos para lavandería y basura, charolas para cubos de hielo, platos para mantequilla y un sin número de artículos de cocina.³⁰

Canastos, cajas de botellas y charolas moldeadas a partir de PEAD se usan para la distribución y empaquetado de ciertos productos. Cerca del 90% de las botellas de PET usan PEAD en la copa base.³¹

Se espera que el PEAD continúe ganando participación dentro de las resinas de PE, particularmente en moldeo por inyección en

29. Los baldes de PEAD tienen ventajas sobre los de acero; son de mucho más bajo costo, más ligeros y a prueba de abolladuras.

30. Este mercado usa grandes cantidades de resina fuera de grado.

31. Todas las copas base de PEAD para botellas de dos litros habían sido moldeadas por inyección hasta que recientemente se comenzaron a moldear por soplado.

aplicaciones de bajo desempeño. Sin embargo, se estima que aproximadamente una tercera parte del mercado del PEAD en moldeo por inyección es vulnerable al PP y solo cerca del 5% del mercado de moldeo por inyección del PP es vulnerable al PEAD.³²

Película: el consumo de película de PEAD ha crecido reflejando el continuo desplazamiento de productos de papel por los plásticos. Entre los principales mercados para película están: bolsas para mercancías (camisas), bolsas para tiendas de autoservicio, película para empaquetado de alimento (cereales, galletas, etc.).

Las resinas de PEAD para película pueden dividirse por su PM en resinas de medio y bajo PM; y resinas de alto PM. Algunos proveedores de resina de APM para película incluyen un componente de bajo PM para mejorar la facilidad de procesamiento.

Tubería y conducto: el consumo de resina para tubería y cañería se encuentra dentro de dos mercados totalmente diferentes; tubería de presión de pared sólida y tubería corrugada para drenaje.

Para presiones de gas abajo de 60 psig y diámetros de 6 pulgadas o menos, la mayor parte de las compañías de servicios auxiliares prefieren tubería de plástico de pared sólida para nueva construcción o reemplazo de secciones viejas.

La mayor parte de la tubería corrugada tiene de 4 a 6 pulgadas de diámetro, aunque también se fabrican diámetros más grandes (16 pulgadas).

Un mercado creciente para tubería de diámetro más grande (con pared exterior lisa o corrugada) está en el recorrido de alcantarillas.

Laminado: este es el uso de crecimiento más rápido para el PEAD; siendo tres las aplicaciones que contribuyeron al grueso de este crecimiento: forradores para tiraderos, estanques, depósitos

32. Perspectivas actuales para nuevas adiciones significativas de capacidad de PP, combinadas con un precio de propileno de 12-15 centavos de dólar por libra por abajo del precio del etileno, podrían generar una competencia aguda en mercados seleccionados para moldeo por inyección.

y canales; delineadores para camiones pickup; y bandejas, perchas, estantes y jergones (dunnage), para el envío de grandes volúmenes de artículos.

*Alambre y cableado:*³³ La mayor parte del consumo va para aislamiento espumado de cable de comunicación telefónica. Algo de PEAD se usa también para extruir un conducto para un tipo de cable de teléfono.

Otros usos: El uso más importante incluido en esta categoría es el moldeo rotacional (rotomoldeo) de cuerpos de columnas y otros objetos huecos grandes. Usando calor, sin presión, en corridas de bajo volumen, el rotomoldeo puede hacer productos que serían muy costosos de fabricar usando otros procesos de moldeo. Ejemplos de partes rotomoldeadas incluyen tanques de agua y para agricultura, depósitos para almacenaje de alimento, cajas, juguetes y recipientes de desperdicios.

Otros usos incluyen en su mayoría resinas mezcladas y resina vendida a revendedores y mezcladores.

La resina de UAPM-PE incluye líneas de producto de procesador como la extrusión de plancha, varilla y tubo; formas de perfil estándar, productos de especialidad y partes moldeadas por compresión. También es vendida dentro de fibras de giro con gel y en productos porosos.

Se ha comercializado recientemente un PEAD químicamente entrecruzable que combina las ventajas del PEAD convencional con la típica resistencia a la abrasión y dureza del UAPM-PE; el material puede ser extruido, moldeado por inyección o soplado como el PEAD convencional. Una reacción de entrecruzamiento que imparte el extremadamente alto peso molecular se lleva a cabo automáticamente después del procesamiento.

El moldeo por soplado y el moldeo por inyección son las técnicas de conversión dominantes en Europa Occidental; juntas contaron para cerca de dos terceras partes del consumo total de

33. El PEAD convencional todavía retiene la mayor porción de este mercado.

PEAD en 1989. Uno de los más grandes usos para resinas de moldeo por soplado está en el mercado de botellas caseras de la industria química. Los mercados de moldeo por inyección se consideran relativamente maduros, con modestas perspectivas de crecimiento.

El consumo de resinas de PEAD para película se divide a grosso modo 70/30 entre el PEAD de PM medio y APM; las áreas de mayor aplicación se encuentran en bolsas para mercancías, bolsas de boutique, de alimento congelado, de basura, sacos para tiendas y forro para carnicerías.

5.2.2 - MERCADO NACIONAL

CAPACIDAD INSTALADA

PEMEX es el único productor en México de PEAD con una sola planta de 100 M ton. de capacidad.

Empresa:	Localización:	Capacidad (M ton)
PEMEX	Poza Rica, Ver.	100

Fuente: Chemical Economics Handbook - Mayo 1989

PEMEX debe poner en marcha una nueva planta de otras 100 M ton anuales de PEAD en Morelos, Veracruz para fines de 1990, y también planea otra unidad de 100 M ton sin localización especificada. Esta planta definitivamente deberá situarse cerca de las unidades de etileno de PEMEX. En Poza Rica se produce PEAD a partir de etileno cautivo.

PRODUCCION

La producción de resinas de PEAD en 1989 fué de 85 M ton métricas.

CONSUMO

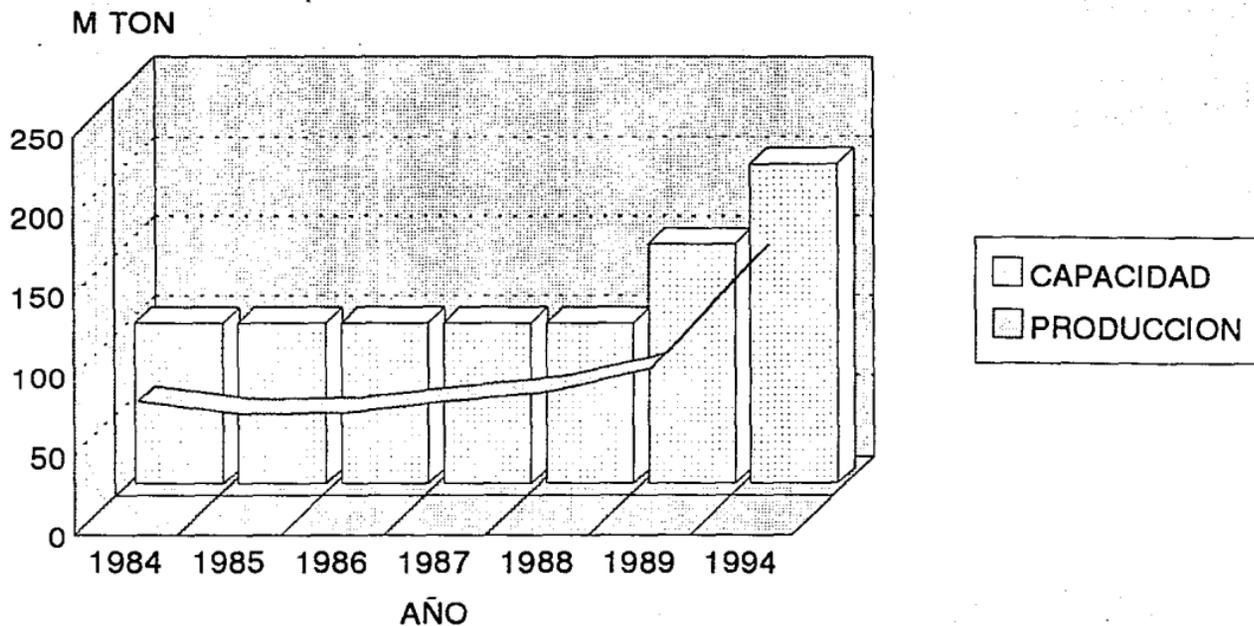
El consumo de PEAD en México se incrementó a una tasa anual promedio de 3.4% de 1982 a 1987 y está proyectado crecer 2.2% por año hasta 1992, pronosticándose un crecimiento estable durante la siguiente década.

La figura 5.3 muestra en forma grafica los datos de capacidad y producción, mientras que la 5.4 presenta el consumo, importación y exportación del PEAD en México.

PEAD EN MEXICO

FIG. 5.3

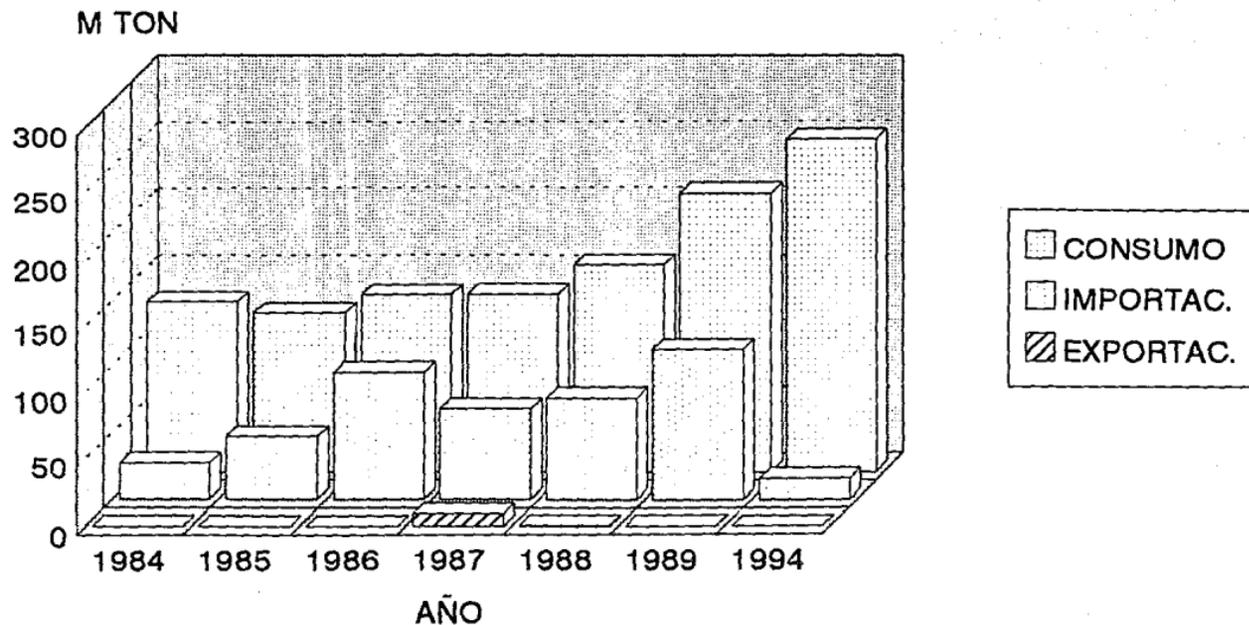
246



PEAD EN MEXICO

FIG. 5.4

247



La tabla 5.4 muestra el consumo de PEAD en 1989 por uso final.

TABLA 5.4 CONSUMO DE PEAD POR USO FINAL EN 1989

USO FINAL	VOLUMEN (Mton)	CONSUMO (%)
Cajas para refrescos	67	41.9
Artículos del hogar	32	19.9
Botellas y recipientes	22	14.0
Tubería	14	8.8
Alambre y cableado	14	8.8
Juguetes	11	6.6
TOTAL	160	100.0

Fuente: Chemical Economics Handbook

IMPORTACIONES / EXPORTACIONES

México importó en 1989 75 M ton de resina de PEAD, viniendo la mayor parte de los Estados Unidos y el resto de Europa Occidental y Japón. Las importaciones serán necesarias hasta que arranque la nueva planta de Morelos en 1990.

TECNOLOGIA PARA LA PRODUCCION DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

La conservación de energía se ha buscado desde la primera crisis del petróleo; para el PEAD la racionalización en energía (reducción en costo) y el incremento en los grados disponibles se deben principalmente a la mejora de los catalizadores, además de que estos eliminaron paulatinamente las restricciones en los procesos aplicables.

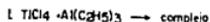
La investigación se concentró en:

- 1) Desarrollar catalizadores altamente activos que dejen poco residuo para que no haya necesidad de eliminarlos del producto.
- 2) Controlar las propiedades del producto mediante la variación de la composición del catalizador y regulando las condiciones de operación del reactor.

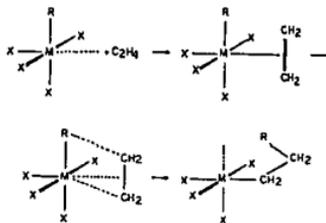
Los importantes avances en tecnología de polimerización han sido resultado del desarrollo de catalizadores. Se han hecho mejoras significativas en la actividad del catalizador y el control de sitios activos.

5.3- QUIMICA DE POLIMERIZACION

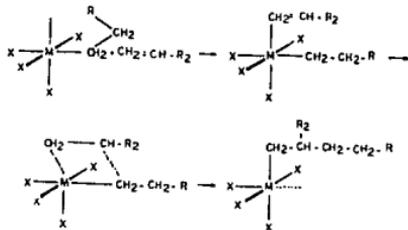
La química de polimerización del etileno a baja presión con un catalizador tipo Ziegler se muestra en la parte inferior de esta hoja. La primera etapa es la reacción entre el tetracloruro de titanio y el alquil aluminio para formar un complejo alquilado. Posteriormente se lleva a cabo la propagación como muestra la etapa II, la ligadura metal alquilo es débil, pero puede mantenerse en ausencia de hidrocarburos insaturados. Ya que la olefina está unida por un enlace pi, el grupo alquilo es expulsado como un radical que se conecta al átomo de carbono más cercano de la olefina. Al mismo tiempo la olefina se conecta al metal. La configuración al final de esta etapa de propagación es esencialmente la misma que al principio, excepto que el grupo alquilo y la vacante de cloro cambian lugares. Ahora el proceso puede repetirse por sí mismo insertando la siguiente molécula de monómero en la nueva vacante de cloro: cuando un comonómero α -olefínico se introduce (como en el caso del PELBD) la ramificación de la cadena se lleva a cabo como se muestra en la etapa III.



II. propagación



III. ramificación de la cadena



5.4 - CATALIZADORES

Los primeros intentos durante la primera mitad del siglo XX para desarrollar procesos de alta presión para el PEAD así como una síntesis del tipo Fisher-Tropsch nunca llegaron a ser comerciales. Mientras tanto, el PEBD producido a alta presión había sido descubierto y asumió importancia comercial en los 40's.

En los inicios de los 50's un nuevo grupo de catalizadores fué descubierto en forma independiente en varios laboratorios. Se encontró que ciertos compuestos de los metales de transición catalizaban la polimerización del etileno (y en algunos casos sus homólogos) bajo condiciones moderadas, obteniéndose alto PM y cadenas esencialmente no ramificadas. Estos catalizadores que permitieron el surgimiento en 1951-52 del PEAD fueron los catalizadores Ziegler, Phillips y Standard Oil of Indiana (Amoco).

HISTORIA

El primer sistema catalítico usado para producir PEAD fué un óxido de Mo reducido soportado, descubierto por S.O.C. de Indiana (Amoco) en 1951. En 1953 Phillips Petroleum patentó catalizadores de óxido de Cr soportado para la polimerización de etileno y otras olefinas. Fué también durante 1953 que Ziegler y sus colaboradores descubrieron los catalizadores de cloruro de Ti reducido/alquil Al para la polimerización de etileno³⁴.

Los problemas de los primeros catalizadores Ziegler y Phillips para uso industrial fueron:

1) Como la actividad catalítica no era tan alta, la productividad de polietileno por unidad de catalizador usado era baja; una gran cantidad de residuos de catalizador permanecía en el producto, de manera que se requería un paso de eliminación de catalizador.

34. Los catalizadores (no soportados) tipo Ziegler son preparados combinando cloruros de Ti con compuestos alquil-Al. Los complejos Ziegler existen en al menos cuatro modificaciones de cristal (α , β , γ , δ) de acuerdo al método de preparación. La forma β es café, mientras que las otras tres van de púrpura a violeta.

2) Especialmente en el caso de la polimerización en suspensión con catalizadores Ziegler, la adhesión de polímero sobre las paredes del reactor ocasionaba problemas en la conductividad del calor, en la agitación y la extracción del polímero.

Durante los años 60's se descubrió que la actividad de un catalizador de metal de transición podría ser incrementada enormemente soportando el compuesto de metal de transición sobre algunos portadores específicos. Los compuestos de metal de transición soportados producen catalizadores super activos cuando son activados por compuestos organoaluminio. La cantidad de metal de transición requerida es tan baja, que no son necesarias etapas de purificación ni de remoción de catalizador.

CLASIFICACION

La selección del catalizador es muy amplia, va desde puros, solubles, hasta pequeñas concentraciones de componentes de catalizador activos impregnados o soportados en un sólido inerte o portador.

Los catalizadores solubles tienen muy alta actividad inicial pero pierden actividad en la reacción, la vida del catalizador es corta y los polímeros tienden a adherirse a las paredes del equipo. Para su industrialización, la concentración del catalizador fue reducida para prolongar su vida (la pérdida de actividad es secundaria a la concentración del catalizador) y para uso efectivo de los catalizadores la polimerización fue llevada a cabo en corto tiempo y alta presión antes de que se perdiera la vida del catalizador. Para prevenir la adhesión del polímero, la polimerización se lleva a cabo a temperaturas más altas que la temperatura a la cual los polímeros se disuelven.

Con el propósito de estabilizar la actividad del catalizador Ziegler y prevenir la adhesión del polímero a la pared del equipo, Hoechst y otros desarrollaron catalizadores de relativamente alta actividad basados en $TiCl_3$. Para mejorar en forma adicional la actividad de estos catalizadores sólidos se desarrollaron métodos

para mezclar un haluro de metales tales como V y Mg dentro del $TiCl_3$; sin embargo, estos métodos generalmente vuelven propensas a la desintegración a las partículas del catalizador.

Como otro medio para mejorar la actividad, Mitsui Petrochemical desarrolló un método para tratar con éter un catalizador sólido obtenido al reducir $TiCl_4$ con la ayuda de Al metálico y compuestos orgánicos de Al. Este método hace posible aumentar en forma considerable el área de la superficie del catalizador sólido.

Los centros de actividad en la polimerización son provistos por metales de transición. Para catalizadores de compuestos de Ti sólidos ordinarios solo 0.1-1.0% del total de los átomos de Ti se utilizan como centros activos; esto se debe a que la mayor parte del Ti se encuentra dentro del cristal de $TiCl_3$. Por ende, para uso efectivo, la investigación buscó esparcir el metal de transición como centros activos sobre un portador adecuado para mejorar la actividad por cantidad de metal de transición. Estos catalizadores se conocen como tipo-soporte o vehículo-portador. Los catalizadores Phillips desde un principio fueron soportados.³⁵ Los catalizadores Ziegler soportados se desarrollaron a fines de los 60's e inicios de los 70's, siendo Solvay la primera compañía que comercializó el principio de soporte para los catalizadores Ziegler. Generalmente en los catalizadores Ziegler se usa como activador un compuesto alquil Al junto con el catalizador sólido expresado.

Un catalizador del tipo portador tiene muy alta actividad por componente catalítico del metal de transición; sin embargo, al usar un portador, la actividad por cantidad de catalizador sólido que incluye al portador no es tan alta en algunos casos.

Varias compañías desarrollaron catalizadores propios nuevos o modificaciones de los tipos Ziegler o Phillips; entre estas se encuentran Monsanto, Dow, Asahi, Chisso, Indemitsu, Sumitomo, etc. Mitsui Petrochemical desarrolló un catalizador de alto desempeño con aspectos positivos de ambos catalizadores.

35. En esta época se hicieron estudios constantes para mejorar la calidad del soporte utilizado en los catalizadores Phillips.

Actualmente los varios sistemas de catalizadores para producir PEAD son de dos tipos básicos:

1) Los basados en compuestos complejos de Cr, producidos impregnando un soporte de sílica o sílica-alúmina.



2) Los basados en compuestos complejos de Ti, químicamente unidos a un soporte sólido que contiene Mg.



Teóricamente, tanto los catalizadores basados en Cr como en Ti pueden usarse en todos los tipos de procesos. Los productores individuales suelen usar solo un tipo de catalizador en cada línea de producción.

Los catalizadores basados en Cr han sido usados principalmente por Phillips y Union Carbide y sus licencias. Estos catalizadores son hechos típicamente impregnando el soporte con una solución de óxido de Cr seguido por una activación química y/o una activación por calor. Existen numerosas variaciones del catalizador básico en que el compuesto de Cr o su soporte es modificado antes o durante la preparación con objeto de cambiar las características (estructura molecular) del PEAD a obtenerse.

Los catalizadores basados en Ti son usados por la mayoría de los productores de PEAD en el mundo. Estos catalizadores son hechos típicamente soportando cloruro de Ti en cloruro de Mg sólido pulverizado o haciendo reaccionar químicamente compuestos organosolubles de Mg y Ti seguido por clorinación con un agente como SiCl_4 . Estos catalizadores son comúnmente usados con un cocatalizador organo-Al. También existen muchas variaciones del compuesto catalítico básico, cada una diseñada para lograr una estructura de polímero específica bajo las condiciones deseadas de reacción.

Existen también muchos catalizadores híbridos que contienen ambos compuestos de Cr y Ti.

5.5 - PROCESOS EXISTENTES Y COMERCIALES

Los procesos para PEAD eran divididos en dos categorías; el proceso en solución en el cual se obtiene polietileno como una solución disuelta en un solvente a alta temperatura (alrededor de 150°C) en el reactor; y el proceso en suspensión en el cual se forma polietileno como una lechada (slurry) suspendida en un solvente. Además de estos dos se desarrolló un proceso en fase gaseosa en el cual gas etileno produce polietileno en estado fluidizado sin usar solvente.

Actualmente, los procesos se clasifican dentro de tres grupos básicos de acuerdo a sus condiciones de reacción: polimerización en (1) *fase gas* con la formación de polímero como partículas sólidas a temperaturas bastante abajo del punto de fusión del polímero; (2) *fase líquida* con la formación de polímero como una suspensión de partículas a temperaturas abajo del punto de solubilidad y bien abajo del punto de fusión del polímero; y (3) *fase líquida* con la formación de polímero en solución a temperaturas por arriba del punto de solubilidad y usualmente arriba del punto de fusión.

Dentro de la diversidad de procesos varias compañías desarrollaron procesos propios basados en diferentes sistemas catalíticos.

Los procesos en suspensión de reactor de circuito cerrado (loop) de Phillips y los de tanque agitado son los que dominan la oferta mundial de PEAD; juntos representan cerca del 70% de la producción mundial total, cada uno teniendo una proporción similar. El proceso Phillips es el dominante en los Estados Unidos y el de tanque agitado lo es en Japón y Europa Occidental. Otros procesos en suspensión de reactor de circuito cerrado representan cerca del 12% de la oferta mundial y los procesos en fase gas y en fase solución representan cada uno entre el 7-10% de la oferta total. En años recientes un gran número de productores han obtenido licencia del proceso en fase gas de Union Carbide.

5.5.1 - PROCESOS EN FASE - GAS

Los problemas con la preparación de un catalizador conveniente obstaculizaron una temprana comercialización de este tipo de procesos. Entre las principales dificultades estuvieron: el tamaño excesivo de las partículas del catalizador; encontrar catalizadores para obtener actividades suficientemente altas; obtener el PM y la DPM deseados; mantener la temperatura constante; y la remoción de calor.

En el proceso en fase gas se introduce un catalizador de metal de transición a un reactor de baja presión que contiene gas etileno, comonomero (control de la densidad) y un agente de control de PM, generalmente hidrógeno. El etileno y el comonomero reaccionan para formar polietileno que se desaloja en forma intermitente como un polvo. Gas etileno se separa del polvo el cual se lleva a procesos de densificación de polímero estándares para mezclado adicional con aditivos y peletización.

Dependiendo de la selección del catalizador y el comonomero pueden fabricarse una amplia gama de resinas de PEAD. Inicialmente este proceso era adecuado para producir grados para moldeo por inyección; recientemente se han desarrollado catalizadores adecuados para hacer también resinas para moldeo por soplado de uso general.

Existen tres tipos básicos de procesos en fase gas (para poliolefinas), que se distinguen por sus configuraciones de reactor:

- 1) *Reactores de lecho fluidizado* (Union Carbide, BP Chimie).
- 2) *Reactores de lecho agitado vertical* (BASF).
- 3) *Reactores de lecho agitado horizontal* (Amoco).

5.5.2 - TECNOLOGIAS DE PROCESOS EN FASE GAS

Los procesos en fase gas que usan catalizadores de alta actividad son operados por Union Carbide (óxido de Cr soportado), BP Chemicals (catalizador Ziegler soportado), BASF y Amoco que puede usar aparentemente catalizadores de óxido de Cr o Ziegler. Monsanto también desarrolló tecnología en fase gas pero la vendió junto con su negocio de PEAD a Cities Service en 1978.

Union Carbide Corporation comercializó la producción de PEAD en 1968 (arranque de la primera planta comercial de PEAD en fase gas) y la de PELBD en 1977 mediante el proceso Unipol. *Naphta Chimie (BP Chimie)* comercializó con éxito su proceso de lecho fluidizado para PEAD en 1975 y PELBD en 1981³⁶.

En el arranque de un reactor de lecho fluidizado un lecho de polímero rico en catalizador es fluidizado mediante una corriente ascendente de etileno, hidrógeno y posiblemente un gas portador (nitrógeno). A medida que las partículas comienzan a crecer debido a la formación de polímero, las partículas más grandes tienden a caer al fondo del reactor donde se sacan a través de un sistema especial de válvulas. La temperatura de reacción se controla introduciendo monómero más frío a través del plato poroso del fondo. Para conversiones satisfactorias se requiere un cierto número de pasos.

Los problemas de ingeniería que presentaba en sus inicios el proceso de lecho fluidizado de Union Carbide eran:

1) Alimentación del catalizador. Introducción del catalizador sólido dentro de un reactor bajo presión (300 psig), y de que forma asegurar una distribución rápida y uniforme por todo el recipiente. Carbide utilizó alimentadores que operan adecuadamente sobre un amplio rango de tasas de alimentación.

2) Diseño de un plato distribuidor de gas efectivo para el fondo del reactor. La corriente de etileno y los comonomeros entran al

36. El PP puede ser producido en la misma planta.

reactor a través de este plato que está localizado bajo el lecho fluidizado. El plato debe soportar el ensuciamiento provocado por los reactivos finos que entran con el etileno reciclado.

3) La distribución uniforme de gas por encima de la sección transversal del lecho es muy importante (transferencia de calor eficiente), pues como la reacción de polimerización es exotérmica y la temperatura de operación normal está solo a 25-30°C por abajo del punto de reblandecimiento del polietileno que constituye el lecho, sin la apropiada distribución del flujo de gas se formarían sitios calientes locales en el reactor, formando trozos de polímero. Un buen diseño del plato distribuidor junto con flujo de gas uniforme y fluidización activa aseguran buen mezclado radial y axial de los sólidos dentro del lecho comportándose este casi isotéricamente. Usualmente el 90 a 95% de la parte superior del lecho está a temperatura constante, con virtualmente todo el gradiente de temperatura presentándose en forma inmediata por encima del plato.

Originalmente Carbide había incluido también separadores de ciclón de tubo múltiple en el proceso para remover los finos del gas después que deja la sección de liberación sólido/gas del reactor. Los sólidos removidos en este paso opcional eran combinados con producto del reactor, sin embargo, diseños posteriores omitieron los ciclones y su castigo de calda de presión correspondiente pues se encontró que el sistema de reciclaje podía tolerar grandes cantidades de polímero.

BASF ha adaptado para la producción de PE, su proceso en fase gas para PP con reactor de lecho agitado vertical. BASF usa el proceso para producir unas pocas miles de toneladas por año de PELBD. (Ver descripción del proceso BASF para PP).

Amoco (S.O.Co.- Indiana) desarrolló un nuevo proceso de polimerización en fase gas para polietileno construyendo una planta semicomercial en 1978.

El reactor de Amoco es un recipiente de presión cilíndrico,

horizontal, agitado por paletas montadas sobre una flecha axial. La parte más baja del recipiente está dividida en cuatro compartimientos; según se va formando el polímero pasa de una sección a la siguiente y finalmente a un tubo vertical. En cada compartimento se alimentan etileno e hidrógeno y la mezcla se agita continuamente para prevenir sitios calientes. Líquido para sofocar y catalizadores se alimentan por encima del lecho; el isobutano o isopentano, usados como sofocantes, controlan la temperatura por evaporación.

El espacio de vapor puede, en forma opcional, dividirse en dos compartimientos y pueden usarse dos composiciones de gas diferenciándose en proporciones etileno a hidrógeno para ampliar la DPM. Las temperaturas de cada compartimento de polímero son controlables separadamente variando los flujos sofocantes y/o las cantidades de catalizador. Las posiciones de alimentación de catalizador separadas hacen posible controlar el tamaño de partícula variando la concentración de catalizador en cada compartimento.

A medida que el polímero se desborda dentro del tubo vertical a la salida del reactor se introduce monómero adicional y esencialmente se permite que se lleve a cabo polimerización adiabática, liberando calor, lo cual funde o ayuda a fundir el polímero para su retiro.

La flexibilidad de este diseño de reactor para controlar el PM, la DPM y el tamaño de partícula parece ser sobresaliente.

La figura 5.5 muestra los tres diferentes tipos de reactores en fase gas que se utilizan comercialmente.

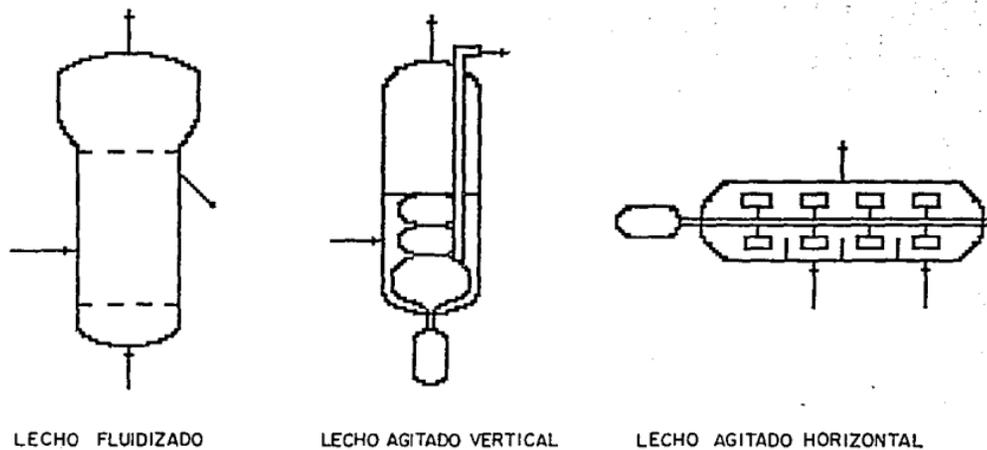


Fig. 5.5 Tres tipos de reactores usados en los procesos en **FASE GAS** para **POLIOLEFINAS**

5.5.3 - PROCESOS EN SUSPENSION

En este tipo de procesos se usa un diluyente para el polietileno (solvente más pobre que en los procesos en solución). El polímero o copolímero se separa del diluyente como partículas finas por centrifugación y es tratado en forma de pasta o polvo.

En la práctica, la mayor parte de los procesos en suspensión tienden a producir materiales de muy alto PM, por lo que a menudo se requiere un terminador de cadena o un agente de transferencia de cadena. El hidrógeno es el agente de transferencia de cadena más comunmente usado.

En los procesos en fase suspensión el etileno disuelto se polimeriza formando partículas de polímero sólidas suspendidas en el diluyente hidrocarburo. El proceso en suspensión puede subdividirse de acuerdo al tipo de reactor empleado en:

- 1) *Reactores tubulares de circuito cerrado contínuos que usan diluyente isobutano* (Proceso de forma partícula Phillips).
- 2) *Reactores tubulares de circuito cerrado contínuos que usan un diluyente C_6 o uno más pesado* (Solvay).
- 3) *Reactores de tanque agitado* (Hoechst, Asahi).
- 4) *Reactores de tanque agitado; proceso de reacción en dos etapas* (Nissan, Mitsui).

El proceso Phillips es el más usado en el mundo y el proceso Hoechst es licenciado ampliamente excepto en los Estados Unidos. El proceso Solvay también ha sido exitoso pues tiene buena flexibilidad especialmente con respecto al rango de producto.

Los métodos de suspensión "forma partícula" son los procesos más ampliamente usados, producen resinas de PEAD para todos los métodos de procesamiento. En estos procesos, un catalizador de metal de transición soportado, suspendido en un diluyente es circulado en un reactor de circuito cerrado a baja presión y temperatura. Las partículas formadas son secadas, combinadas con aditivos y extruidas como pelets.

Los métodos de reactor *tándem* tienen dos reactores de suspensión forma partícula que se manejan en serie o en paralelo, lo que permite a las ramas laterales de cadena corta ser introducidas regularmente a las cadenas moleculares lineales. Este método produce resinas de menor cristalinidad habiendo mejorado la resistencia al rompimiento bajo tensiones ambientales (ESCR), resistencia al impacto y facilidad de procesamiento. Los reactores *tándem* se usan principalmente para producir resinas de PEAD con DPM bimodal, esto es con una DPM más amplia (grados de extrusión de PEAD-APM y resinas para moldeo por soplado).

La tecnología empleada en el proceso de reactor de tanque agitado fué desarrollada por muchas compañías, entre ellas Hoechst y Mitsubishi Chemical e incluye el uso de catalizadores Ziegler modificados.

El proceso de suspensión original (con catalizador Ziegler), requería un paso de eliminación de catalizador por el bajo desempeño de este y un paso para recuperar el solvente y el agente de descomposición usado para la eliminación del catalizador.

5.5.4 - TECNOLOGÍAS DE PROCESOS EN SUSPENSIÓN

En el proceso de *forma partícula (PF)* de Phillips, el catalizador es similar al del primer proceso Phillips (en solución) excepto que el soporte es sílica pura en lugar de sílica alúmina. Phillips ha tenido éxito en mejorar el catalizador de Cr mediante la adición de Ti, produciendo polímeros que cubren un rango completo de índices de fluidez.

El portador de sílica gel es tratado con un alcoholato de Ti en lugar de óxido de Cr antes de la calcinación. El catalizador es luego impregnado con un compuesto organocromo (cromo dibenceno o cromo dicumeno). Phillips también mejoró el control sobre la DPM a través de tres nuevas adiciones al sistema catalítico: un compuesto de Ga o Sn, un compuesto de Al y un compuesto de F.

En este proceso se usan dos reactores de circuito cerrado (cada uno con doble vuelta). La falla del reactor de circuito cerrado, ocasionada por la adherencia del polímero a la tubería ha sido reducida grandemente mediante la inyección de aditivos dentro del circuito. La concentración de estos aditivos es de solo 1 a 5 ppm.

Hoechst fué la primera compañía en usar catalizador Ziegler e inició operación en 1955.

En el proceso de suspensión de *Hoechst* el catalizador es introducido como una suspensión en un hidrocarburo alifático dentro del reactor, junto con etileno y comonomero. El diluyente puede ser un hidrocarburo $C_5 - C_8$ o una mezcla tal como nafta o diesel ligero. La lechada se filtra y la mayor parte del diluyente residual es agotado con vapor, lo que además desactiva el catalizador.

La polimerización se lleva a cabo a 80-90°C y 3.9-11.8 atm en grandes reactores agitados que tienen chaquetas y serpentines para remover el calor de reacción. La suspensión de polímero es separada del grueso de la masa del diluyente por centrifugación. Sin remoción de catalizador, la pelusa (fluff) es secada y pelletizada. El secado se lleva a cabo generalmente venteando gas

seco caliente sobre el producto en polvo, que posteriormente es combinado con aditivos y peletizado.

En el proceso Solvay la polimerización se lleva a cabo en un reactor tubular de circuito cerrado isotérmico que usa n-hexano como diluyente. Las condiciones del reactor se establecen en 25-35 Kg/cm² y 50-90°C, dependiendo del grado requerido. La lechada resultante es centrifugada; la pasta se libera de la mayor parte del diluyente mediante agotamiento por vapor. El secado final puede llevarse a cabo en un lecho fluidizado o por otros medios adecuados. El polvo seco se combina con aditivos y es peletizado

Con gran flexibilidad el proceso fabrica productos que van de amplias a estrechas DPM's o resinas de bajos PM's. La conversión de etileno se reporta de 97% y la concentración de sólidos de 25% en peso. La densidad del producto puede variarse de 0.913 a 0.97. Se pueden producir resinas de PEAD-UAPM hasta con índices de fluidez mayores de 30 ajustando solamente el contenido de hidrógeno en el reactor.

5.5.5 - PROCESOS EN SOLUCION

Este proceso de polimerización se distingue de los otros en que el polietileno formado como una solución (disuelto en un solvente a alta temperatura) es removido del solvente a alta temperatura y alimentado como una masa fundida al extrusor. Como el proceso permite polimerización a alta temperatura, el calor de polimerización puede ser eliminado fácilmente.

En los procesos en solución el etileno y los comonomeros se disuelven y se polimerizan formando un polímero que también se disuelve en el solvente de la reacción (típicamente ciclohexano o un hidrocarburo parafínico). El catalizador se introduce al reactor y la temperatura se mantiene arriba de 140-150°C (el punto de fusión del PE a la presión del reactor). Algunos procesos usan chaquetas de enfriamiento para eliminar el calor de reacción mientras que otros son enfriados por refrigeración de monómero.

Los procesos en solución que usan catalizadores de óxido de metal fueron desarrollados originalmente por Phillips (óxido de Cr soportado) y S.O.Co.-Indiana (óxido de Mo soportado). En la actualidad estos procesos se consideran obsoletos.

Los procesos en solución fase líquida que usan catalizadores Ziegler de alta actividad son operados por Du Pont, Dow y Stamicarbon. Se tienen tres subgrupos de acuerdo al tipo de reactor usado:

- 1) *Reactores de media presión* - 1,500 psi (Du Pont Canada).
- 2) *Reactores de baja presión enfriados* - 400 psi (Dow).
- 3) *Reactores de baja presión adiabáticos* (Deutch State Mines - Stamicarbon).

5.5.6 - TECNOLOGIAS DE PROCESOS EN SOLUCION

El proceso en solución *Phillips* fué uno de los primeros en llegar a ser comercial (1957). El catalizador en solución *Phillips* es preparado encubriendo soportes de sílica alúmina impregnados de Cr a condiciones seleccionadas, controlando el PM, la DPM, etc.

Aún cuando se obtenían altos contenidos de sólidos (40%), se requerían tiempos de residencia más largos para obtener alta productividad (dos horas contra pocos minutos en otros procesos en solución).

El proceso en solución *Phillips* producía una resina excelente de alto flujo pero era claramente limitado en otros grados.

El catalizador para el proceso *Standard Oil of Indiana (Amoco)* fué descubierto alrededor de 1950. El catalizador *Amoco* es preparado con compuestos de Mo impregnados sobre δ -alúmina; se puede añadir hidruro de Ca como activador. Este proceso se refiere comunmente como un proceso de media presión, que requiere la inversión agregada para reactores de presión más alta.

El proceso en solución *Du Pont* utiliza catalizadores solubles que pueden incluir isopropil o isobutil Al como el agente de reducción, con combinaciones de $TiCl_4$ y VCl_5 o $VOCl_4$ como los componentes del metal de transición del sistema *Ziegler*. El diluyente empleado es ciclohexano. El tiempo de residencia es corto, del orden de unos pocos minutos.

Grados con DPM más amplia se han producido operando al menos dos reactores en tándem. En este método, diferentes condiciones de operación producen un PM diferente en cada reactor; la combinación de estos productos da mezclas con DPM's más amplias. En las resinas de copolímero de *Du Pont* la longitud de ramificación es mayor de cuatro átomos de carbono, esto indica que al contrario del resto de la industria que usa propileno, buteno, o hexeno como comonomero, *Du Pont* usa 1-octeno o posiblemente alquenos más elevados³⁷.

37. Este dato no se pudo corroborar en el presente, pues se obtuvo de un artículo de 1972. En la actualidad, aparentemente sólo *Dow Chemical* utiliza 1-octeno como comonomero.

Dow Chemical Co. ha utilizado dos tipos de procesos para producir PEAD:

- 1) Proceso en solución para grados de moldeo por inyección.
- 2) Proceso en suspensión para material con índice de fluidez fraccional.

El proceso "compacto" *Stamicarbon* (DSM) está basado en un sistema de catalizador de metal de transición en combinación con un activador de tipo Grignard. Una de las ventajas proclamadas para el catalizador es la ausencia de terminaciones de bajo peso molecular en el polímero, lo cual elimina la necesidad del equipo para la eliminación de cera. Debido a la basicidad global del catalizador la mayor parte de la planta puede ser construida de acero al carbón.

Una característica poco usual del proceso *Stamicarbon* es el uso de alimentación de solvente subenfriado (-40°C) para absorber el calor de reacción exotérmico.

5.6 - DESCRIPCION DE LAS TECNOLOGIAS DE PUNTA

5.6.1 - TECNOLOGIA UNIPOL DE U.C.C. (PROCESO EN FASE GAS - REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO)

Proceso para producir un amplio rango de polietilenos, desde PEAD hasta PELBD.

El proceso usa catalizadores sólidos propios de Union Carbide. El producto está en forma granular de libre flujo, seco, substancialmente libre de finos. El MI y la DPM se controlan mediante un catalizador apropiado y ajustando las condiciones de operación. Para obtener un cierto PM promedio los operadores ajustan la temperatura de reacción (alrededor de 80 a 105°C) y/o la concentración del agente de transferencia de cadena que termina el crecimiento de una molécula e inicia el de otra. La densidad del polímero se controla ajustando el contenido de comonomero. La alta productividad del catalizador elimina la necesidad de remoción de catalizador.

La naturaleza simple y directa de este proceso resulta en bajos niveles de contaminación ambiental, minimiza los riesgos de explosión e incendio potencial y hace al proceso fácil de operar y mantener.

Etileno gaseoso, comonomero (propileno) y catalizador son alimentados continuamente a un reactor (1) que contiene un lecho fluidizado de partículas crecientes de polímero y que opera a 20.4 atm y 105°C. Un compresor centrífugo de etapa sencilla convencional (2) circula el gas de reacción (etileno/buteno), el cual fluidiza el lecho de reacción, provee materia prima para la reacción de polimerización, y retira el calor de reacción del lecho. El gas circulante es enfriado en un intercambiador de calor convencional (3).

El producto granular fluye intermitentemente por medio de válvulas secuenciadas a tanques de descarga de producto (4) donde el gas no reaccionado es separado del producto. El gas de salida es comprimido y regresado al reactor. Los hidrocarburos que

permanecen en el producto son eliminados purgando con nitrógeno. El producto granular es subsecuentemente peletizado en un sistema de baja energía propio de la compañía.

El caso base del cual se derivan los datos económicos de la tabla S.1 tiene dos líneas de reactor paralelas. La densidad del producto es 0.958 g/cm^3 y el índice de fluidez es 0.8 g/10 min . La pérdida neta es de 1% siendo el resultado del etileno que escapa dentro de intersticios del polvo, al ser transferido neumáticamente del tanque de descarga de producto al tanque de purga de producto. Una purga de gas inerte en la base del tanque de purga previene el mezclado del etileno con aire usado para transportar la resina a almacenaje o composición.

La conversión por paso a través del reactor es cerca de 2 a 3%. La conversión global (peso de polímero producido por peso unitario de monómero alimentado al reactor) puede ser tan alta como 99% si el monómero no reaccionado es reciclado del tanque de descarga de producto. El tiempo de residencia promedio para partículas en el lecho es cerca de 3 a 5 horas, durante este tiempo las partículas crecen a un tamaño promedio de 0.5 - 1.0 mm de diámetro.

Bases de diseño del reactor:

- Relación molar $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ en la alimentación al reactor: 0.0526
- Tasa de flujo másico de gas (lb/seg, ft^2): 1.71
- Velocidad del gas (ft/seg): 1.16
- Residuo como Cr (ppm): 1.6

Dimensiones del reactor:

- Sección de reacción: 12 ft de diámetro x 32 ft de alto.
- Sección de liberación sólido/gas: 17 ft de diámetro x 21 ft de alto.

El proceso ha sido graduado sucesivamente en reactores más y más grandes; 4 pulgadas de diámetro, 24 pulgadas y finalmente 8 pies para el prototipo de la primera planta comercial.

La densidad del polímero es fácilmente controlada de 0.915 a 0.97 g/cm^3 . Dependiendo del tipo de catalizador, la DPM es estrecha o moderadamente amplia. El MI puede ser variado de menos de 0.1 a más de 200.

El diagrama del proceso Unipol se presenta en el siguiente capítulo.

5.6.2.- TECNOLOGIA "PF" PHILLIPS (PROCESO EN SUSPENSION - REACTOR TUBULAR DE CIRCUITO CERRADO)

Proceso de relativamente baja presión para la producción continua de polietileno a partir de una alimentación de etileno con una pureza mayor de 99%.

Se introduce catalizador sólido a un reactor que contiene etileno de alta pureza y diluyente (isobutano). El proceso Phillips de la segunda generación es llamado de "forma partícula" debido a que las partículas del catalizador mejorado de Cr/sílica son suficientemente activas a baja temperatura, de tal manera que el polímero precipita según se forma, dejando cantidades relativamente pequeñas de polímero disuelto en el diluyente. La viscosidad del diluyente es baja por lo que se pueden mantener altas concentraciones del polímero en suspensión. La polimerización se lleva a cabo en isobutano a 110°C y 41.8 atm.

En el proceso PF se emplea un reactor de circuito cerrado doble y el polímero se saca del fondo del reactor en un trayecto de asentamiento que concentra la suspensión. El reactor consiste de un tubo de gran diámetro ensamblado en una configuración en vuelta (loop). Una configuración típica consiste de cuatro secciones verticales encaquetadas conectadas en forma de "L" por la parte más alta y por el fondo para formar un circuito encodado. Una válvula de paso hacia abajo transfiere el producto a un recipiente donde se agota la mayor parte del diluyente remanente. La efluente del reactor es reducida en presión para flashear el isobutano. El diluyente es recuperado y reciclado al reactor. El calor se proporciona mezclando vapor de isobutano caliente con la efluente del flasheo. El polímero recuperado en forma de polvo es alimentado al equipo de extrusión con aditivos seleccionados y es terminado directamente (sin remoción de catalizador) mediante extrusión a pellets.

La conversión de etileno está por arriba de 97%. El producto cubre un rango de densidades de 0.93 a 0.96 g/cm³.

Bases de diseño de reactor:

- Agua de enfriamiento, entra a 82°C y sale a 90°C.
- Tasa de producción de polímero: 91 Kg/hr x m³ de reactor.
- Tasa de flujo dentro del reactor: 161 m³ x min.
- Velocidad de flujo: 6 m/seg.
- 1-Buteno: 50%
- Concentración de sólidos en el reactor: 18% en peso.
- Concentración de sólidos en la efluente: 50% en peso.
- Diámetro de tubería: 30 in. de diámetro externo.
- Grosor de la pared de tubo: 0.5 in.
- Diámetro de chaqueta: 36 in. de diámetro interno.
- Longitud del circuito (loop) del reactor: 138 m.
- Longitud de corrida vertical: 29 m.
- Longitud de corrida horizontal: 4.6 m.
- Número de circuitos (loops): 2

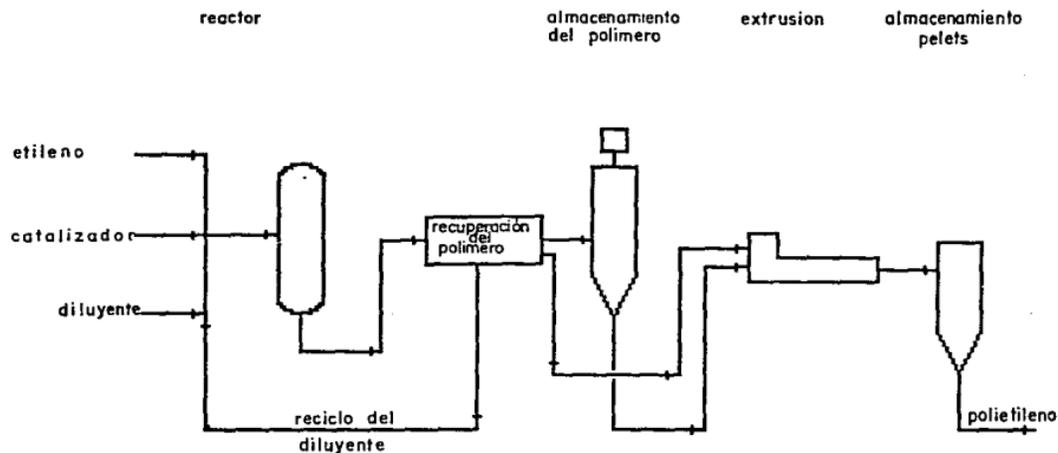


Fig.5.6 Proceso en suspensión **PHILLIPS** para **PEAD**.

5.6.3 - TECNOLOGIAS HOECHST Y MITSUBISHI CHEMICAL (PROCESOS EN SUSPENSION - REACTOR DE TANQUE AGITADO).

PROCESO HOECHST

Etileno y en forma opcional pequeñas cantidades de comonomero son continuamente alimentados con catalizador y diluyente de hidrocarburo a reactores de polimerización de gran tamaño. La reacción toma lugar en una suspensión obteniéndose el polímero como polvo. La polimerización normalmente se lleva a cabo a presiones abajo de 10 bar y temperaturas entre 80 y 90°C.

Debido a la conversión casi completa de etileno el proceso no requiere ningún sistema de reciclado de etileno o recuperación de monómero. La eliminación del diluyente hidrocarburo se hace mediante centrifugación y secado final en un secador de lecho fluidizado operado por nitrógeno. La parte principal del diluyente es directamente reciclada al proceso después de centrifugación. El polvo de PEAD es pelletizado a grados naturales, coloreados o específicamente modificados de acuerdo a una gran variedad de fórmulas disponibles.

- La conversión de etileno es de 98%.
- Rendimiento de etileno (Kg etileno/Kg gránulo): 1.035
- Relación molar H_2/C_2H_4 en la alimentación al reactor: 0.013
- Rendimiento de polímero por unidad de catalizador:
 - 90,000 Kg/Kg Ti
 - 2,860 Kg/Kg catalizador sólido
 - 713 Kg/Kg de trietil Al
 - 45,000 Kg/hr por Kg Ti
- Propiedades del polímero:
 - Densidad: 0.96 g/cm³.
 - Densidad de bulto aproximada: 27.5 lb/ft³.
 - Viscosidad específica reducida (dl/g): 2.6 dl/g.
 - DPM: Estrecha.

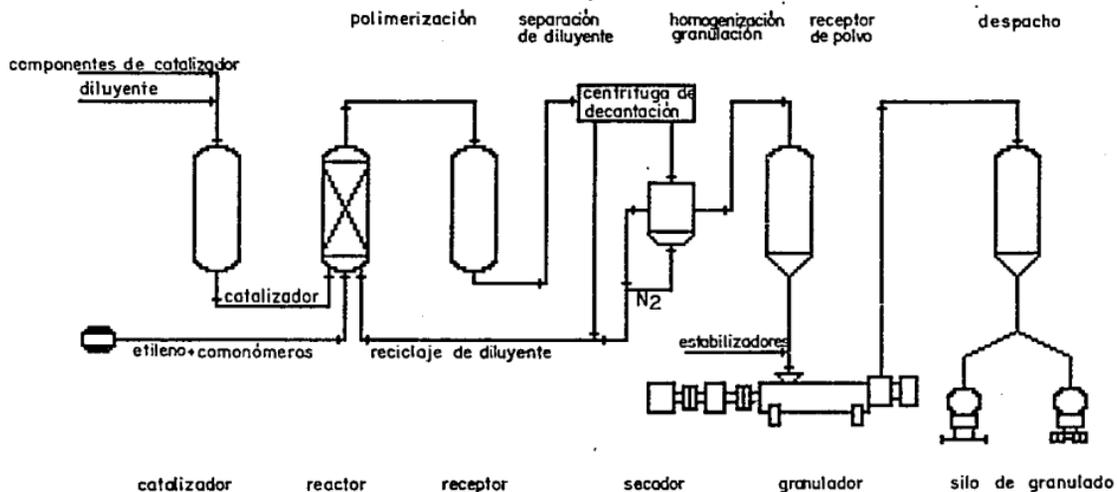


Fig. 5.7. Proceso en suspensión **HOECHST** con reactor de tanque agitado para **PEAD**.

PROCESO MITSUBISHI CHEMICAL IND. LTD.

Después de eliminar componentes de envenenamiento de catalizador tales como agua, oxígeno, azufre, etc., el gas de alimentación es suministrado al sistema del reactor; n-hexano usado como vehículo se pasa a través del mismo tipo de proceso de purificación. El catalizador empleado es suministrado al sistema de reactor en forma de una suspensión en hexano.

El reactor está equipado con un agitador diseñado especialmente y un artificio de enfriamiento para la eliminación del calor de polimerización. La temperatura se mantiene dentro de 30-90°C para lograr una buena polimerización en suspensión.

La suspensión de la polimerización es reducida casi a presión normal en un recipiente de desgasificación, liberando gas no reaccionado que es recomprimido y reciclado. El volumen total del gas reciclado es pequeño debido a la alta conversión por paso. Después de la desgasificación se detiene la actividad del catalizador y la lechada de polietileno se separa por una centrifugación de pasta y líquido madre. El vehículo separado es regresado a la sección de purificación de vehículo y la pasta de polímero enviada a la sección de secado. El secado se lleva a cabo en un lecho fluidizado para remover la pequeña cantidad de hexano en la pasta de polímero. Después de añadir los estabilizadores necesarios, el polvo seco es extruido a pelets y embolsado.

Algunos copolímeros pueden producirse también por este proceso.

- La conversión de etileno es de 95%.
- Consumo de monómero: 1.035 Kg monómero/Kg polímero.

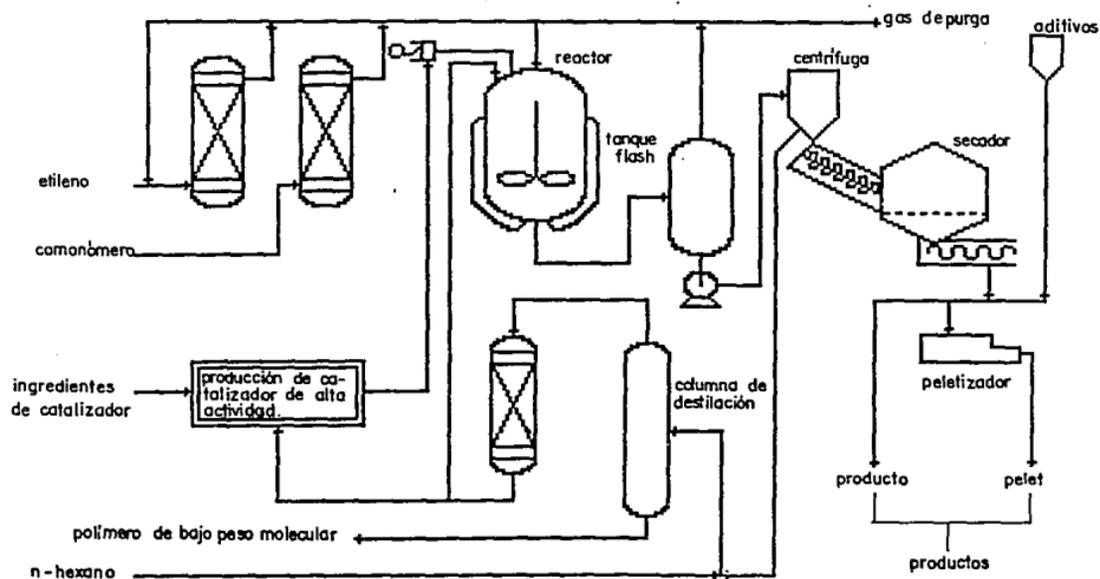


Fig. 5.8. Proceso en suspensión **MITSUBISHI** para **PEAD**.

5.6.4 - TECNOLOGIA STAMICARBON (PROCESO EN SOLUCION).

El etileno grado polímero es absorbido en nafta. Mediante la refrigeración de la alimentación se logra operación adiabática del reactor.

Este proceso usa catalizadores Ziegler forma solución. Los componentes del catalizador son alimentados al reactor como soluciones separadas de $TiCl_4$, dibutil Mg y sesquicloruro de etil Al. Los comonomeros etileno y propileno son absorbidos en hexano, enfriados a $-40^{\circ}C$ para absorber el calor de polimerización y alimentados al reactor que opera adiabáticamente a más de $150^{\circ}C$ y 34.5 atm. La solución de polímero se saca continuamente y pasa a través de dos etapas flash sucesivas.

La conversión de etileno es de 95% por paso. El producto del reactor es concentrado en un primer paso flash. Del primer flash el gas pasa a través de un condensador a partir del cual el solvente líquido y el monómero (etileno, propileno) no convertido son reciclados en directo al reactor. El hexano de la segunda etapa flash es recuperado y purificado por extracción y destilación, para ser reciclado a la sección de reacción. El flujo de polímero es mezclado con aditivos y peletizado; las pelets son agotadas por vapor para remover solvente residual.

Diferentes grados de polietileno para moldeado por inyección se producen regularmente y en principio grados de moldeado por soplado pueden también producirse. El MI puede variarse de 0.2 a 60 o aún más.

La densidad puede variarse de 0.93 a 0.97, incluyendo el rango de densidad media.

La DPM puede variarse en un amplio rango, incluyendo distribuciones muy estrechas.

5.7 - ANALISIS TECNICO - ECONOMICO

PROCESOS EN FASE GAS

Ventajas:

- Es muy directo, con un esquema de flujo sencillo.
- No emplea solvente.
- Se evita el paso de secado.

Desventajas:

- Gran cantidad de gas debe reciclarse para remoción de calor de polimerización y para fluidización. Como el paso para separar gas y polímero se aumenta en escala, la forma de las partículas de polímero y la densidad de masa afectan la economía del proceso.

COMPARACION DE LOS PROCESOS EN FASE GAS

Las características más importantes que distinguen las condiciones de polimerización en los reactores de lecho agitado de aquellos de lecho fluidizado son:

- 1) La velocidad del gas ascendente dentro del lecho del polímero en un reactor agitado no es crítica. En el lecho fluidizado debe en todo momento estar arriba de la velocidad mínima requerida para fluidización y es (superficialmente) uniforme a lo largo del lecho.
- 2) En el lecho agitado la uniformidad del lecho es extremadamente importante para el control de la polimerización y debe ser provista por medios mecánicos en el lecho agitado. El lecho fluidizado es en forma inherente extremadamente uniforme.
- 3) La presencia de líquido en un lecho agitado es bien tolerada porque la aglomeración de partículas húmedas de polímero se previene mediante agitación mecánica. La aglomeración de partículas húmedas en un lecho fluidizado no es aceptable pues llevaría a pérdida de fluidización; sin embargo, la presencia de algo de líquido en la zona de mezclado de un lecho fluidizado

(menos de 500 mm de altura del lecho) puede ser tolerado.

Las diferencias entre estos dos tipos de reactores se explican por el hecho de que el proceso de lecho agitado se ha comercializado principalmente para PP, mientras que el proceso de lecho fluidizado principalmente para PE. El calor de polimerización es removido en los procesos de lecho agitado para PP mediante inyección directa de propileno líquido. La mayor parte del calor de reacción en el proceso de lecho fluido es removido enfriando el gas de fluidización recirculado.

Es obvio que la ausencia de partes internas hace al reactor de lecho fluidizado lo último en simplicidad. Los agitadores mecánicos requeridos para reactores de lecho agitado pueden ser muy caros, particularmente para el tipo horizontal. Sin embargo, la simplicidad del reactor de lecho fluidizado es ganada a expensas del sistema de enfriamiento en el cual un gran volumen de gas debe ser recirculado para remover el calor de reacción y mantener la fluidización. El costo del compresor de recirculación compensa por el costo de los agitadores requeridos para reactores de lecho agitado. En años recientes se han hecho progresos significantes al reducir el impacto de este castigo por compresor en el proceso de lecho fluidizado.

PROCESOS EN SUSPENSION

Ventajas:

- Puede mantenerse una alta concentración de polímero en el reactor (la viscosidad del diluyente no se incrementa tan rápidamente como en los procesos en solución).
- Alto rendimiento en volumen de producto para un tamaño de reactor dado. En particular el reactor de circuito cerrado tiene altas relaciones superficie a volumen, las cuales son ventajosas para controlar la temperatura del reactor (para mantener control sobre el PM y la DPM).
- Fácil remoción de solvente.
- Potencial para fabricar directamente en el reactor polvos adecuados para rotomoldeo, recortando el costoso paso de la

molienda.

Desventajas:

- Los tiempos de residencia son usualmente largos (2-4 hrs. vs pocos minutos de los procesos en solución).
- Susceptibles de ensuciamiento (crecimiento de polímero que se adhiere a las paletas y flecha del agitador, paredes del reactor y líneas de flujo).
- Tienen a formar más material fuera de grado al cambiar de un grado a otro. El tiempo para limpiar los reactores entre cambios de grado puede variar considerablemente de un proceso a otro y es al menos en parte dependiente de la naturaleza del catalizador.
- Dificultad de automatización.

PROCESOS EN SOLUCION

Ventajas:

- Al permitir polimerización a alta temperatura el calor de polimerización puede ser eliminado fácilmente, de manera que el tiempo de residencia en el reactor es corto (pocos minutos) y el reactor puede hacerse compacto.
- Debido al efecto benéfico de la temperatura incrementada en las tasas de reacción, las eficiencias de los catalizadores son usualmente altas.
- En el extrusor es posible ahorrar potencia eléctrica requerida para fundir polvo.
- Los procesos pueden ser altamente automatizados. El PM del producto puede controlarse monitoreando la viscosidad de la solución y las condiciones del reactor cambiarse vía rizados de retroalimentación.

Desventajas:

- Como son generalmente manejados a altas presiones requieren paredes de reactor más pesadas.
- Necesita gran cantidad de solvente, lo que implica una gran cantidad de calor para su remoción y recuperación necesitando los correspondientes servicios auxiliares. El ahorro en estos

dependerá de la mejora del reactor y el paso flash de solvente para elevar la concentración de polímero y minimizar la cantidad de solvente para ser recuperado.

- Están limitados inherentemente en la cantidad de polímero que puede ser mantenida en solución; 35-40% es el máximo absoluto.
- Para polímeros de alto PM se tienen dificultades al poner elevado torque sobre el agitador, en la separación de la solución como una gel y con ensuciamiento del reactor.

La tabla 5.5 presenta un sumario de aspectos económicos de las principales tecnologías para el polietileno de alta densidad.

TABLA 5.5 SUMARIO DE ASPECTOS ECONOMICOS DE LOS PROCESOS EN FASE GAS LECHO FLUIDIZADO, EN SUSPENSIÓN CON REACTOR TUBULAR DE CIRCUITO CERRADO, EN SUSPENSIÓN CON REACTOR DE TANQUE AGITADO Y PROCESO EN SOLUCIÓN.

COSTOS DE MATERIAS PRIMAS Y SERVICIOS, CENTAVOS DE DOLAR/KG

	COSTO UNITARIO	CONSUMO/TON				C/KG			
		REACTOR TUBULAR	TANQUE AGITADO	D.S.M. (STAMICARBON)	UNIPOL	REACTOR TUBULAR	TANQUE AGITADO	D.S.M.	UNIPOL
MATERIAS PRIMAS									
Etileno	63.9 c/kg	1.025 ton	1.035 ton	1.015 ton	1.019 ton	65.52	66.18	64.90	60.82
Isobutano	15.0 c/kg	0.0216 ton	-	-	-	0.33	-	-	-
Propileno (G.P.)	43.0 c/kg	-	-	0.015 ton	0.0067 ton	-	-	0.64	0.29
Hidrogeno	6.02 \$/kg	-	0.00102 ton	-	0.0005 ton	-	0.62	-	0.31
N-Hexano,	44.6 c/kg	-	-	0.022 ton	-	-	-	0.97	-
Catalizador y/o químicos	-	-	-	-	-	1.55	1.59	2.69	0.57
Antioxidante, aditivos	-	-	-	-	-	0.42	0.42	0.42	0.46
Costo total de materias primas	-	-	-	-	-	67.82	68.81	69.62	66.78
SERVICIOS									
Agua de enfriamiento	1.4 c/m ³	63 m ³	71 m ³	68 m ³	52 m ³	0.09	0.10	0.09	0.07
Vapor	9.15 \$/ton	0.09 ton	0.35 ton	0.33 ton	-	0.08	0.32	0.30	-
Electricidad	3.4 c/kWh	282 kWh	280 kWh	256 kWh	381 kWh	0.96	0.95	0.87	1.30
Gas inerte	1.72 c/Nm ³	59 Nm ³	59 Nm ³	35 Nm ³	35 Nm ³	0.10	0.10	0.06	0.06
Gas natural	0.91 c/T-cal	44.44 T-cal	-	68.3 T-cal	-	0.04	-	0.06	-
Agua de proceso	17.7 c/m ³	-	0.5 m ³	-	-	-	0.01	-	-
		TOTAL				1.27	1.48	1.38	1.43
INVERSION, MILLONES DE DOLARES									
		REACTOR TUBULAR	TANQUE AGITADO	D.S.M. (STAMICARBON)	UNIPOL				
Limites de bateria		63.1	34.1	31.4	35.7				
Equipo auxiliar		35.2	16.8	17.6	18.8				
Capital fijo total		98.3	50.9	49.0	54.5				
COSTOS DE PRODUCCION, CENTAVOS DE DOLAR/KG									
Materias primas		67.82	68.81	69.62	66.78				
Servicios		1.27	1.48	1.38	1.43				
Costos variables		69.09	70.29	71.00	68.21				
Otros costos ^a		17.79	21.61	21.67	16.26				
Costo de producción		86.88	91.9	92.671	84.47				

283

a Costos de mantenimiento, mano de obra, laboratorio, impuestos, seguro, depreciación, gastos generales, administrativos y de ventas, res. 102.

5.8 - DISCUSION

Tanto el proceso en suspensión como el de solución requieren un paso para la separación de polímero y solvente; el proceso en suspensión usa centrifugación, el proceso en solución requiere remoción del solvente por calor.

El proceso en suspensión requiere un paso de secado. En este proceso si se inhibe la producción de oligómero de bajo PM, el solvente puede reciclarse directamente al reactor sin destilación, con lo que el costo por recuperación de solvente es insignificante.

Al contrario del proceso en solución el proceso en suspensión es capaz de producir tanto PE de alto PM como bajo PM. En el campo de baja densidad se forma mucho oligómero de bajo PM, así que la relación de destilación de solvente se incrementa y un incremento de la viscosidad en el reactor involucra un alto costo debido a lo pegajoso de la pasta. Por consiguiente, el proceso en suspensión ofrecerá ventajas en el campo de alto PM. Los productos disponibles por el método en suspensión se dice fluctúan de 0.94 a 0.97 g/cm³ en densidad y de 0.01 a 40 en MI.

El proceso en solución es capaz de producir grados de bajo PM más económicamente con poca recuperación de solvente. Es generalmente más difícil hacer grados de moldeo por extrusión - soplado con el proceso en solución, particularmente aquellos que requieren un componente de muy alto PM para elevada fuerza de masa fundida. Por otro lado, los procesos en solución generalmente sobresalen en la producción de grados de moldeo por inyección donde se requieren PM's más bajos y una DPM más estrecha.

Por lo que toca al proceso en fase gas, aunque el rango de calidad puede no ser restringido por el PM, el rango de densidad esta sujeto a considerables restricciones para baja densidad.

El proceso en fase gas de Union Carbide parece ser el más económico de todos los procesos y sostiene una ventaja clara sobre el proceso en fase gas de BASF.

Debido a su bajo costo de operación, los reactores en fase gas

son muy adecuados para fabricar grandes volúmenes de una línea de producto limitada.

Las evaluaciones del SRI indican que el proceso Phillips es el más cercano económicamente al proceso Unipol. Los procesos de Hoechst y Mitsubishi Chemical Industries parecen ser cercanamente equivalentes respecto a los valores de sus productos, por lo que se tomaron juntos como un solo proceso de reactor de tanque agitado. Otros procesos en suspensión como el Solvay y el Montedison tienen un valor de producto más elevado.

El proceso en solución Stamicarbon parece competitivo con los procesos en suspensión. Desde el punto de vista del proceso, el uso de alimentación de solvente subenfriado es una solución neta al problema de ensuciamiento de polímero en superficies de enfriamiento, pero desde un punto de vista termodinámico, es un camino caro para remover calor. Los procesos en solución fase líquida que no requieren refrigeración podrían mostrar una mejor economía.

TENDENCIAS

Los avances en catalizadores y tecnología de polimerización, además de la evolución en nuevas aplicaciones y la intensa competencia ocasionada por la continua sobrecapacidad dan lugar a demandas complicadas en los procesos de fabricación. Obviamente, aquellos procesos con la habilidad inherente para confeccionar las propiedades en el reactor, sin pérdida de productividad, serán más aconsejables que aquellos con una capacidad más limitada. Esto hace imperativo que las plantas de PEAD sean altamente eficientes, bien automatizadas y extremadamente versátiles en la fabricación de un amplio rango de productos de alta pureza, pues todas sus aplicaciones requieren cuidadosa confección de las resinas para cumplir requerimientos de propiedades exactas.

Todos los tipos de procesos básicos y configuraciones de reactor son competitivos económicamente y se encuentran en operación comercial; sin embargo, no todos compiten directamente, pues cada proceso tiene un rango característico de grados de producto para el que es más adecuado. Así por ejemplo, algunas compañías que utilizan el proceso en fase gas Unipol ya ofrecen resinas de copolímeros adecuadas para recipientes de químicos caseros. En términos generales, la tecnología en fase gas tiende a producir resinas de PEAD para moldeo por soplado con propiedades de fractura en masa fundida menos consistentes, lo que ocasiona problemas de superficie; además, estas resinas aún no son fácilmente intercambiables con resinas hechas mediante otros procesos para fabricar recipientes para carga y partes grandes.

Para el desarrollo futuro, productos diferenciados, de especialidad y de alto valor agregado, el tópico principal han sido generalmente los catalizadores pues juegan un papel vital en la constante innovación de la industria de poliolefinas.

Los investigadores están trabajando en una modificación del proceso PELBD/PEAD que usa un nuevo catalizador. Produce resinas más flexibles y más resistentes, sin añadir comonómeros; es decir, al mismo tiempo oligomeriza etileno para hacer comonómeros dentro del reactor "in situ".

El catalizador de Zr de superalta-actividad tiene una actividad de polimerización de etileno varias decenas de veces mayor que aquella del catalizador de Ti soportado-MgCl₂. Este catalizador de Zr, compuesto de dicloruro de biscyclopentatienil zirconio (Cp₂ZrCl₂) y metil aluminoxano () es soluble en un solvente de tolueno, manteniendo su actividad por un largo tiempo, contrario a los sistemas de catalizadores solubles comunes.

La concentración de centros activos del catalizador de Zr está cerca de 100%. Da polímeros con DPM y distribución de composición estrecha debido a la homogeneidad de las propiedades de los centros activos (característica propia del catalizador soluble).

Este catalizador se ha aplicado a la producción de PELBD y hule estireno-butadieno, no a la de PP isotáctico, pues solamente produce PP atáctico con menor actividad que el catalizador de Ti soportado-MgCl₂. Sin embargo, recientemente ha sido posible producir PP isotáctico y se ha controlado la estructura de hélice de la cadena de la molécula de PP.

Otros avances en catalizadores en los que se ha estado trabajando son los siguientes:

A) Síntesis de polímeros en vivo "living" (muy conocida en la polimerización aniónica):

Se refiere a evitar la dispersidad en el PM con lo que se anticipan propiedades físicas únicas. La DPM (Mw/Mn) es casi 1. Así por ejemplo, un polímero en vivo de PP puede obtenerse usando un catalizador V(ACAC³⁸)₃/AlEt₂Cl y mediante polimerización de propileno a baja temperatura (-68°C).

38 ACAC = Acetil acetato.

Esta síntesis mejora la copolimerización y es la más efectiva para obtener un polímero hecho a la medida o confeccionado.

B) Control de forma (tamaño) de la partícula del polímero:

Generalmente la distribución del tamaño de la partícula de 100 μm a 600 μm se forma en una pelet (cerca de 5 mm). Al tenerse un avance en el control de la forma (tamaño) de la partícula del catalizador³⁹ es posible producir partículas de poliolefina con buenas propiedades de partícula. El resultado ha sido una tendencia a producir grados especiales usando en forma directa partículas de polímero, no pelets, para formar y completar un proceso que evite la necesidad de un paso de extrusor⁴⁰, al producir en un polimerizador partículas de polímero con el mismo diámetro de partícula (varios milímetros) que una pelet.

Por otra lado también existe cierta tendencia hacia el establecimiento de una técnica para producir partículas de poliolefinas superfina con diámetros de partícula dentro de las 100 μm , que tendrían mejores propiedades de resistencia a la corrosión, propiedades de aislamiento, buenas características ópticas (propias de poliolefinas), buena dispersibilidad, buena compatibilidad y una alta capacidad de llenado (propias de partículas). Las aplicaciones de este desarrollo se encontrarían en dispersante de pigmento, dispersante de tinte y en cosméticos.

C) Oligómero líquido de olefina:

En la copolimerización del etileno y α -olefinas el polímero común tiene un PM de 10,000 o más; sin embargo si se controlan el PM a un nivel extremadamente bajo (600 a 2,000), la composición y la distribución de la composición, se pueden producir oligómeros líquidos de olefinas, los cuales tienen las siguientes características:

- 1.- Son líquidos transparentes.
- 2.- Sus características de viscosidad-temperatura son excelentes.

39. Esto ha sido posible al controlar en cierto grado las propiedades de grupos de centros activos que determinan las propiedades de la partícula

40. Usualmente el paso de extrusor consume 50-60% de la energía eléctrica total del proceso.

- 3.- Son excelentes en estabilidad de oxidación térmica.
- 4.- Sus puntos pobres son bajos.
- 5.- Sus puntos de flasheo y combustión son altos y
- 6.- Son químicamente estables y están libres de corrosividad de metal.

Sus usos principales son como ayudantes de procesamiento en los campos de la industria del hule y como suavizador de aceite lubricante, lubricante, cosméticos, tintes y tinta.

En otro aspecto importante de innovación, los productores de PEAD están tratando de desarrollar grados que combinen las mejores propiedades del PELBD (resistencia al rompimiento por propagación) y del PEAD (capacidad de apertura). Los procesadores han mezclado hasta 20% de PELBD con PEAD para obtener propiedades de película deseadas. Así también, se hacen esfuerzos para combinar y sinergizar PELBD y PEAD-APM.

Los extrusores de película típicamente mezclan cerca de 20% en volumen de PELBD dentro de PEAD-APM para mejorar resistencia a la ruptura y picadura y la sellabilidad por calor. Los convertidores están además coextruyendo PELBD y PEAD-APM para reemplazar la película monocapa en mercados de alto consumo. También continúan los esfuerzos para la reducción del espesor; los grosores de la película de PEAD-APM han caído de 0.75 milésimas de pulgada en 1984 a 0.65 en 1987 y se espera declinen hasta 0.50 por 1992.

La competencia es fuerte entre el PELBD y el PEAD en aplicaciones de película. La mitad del PELBD usado actualmente está basado en octeno, pero el uso de PELBD basado en hexeno se está incrementando rápidamente, en parte para mezcla con PEAD-APM. La facilidad de procesamiento del PELBD y el potencial de fuerza con reducción de espesor del PEAD-APM han sido claves para su éxito en estos mercados de película.

El desarrollo de nuevos artículos de moldeo por inyección a partir de PEAD es contingente en la comercialización de resinas de flujo más alto que permitan una reducción de las paredes del recipiente y ciclos de procesamiento más rápidos. Se estima que

cerca de una tercera parte del total de las resinas para moldeo por inyección de PEAD es alto flujo (20 - 40 MI) y cerca de una quinta parte son resinas de muy alto flujo (arriba de 40 MI).

Existe gran competencia entre las resinas de PEAD y las de PP en gran variedad de aplicaciones de moldeo⁴¹. El precio de la resina y otros factores que afectan la economía de la conversión total pueden favorecer uno u otro material para un artículo para uso final dado, resultando en una sustitución alterna constante.

El PEAD supera en desempeño al PP en propiedades de impacto a baja temperatura, mientras que el PP puede soportar temperaturas de servicio un poco más altas durante periodos de tiempo prolongados.

El PP es más rígido, lo que permite secciones de paredes más delgadas en el diseño de una parte, y además, el PP tiene una densidad más baja de manera que pueden hacerse más partes de la misma cantidad de PP.

41. El PEAD y el PP contaron para más del 75% del total del mercado de poliolefinas en Estados Unidos para resinas de moldeo por inyección en 1987.

CAPITULO VI

POLIETILENO LINEAL
DE BAJA DENSIDAD

6.1 - DESCRIPCION

El polietileno lineal de baja densidad (PELBD) difiere estructuralmente del PEBD convencional debido a la ausencia de ramificaciones de cadena larga. La linealidad del PELBD es resultado de las diferencias entre los procesos de manufactura del PELBD y el PEBD convencional. El PELBD es producido típicamente a temperaturas y presiones mucho menores, por copolimerización de etileno con alfa olefinas como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o 4-metil-1-penteno (4MP1), cuyo contenido en el copolímero varía de 5-20% en peso. La presencia de la alfa olefina introduce ramificaciones de cadena corta a lo largo de la cadena principal del polietileno, lo cual le da a estas resinas sus propiedades especiales. La linealidad mejora la resistencia del polímero, mientras que las ramificaciones proveen la dureza de la resina.

Como podría esperarse, las ramificaciones de cadena corta interfieren con la cristalización de las cadenas principales, y ya que las regiones cristalinas despliegan una densidad mayor que las regiones no cristalinas, un incremento en la ramificación disminuye la densidad. La magnitud de este efecto es mostrado en la figura 6.1, la cual compara la densidad a varias concentraciones de comonomeros para polietilenos que contienen cadenas laterales metilo, etilo, propilo y hexilo, correspondientes a copolímeros de etileno con propileno, 1-buteno, 1-penteno y 1-octeno, respectivamente. La concentración de comonomero controla la cantidad de ramificaciones de cadena corta y la longitud depende del tipo de comonomero.

Así, el proceso de copolimerización produce un polietileno de baja densidad lineal más cristalino que tiene una DM más angosta que el PEBD convencional, y además de la estructura lineal, las propiedades reológicas son considerablemente diferentes. Las propiedades de flujo de la masa fundida del PELBD han fomentado la necesidad de nueva tecnología, especialmente en extrusión de película, para producir productos de alta calidad de PELBD. Este giro ha sido cada vez más frecuente durante los últimos diez

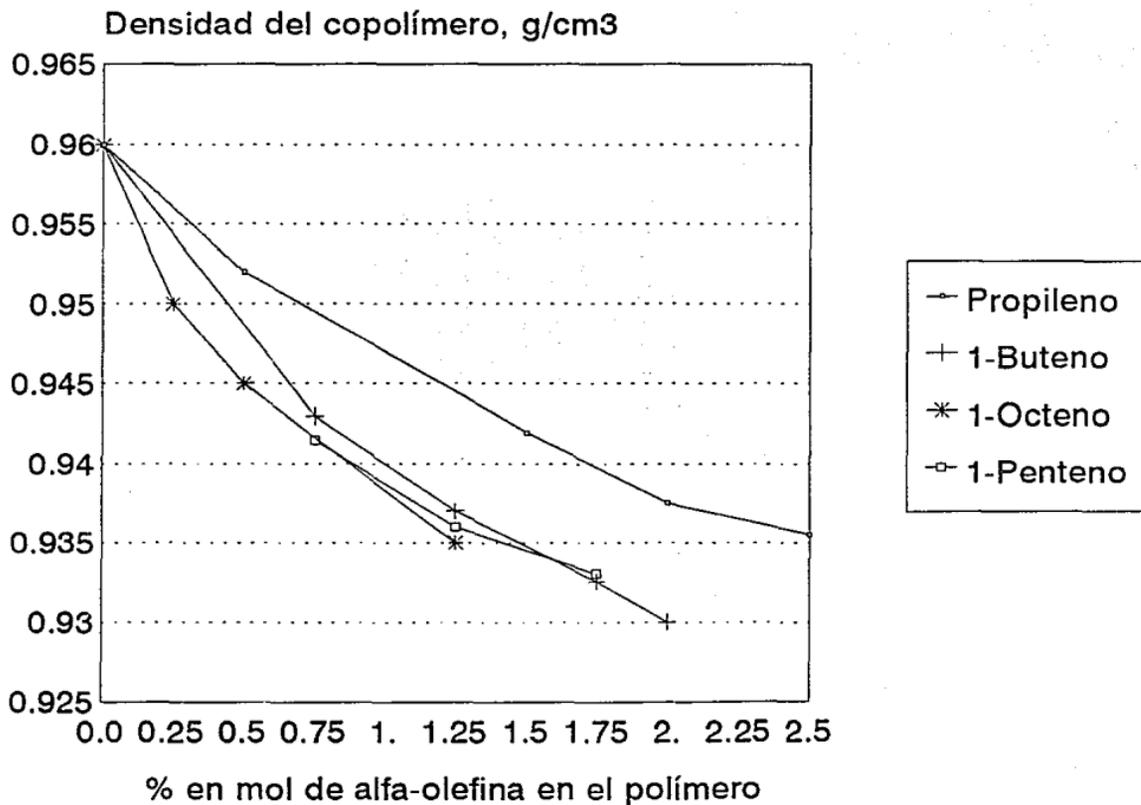


FIG. 6.1. EFECTO DEL TIPO DE RAMIFICACION Y LA CONCENTRACION EN LA DENSIDAD DE LOS POLIMEROS DE ETILENO/ALFA-OLEFINA

años.

El rango de densidad típico de las resinas de PELBD es 0.910-0.940 g/cm³, y los pesos moleculares varían desde 50,000 hasta 200,000.

QUIMICA Y PROPIEDADES

El PELBD encuentra aplicación en todas las áreas de mercados tradicionales del polietileno. Las propiedades mejoradas del PELBD en lo referente a resistencia a la tensión, a las pinchaduras, al impacto, y al rasgado, lo hacen ideal para aplicaciones de película. Su sobresaliente resistencia a la ruptura bajo tensiones ambientales, y su resistencia a la torcedura, hacen al PELBD atractivo para la extrusión de tubería y láminas y para todas las aplicaciones de moldeo.

La caracterización de la resina generalmente se lleva a cabo por el MI y la densidad. El MI es representativo del peso del peso molecular promedio. El peso molecular promedio no está relacionado a la distribución del peso molecular. La selección del catalizador tiene influencia sobre la DPM. La densidad se determina como ya se mencionó por la concentración del comonomero.

Comparativamente el PEBD convencional tiene ramificaciones de cadena larga y corta, mientras que el PELBD solo posee ramificaciones de cadena corta. Estructuralmente el PELBD difiere del PEAD solo en el número de ramificaciones de cadena corta. El menor número de ramificaciones de cadena corta en el PEAD da como resultado una mayor densidad (fig 4.1).

Las propiedades físicas del PELBD son entonces controladas por su peso molecular, distribución del peso molecular, y densidad. Las ventajas del PELBD sobre el PEBD convencional dependerán en forma última de la aplicación. En general, para todas las aplicaciones el PELBD produce un producto más rígido.

El PELBD forma una estructura más cristalina debido a la ausencia de ramificaciones de cadena larga. Los cristalitas más grandes en el PELBD producen un producto más rígido. Esta alta

cristalinidad también da como resultado un aumento de 10 a 15°C en la temperatura de fusión del PELBD comparada con la del PEBD convencional.

TABLA 6.1 COMPARACION DEL PELBD CON EL PEAD Y EL PEBD

PROPIEDAD	RELATIVA AL PEBD CONV.	RELATIVA AL PEAD
Resistencia a la tensión	mayor	menor
Elongación	mayor	menor
Resistencia al impacto	mejor	similar
ESCR	mejor	misma
Resistencia al calor	mayor 15°C	menor
Rigidez	mayor	menor
Distorción dimensional	menor	puede ser la misma
Procesabilidad	más difícil	más fácil
Opacidad	mayor	menor
Brillo	peor	mejor
Claridad	peor	no se aplica
Resistencia de la masa fundida	menor	menor
Rango del punto de fusión	más angosto	más angosto

Fuente: Chemical Week sep/1980

Como ya se mencionó, propiedades del polímero varían con el tipo de comonomero usado. En general, las propiedades se mejoran cuando se aumenta la longitud de la cadena corta, la cual a su vez se incrementa a medida que va subiendo en la escala de contenido de carbono desde propileno (C₃) a 1-buteno (C₄),

1-hexeno y 4-metil-1-penteno (C_6), hasta 1-octeno (C_8). Se piensa que el uso de propileno como comonomero no rinde un aumento en propiedades en comparación con el polietileno (C_2) 100%. Evidentemente, el tipo de comonomero no debe ser considerado como el único indicador del desempeño de la resina.

En el PELBD son típicas una mayor resistencia a la tensión, a la pinchadura y al rasgado, y una mayor elongación sobre todo en aplicaciones de película. Se pueden lograr aún mejores propiedades de impacto y rasgado si el comonomero es hexeno u octeno en vez de buteno. Para una resina dada al mismo MI y densidad, las resinas de PELBD basadas en hexeno u octeno han aumentado en un 300% las propiedades de impacto y rasgado. Las mayores cadenas laterales de las resinas basadas en hexeno u octeno actúan como moléculas de unión entre las cadenas para mejorar la dureza.

Una propiedad donde el PELBD sufre con respecto al PEBD convencional es la claridad. El brillo y la translucidez del PELBD son pobres, principalmente debido al efecto de su mayor cristalinidad sobre la dureza de superficie de película. La claridad del PELBD puede mejorarse mezclándolo con pequeñas cantidades de PEBD convencional.

PROCESAMIENTO

El PEBD convencional y el PELBD tienen propiedades reológicas o de fluidez del fundido únicas. El PELBD es menos sensible a la deformación o rompimiento por esfuerzo cortante (shear) debido a su distribución de peso molecular más angosta y ramificación de cadena corta. Durante un proceso de corte, como extrusión, el PELBD permanece más viscoso y por lo tanto más difícil de procesar comparado con el PEBD convencional de MI equivalente. La menor sensibilidad a la deformación por esfuerzo del PELBD da lugar a relajamiento de esfuerzo más rápido de las cadenas de polímero durante la extrusión, y por lo tanto las propiedades físicas son menos susceptibles a cambiar en las relaciones de soplado.

En extensión del fundido, el PELBD tiene menor viscosidad a

todas las tasas de deformación. Esto significa que no se deformará endurecido en la forma que el PEBD convencional lo hace cuando es elongado. La carencia de ramificaciones de cadena larga en el PELBD permite que las cadenas de polímero se deslizen una a la otra en elongación sin llegar a enredarse. Esta característica es significativa en aplicaciones de película debido a que a las películas de PELBD se les puede disminuir el calibre fácilmente conservando su alta resistencia y dureza. Las propiedades reológicas del PELBD son resumidas como "rigidas en rompimiento por esfuerzo cortante" y "suaves en extensión".

El equipo y las condiciones de extrusión tienen que ser alteradas cuando se usa PELBD en vez de PEBD convencional. La mayor viscosidad del PELBD requiere mayor potencia para el extrusor y lleva a mayores temperaturas y presiones de la masa fundida. Las boquillas de los dados tienen que ser ensachadas para evitar menores producciones debido a la alta contrapresión y posibilidad de fractura del fundido. Las boquillas de matriz típicas para PEBD convencional y PELBD son 0.024 y 0.040, y 0.06 y 0.10 pulgadas respectivamente.

El carácter "suave en extensión" del PELBD es una desventaja en un proceso de película soplada. Una burbuja de PELBD no es tan estable como una burbuja de película soplada de PEBD convencional. Los anillos de aire de un solo borde convencionales son adecuados para la estabilización del PEBD convencional, pero se requieren anillos de aire de doble borde más sofisticados para la estabilidad apropiada de burbuja del PELBD. El enfriamiento de burbuja interno junto con un anillo de aire de doble borde pueden ayudar a la estabilidad de la burbuja e incrementar la capacidad de producción a altas tasas. Además un gran porcentaje de productores de película mezclan PEBD convencional para mejorar la resistencia de la masa fundida del PELBD.

Idealmente, la extrusión de PELBD puede llevarse a cabo en equipo para película de PEBD convencional en mezclas con PEBD convencional con arriba de 50% de concentración de PELBD. El procesamiento de PELBD 100% o de mezclas lineales ricas con PEBD

convencional requeriría modificaciones de equipo cuando se usan extrusores convencionales para PELBD convencional. Dependiendo de la edad del extrusor, las modificaciones requeridas podían ser ampliar la boquilla del dado, levantar el anillo de aire, alterar el diseño del usillo para mejor producción, e incrementar la potencia y el torque del motor si es necesario. Para aplicaciones de moldeo generalmente no son necesarios cambios en el equipo, pero se necesitan optimizar las condiciones del proceso.

Las resinas de PELBD han estado disponibles en forma granular y pelletizada. El producto granular es menos caro en base de centavos /lb de resina, pero es necesario hacer cambios en los materiales de manejo y el equipo de moldeo o extrusión para manejar el material granular, de esta manera se requieren gastos modestos de capital. Para satisfacer a los productores que están acostumbrados a trabajar con resinas pelletizadas únicamente, todos los productores de PELBD ahora ofrecen productos pelletizados.

FLEXOMEROS (PEMBD Y PEUBD)

A mediados de los 80's se introdujeron en Europa Occidental y Estados Unidos dos nuevas familias de resinas de PELBD de menor densidad. Las *resinas de polietileno de muy baja densidad (PEMBD)* tienen densidades en el rango de 0.900-0.915, mientras que las *resinas de polietileno de ultra baja densidad (PEUBD)* tienen densidades en el rango de 0.860-0.900. Ambos tipos de resinas son producidos por los mismos procesos que los empleados para el PELBD pero las ramificaciones de comonomero están más imparcialmente distribuidas en las moléculas de peso molecular variable.

Estos dos tipos de resinas llamadas flexómeros, ofrecen la flexibilidad previamente ofrecida generalmente solo en materiales de menor resistencia como el EVA, el EEA, y el PVC plastificado, y además la dureza y el amplio rango de temperaturas de operación

del PELBD. Los flexómeros exhiben además características de sellado y flexibilidad comparables a las de copolímeros EVA que contienen de 4-18% de acetato de vinilo, manteniendo aún las propiedades del PELBD.

QUIMICA Y PROPIEDADES

Los flexómeros son manufacturados por copolimerización de etileno con otra alfa olefina, como en el caso del PELBD y también por los mismos procesos, excluyendo el de suspensión. La densidad, el peso molecular y la DPM se varían por la selección de la cantidad de comonomero, catalizador y condiciones de operación. Además la selección del comonomero tiene un impacto significativo sobre las propiedades físicas del polímero.

La baja cristalinidad de los flexómeros da como resultado un polímero suave y flexible comparable en módulo a copolímeros con 4-18 % de acetato de vinilo, con características de absorción de energía que se traducen en sobresalientes resistencias al impacto, a las pinchaduras y al rasgado. Debido a sus altos puntos de fusión, los flexómeros son, además, mucho más resistentes a la deformación por calor que los copolímeros de EVA y otros copolímeros polares de etileno.

Además, el punto de ablandamiento de los copolímeros de etileno lineales decrece cuando lo hace la densidad, dando como resultado una mejora en el rango de sellado para los flexómeros cuando son comparados con el PELBD. Por otra parte, los flexómeros ofrecen excelente resistencia en caliente y sellabilidad.

La naturaleza no polar de los flexómeros, explica su resistencia química y su estabilidad térmica comparada con la de copolímeros polares. Sin embargo, mientras que la adhesión a PE y PP es excelente, la no-polaridad del material da como resultado una menor adhesión a sustratos polares que aquella lograda por ejemplo por los copolímeros EVA.

Otras de las ventajas inherentes de los flexómeros son excelente ESCR y sobresalientes propiedades de flexión, como resistencia al rompimiento por flexión.

PROCESAMIENTO

Las propiedades reológicas de los flexómeros son similares a las de los copolímeros lineales de PE. Como resultado, los flexómeros pueden procesarse generalmente en el equipo disponible para PE, particularmente si el equipo ha sido diseñado para PELBD. Sin embargo, para lograr las condiciones óptimas de procesamiento, pueden ser necesarias modificaciones.

Los grados de extrusión generalmente se extrudan de manera similar al PEBD convencional de fundido fraccional, o al PELBD de MI de 1 a 2. En aplicaciones de inyección, la reducción en molde es generalmente cerca de 1.5%, o la mitad de aquel del PELBD, ya que la cristalinidad de los flexómeros es menor que la de los PE lineales.

En el procesamiento de película soplada, las temperaturas entre 205 y 240°C y las baja caídas de presión en el dado diseñadas para PE lineal generalmente proveen propiedades óptimas. El comienzo y la conversión de los flexómeros es similar al de productos flexibles como los copolímeros EVA. Sin embargo, las características físicas de los flexómeros generalmente requieren tecnología de ranura mejorada.

APLICACIONES

Los flexómeros están encontrando uso en muchas aplicaciones que requieren duraza, resistencia al impacto, y resistencias a las pinchaduras y de caída al dardo, y vida flexible en combinación con suavidad y flexibilidad. Esta combinación de propiedades las hacen adecuadas para películas, partes moldeadas por soplado e inyección, películas flexibles, y perfiles y tubería extruídos.

6.2 - MERCADO DEL POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD

6.2.1 - MERCADO INTERNACIONAL

El polietileno lineal de baja densidad comenzó su crecimiento a fines de los 70's. Este crecimiento fué originado por la rápida instalación de capacidad para producir PELBD y la rápida captura de muchos de los mercados del PEBD convencional. El PELBD ya había sido producido antes pero no a esa escala y sin tanta publicidad, pero no fué sino hasta fines de los 70's que la llegada del PELBD se aceleró cuando Union Carbide Corporation (UCC) anunció el desarrollo de un nuevo tipo de polietileno. Este anuncio fué rápidamente seguido por otros productores como DOW en Estados Unidos y Cdf Chimie y DSM en Europa.

Mientras que en 1989 el PEBD convencional fué en muchos aspectos un producto maduro, el PELBD está lejos de alcanzar su madurez, tomando en cuenta su sólido crecimiento en el mercado y su diversificación tecnológica. Continúan apareciendo nuevas aplicaciones de gran volumen para el PELBD como resultado de mejoras en el procesamiento, preparación, mezclas, coextrusión o en la tecnología de fabricación.

CAPACIDAD INSTALADA

La capacidad instalada mundial para PELBD hasta fines de 1989 fué 6.5 millones de toneladas/año. Norteamérica, Europa Occidental y Japón contribuyeron con casi tres cuartas partes de la capacidad total mundial.

Según pronósticos se añadirán unas 5 millones de toneladas a la capacidad instalada mundial para PELBD en los próximos 5 años, dando un total de 11.5 millones de toneladas/año para 1994.

En la tabla 6.2 se muestra la capacidad instalada mundial hasta fines de 1989 y la pronosticada para 1994.

TABLA 6.2 CAPACIDAD MUNDIAL PARA PELBD EN 1989 Y 1994

REGION/PAIS	CAPACIDAD (MTON)	
	1989	1994
NORTEAMERICA		
CANADA	1,075 ^a	1,105
E.U.A.	2,574 ^b	3,552
MEXICO	--	--
EUROPA OCCIDENTAL	588 ^c	1,508
JAPON	474 ^c	544
ARABIA SAUDITA	917 ^a	1,380
OTROS	918 ^c	3,390
TOTAL	6,546	11,479

Fuente: World Petrochemicals 1990 - SRI

PRODUCCION

La producción total mundial de PELBD en 1989 fué de 5.2 millones de toneladas aproximadamente. En la figura 6.2 se muestra la producción de PELBD de las cuatro regiones de mayor producción en el mundo : Estados Unidos, Canada, Europa Occidental y Japón, para el periodo comprendido entre 1984 y 1989.

El PELBD producido varía tipo y comonomero usado. Los tres comonomeros de mayor volumen usados solos (copolímero) o en combinación (terpolímero) son 1-buteno (C₄), 1-hexeno (C₆), y 1-octeno (C₈).

En Estados Unidos hasta 1984 la mayoría de las resinas estuvieron basadas en comonomero 1-buteno, el cual provió propiedades suficientes de alto desempeño para competir con el PEBD convencional. A fines de 1984, Union Carbide comenzó a incrementar su producción de PELBD basado en 1-hexeno, seguido por otros productores en 1985. Dow usa 1-octeno casi exclusivamente en su proceso de solución.

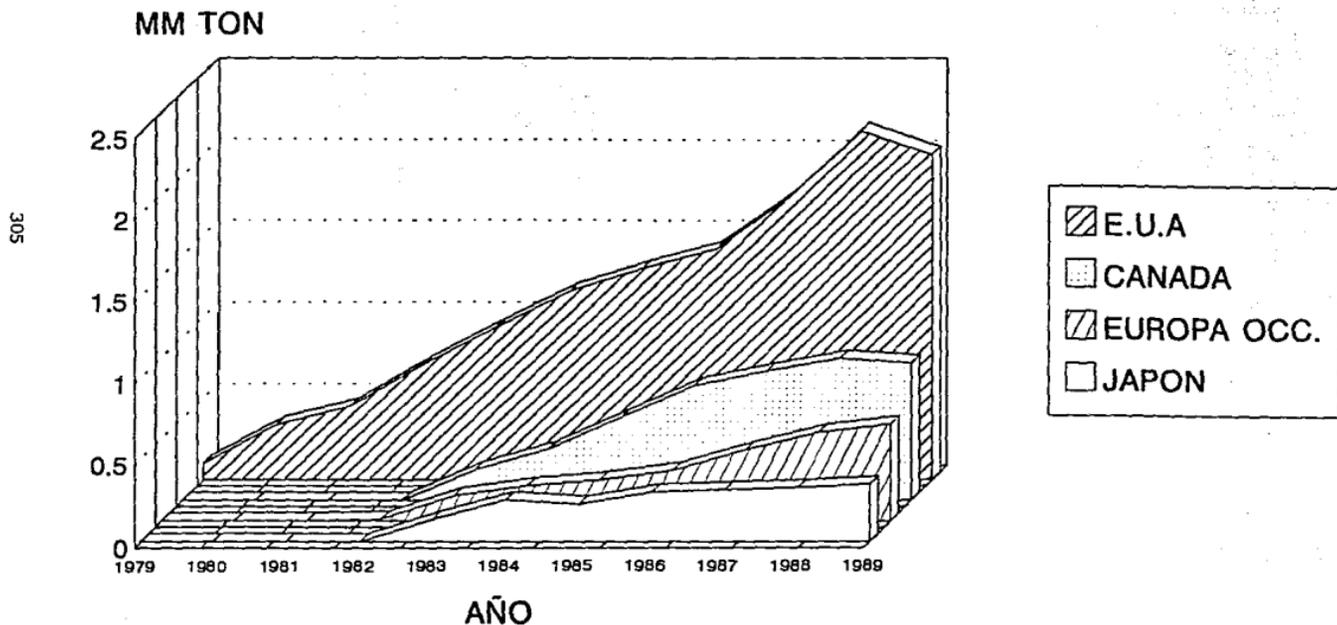
a. Toda la capacidad es opcional ("swing") PEAD/PELBD

b. Se incluye capacidad opcional PEAD/PELBD

c. Se incluye capacidad opcional PEAD/PELBD y PEBD CONV/PELBD

PRODUCCION DE PELBD

FIG. 6.2



Se estima que casi la mitad de la producción de PELBD en Estados Unidos en 1988 fue basada en 1-buteno, y la otra mitad se repartió equitativamente entre 1-hexeno y 1-octeno.

De los tres comonómeros, se espera que por lo menos en Estados Unidos y Europa Occidental el 1-hexeno sea el que muestre el crecimiento más rápido en los próximos cinco años. El consumo de C_6 se está incrementando, principalmente en respuesta a situaciones competitivas con el PELBD- C_8 y el PEBD convencional en aplicaciones de uso general y especiales. La diferencia en propiedades entre el C_6 y C_8 es marginal, este último tiene un poco mejor resistencia al rasgado y procesabilidad que las resinas Unipol basadas en C_6 .

También se usa un cuarto comonómero, 4MPI, en el proceso BP en fase gas. Las resinas hechas con 4MPI se dicen que tienen calidad similar a las basadas en C_6 . Varios productores en Europa Occidental pronostican un cambio a 4MPI debido a sus mejores propiedades mecánicas y de hot tack en grados para laminación.

CONSUMO

De un consumo de 136 miles de toneladas en 1979, el uso del PELBD se incrementó 27 veces en 10 años, alcanzando así la cifra de 3.7 millones de toneladas en 1989⁴².

En este lapso el PELBD capturó más de un cuarta parte del mercado total del PEBD con densidad menor a 0.940. La tabla 6.3 muestra el consumo mundial de PELBD por regiones en 1989, mientras que la figura 6.3 muestra el consumo para las cuatro regiones de mayor consumo dentro del periodo de 1979 a 1989.

Más de la mitad del consumo mundial total fué para Norteamérica, debido basicamente al gran consumo presentado en Estados Unidos. En contraste Europa Occidental y Japón juntos solo consumieron un poco menos de la tercera parte del total

42. Aunque tomando en cuenta que además se consumieron otras 3.7 MM ton sin especificar si se trataba de PELBD o PEBD convencional, en las zonas denominadas como "otros" esta cifra podría rebasar las 4.2 MM ton considerando una penetración proyectada del 14% en estas zonas para 1989.

CONSUMO DE PELBD

FIG. 6.3

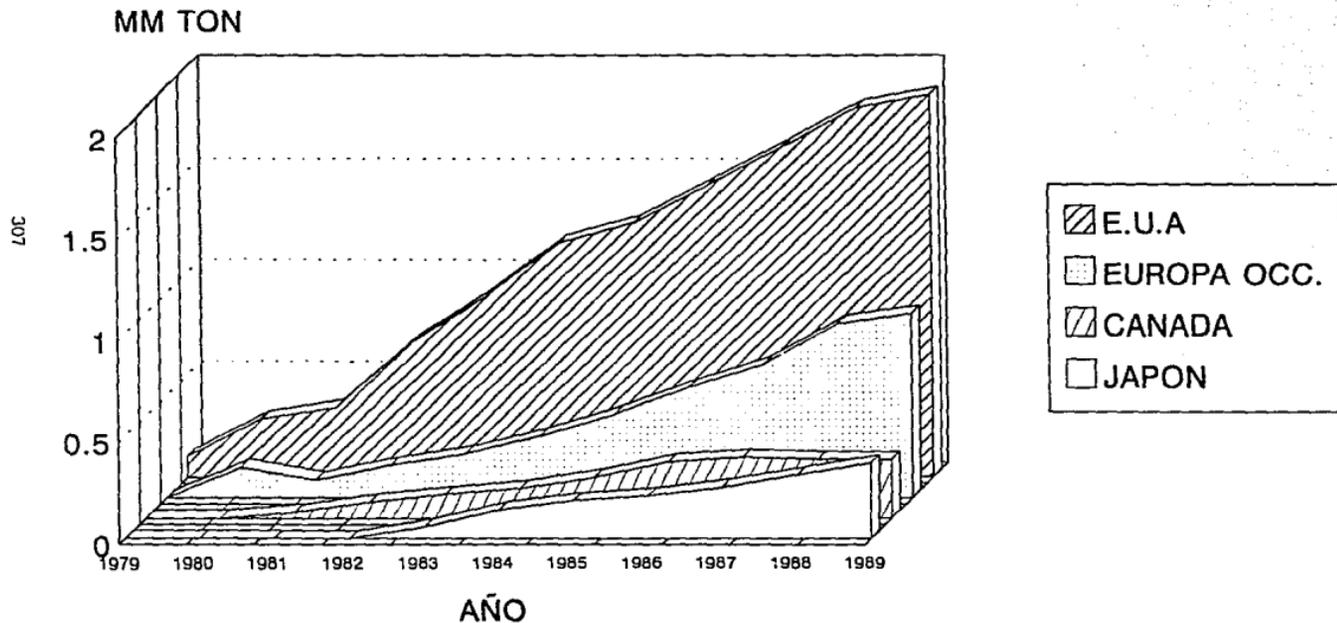


TABLA 6.3 CONSUMO MUNDIAL DE PELBD EN 1989		
REGION/PAIS	CONSUMO	PARTICIPACION (%)
NORTEAMERICA		
CANADA	285	7.7
E.U.A.	1,875	50.3
MEXICO	34 ^a	0.9
EUROPA OCCIDENTAL	716	19.2
JAPON	368	9.9
ARABIA SAUDITA	63	1.7
OTROS	386	10.3
TOTAL	3,727	100.0

Fuente: world Petrochemicals 1990 - SRI

mundial y las regiones restantes contribuyeron con solo un poco más de la octava parte.

Esta gran disparidad en la participación de las regiones individuales y países, se relaciona directamente a la penetración del PELBD (tabla 6.4) en los mercados de PEBD. Los niveles de penetración en Estados Unidos y Canadá están dentro de un rango de 45-55%, debido principalmente a las grandes capacidades de producción doméstica de PELBD. Las otras regiones y países tienen niveles de penetración dentro de un rango de 10-26%, lo cual refleja su bajo nivel de producción doméstica de PELBD. Las diferencias en los niveles de penetración también se deben a que existen diferencias significantes en el consumo por uso final entre las diferentes regiones y países.

La tabla 6.5 muestra el consumo por uso final registrado en 1988 para las cuatro regiones de mayor consumo.

En estas regiones las películas ocupan la mayor parte del consumo de PELBD con rangos desde 67% en Estados Unidos, hasta un 80% en Canadá. El segundo mayor consumidor de PELBD es el *moldeo por inyección* con rangos que varían desde 7% en Canadá hasta 14% en Japón.

a. Dato estimado según proyecciones de SRI

TABLA 6.4 PENETRACION DE PELBD EN LOS MERCADOS DE PEBD

	PENETRACION (%)			
	1981	1984	1989	1994
CANADA	17	42	55	61
E.U.A.	11	33	45	50
MEXICO	-	-	9	17
EUROPA OCCIDENTAL	0.8	7	16	22
JAPON	N.D.	13	28	50
MUNDIAL	N.D.	17	27	34

Fuente: World Petrochemicals y Chemical Economics Handbook
1990 - SRI

TABLA 6.5 CONSUMO DE PELBD POR USO FINAL EN 1988

	CONSUMO (%)			
	E.U.A.	CANADA	EUROPA OCC.	JAPON
Películas	67	80	74	77
Moldeo por inyección	12	7	10	14
Cables y alambres	6	4	4	3
Rotomoldeo	3	-	3	-
Tubería	2	-	3	-
Otros	10	9	6	6
Total	100	100	100	100

Fuente: World Petrochemicals 1990 - SRI

En *Estados Unidos* el rápido crecimiento del PELBD después de su introducción en los 80's fué debido principalmente a la exitosa captura de una gran parte de los mercados de película de polietileno ya existentes. El PELBD penetró rápidamente en los mercados de película de PEBD convencional, donde su bajo precio y sus mejores propiedades de resistencia pudieron ofrecer un mejor desempeño y ahorro en los costos ya que permite reducir calibres sin disminuir las propiedades de la película. Además de esto la gran mayoría de los productores de PELBD tenían muchas operaciones cautivas de película, que pudieron absorber cantidades substanciales de la producción para crear un fuerte

mercado de PELBD.

El PELBD ha sido más exitoso en los mercados de películas sopladas que no requieren claridad, como bolsas para desperdicios (las cuales abarcaron casi la tercera parte del consumo total de película) y forros industriales. Casi todos los mercados de película de PEBD ahora consumen algo de PELBD. El PELBD ha reemplazado también al copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA) en algunos de los mercados donde es importante la resistencia a las bajas temperaturas, tales como bolsas para hielo y aplicaciones para alimentos congelados. Sin embargo la penetración en los mercados de EVA ha sido más lenta de lo que se esperaba, debido principalmente a las estrategias de precios de los productores de EVA.

En el mercado de empaqueo de alimentos, los requerimientos de propiedades de barrera y claridad, las limitaciones en equipos de fabricación y las fuertes posiciones de mercado del PEBD convencional homopolímero y EVA han hecho que la penetración del PELBD sea más lenta en este sector. El PELBD produce películas con una inherente apariencia blancusca, lo cual limita su uso en ciertas aplicaciones que requieren altos niveles de brillantez y claridad óptica. La claridad del PELBD es adecuada para aplicaciones industriales, pero otros factores parecen limitar su penetración en otros mercados. Un mayor factor es la resistencia por una parte de los consumidores actuales de película clara de PEBD homopolímero convencional y EVA un producto que está trabajando bien para ellos (especialmente en productos horneados). La competencia de precios por parte de los productores de PEBD homopolímero y EVA en los mercados de película clara (productos horneados, empaquetado y empaquetado textil) ha fortalecido la resistencia al cambio. Sin embargo se espera que el mejoramiento en películas producidas por dado plano y claras de PELBD incrementen su penetración en el futuro.

La mejor resistencia del PELBD especialmente a la perforación comparada con la del PEBD convencional lo hacen un fuerte competidor en muchas aplicaciones industriales y comerciales. En estos usos el PELBD estará compitiendo con papel y otros polímeros. Se espera que el PEAD-APM sea uno de sus más fuertes

competidores principalmente en forros y sacos. Dentro de los principales usos en esta área destaca la película extensible para envolver, la cual es el de empaquetado de más rápido crecimiento en el mundo, reemplazando al enfleamiento, cartón corrugado, papel y envoltura contraíble. El PELBD ha tomado las aplicaciones extensibles y de envoltura a mano del PVC, PEBD convencional homopolímero y EVA debido a su mejor resistencia a la perforación, adherencia, resistencia al rasgado y potencial de reducción de calibres.

Las películas de PELBD compitiendo en este mercado son el PELBD al 100%, mezclas y coextrusiones. Para la mayoría de las aplicaciones extensibles el PELBD basado en C_4 (el más barato) tiene propiedades adecuadas, sin embargo, se ha utilizado el PELBD basado en C_6 cuando se requiere mayor resistencia. Para aún mayores resistencias al rasgado y a la perforación, se puede usar una coextrusión por dado plano con el PEMBD.

Las películas extensibles son usadas para carga objetos en tarima y para carga unitaria sin tarimas, y para envoltura de artículos como latas de aerosol, detergentes domésticos, helado, carne congelada procesada y parabrisas para autos, entre otros.

Este tipo de envoltura y la sobreenvoltura son áreas muy prometedoras para la envoltura extensible, reemplazando a la envoltura contraíble.

La película contraíble también es una área de rápido crecimiento para el PELBD.

Entre los usos de no empaquetado destacan las películas para uso agrícola que se espera que ocupen el segundo mayor consumo después de las bolsas para basura en esta categoría dentro de cinco años.

El segundo mayor consumo de PELBD en Estados Unidos es el moldeo por inyección, el cual encuentra sus principales aplicaciones en artículos domésticos y tapaderas de muchos tipos.

El PELBD se ha introducido agresivamente en el mercado de artículos domésticos, y ahora abarca el 75% del consumo de PEBD.

El PELBD también ha dominado el mercado de tapaderas debido a su mejor resistencia a la ruptura al intemperie.

La penetración del PELBD en el mercado de recubrimiento de cables y alambres en 1988 fué de 65% y se espera que sea de 90% para 1993. El PELBD se está usando como material primario en aislamiento para cables de poder y de transmisión. El PELBD tiene ventajas sobre el PEBD convencional en resistencia a la abrasión, temperatura de fusión más alta y menor pérdida dieléctrica.

El PELBD también es consumido en cerca de la mitad del mercado total de rotomoldeo y en un 95% del total de PEBD. El PELBD ofrece mejor resistencia al impacto a baja temperatura y a la ruptura bajo tensiones ambientales comparadas con las del PEBD convencional y algunas ventajas de flexibilidad y precio en comparación con el PEAD.

En el mercado de moldeo por soplado el PELBD ha mantenido una baja penetración. Es necesario que el PELBD tenga una mejor resistencia de la masa fundida para hacerlo más atractivo para el moldeo por extrusión y soplado.

En los últimos años la industria en *Europa Occidental* empezó la transición de mezclas débiles a mezclas ricas de PELBD y hasta el uso de PELBD 100%. Este giro ha sido fortalecido por el abastecimiento de grandes cantidades de PELBD, un mejoramiento en la mezcla del producto, la reducción en el abastecimiento de PEBD convencional, los menores precios de PELBD, y disponibilidad de equipo para procesar PELBD 100%. La gran parte de los productores y procesadores de Europa Occidental han completado una gran inversión y un programa de desarrollo de producto para usar PELBD. El reemplazo de maquinaria antigua, y la instalación de nuevo equipo se completó en su mayoría en 1987.

En ese año el PELBD basado en C_4 sumó cerca del 70% del consumo total de PELBD pero solo unas pocas compañías usaron PELBD basado en C_4 al 100% debido a su menor desempeño. El cambio a largo plazo en Europa Occidental está alejándose de PELBD basado en C_4 y en cambio se dirige hacia PELBD basado en C_6 y 4MPI.

Se estima que el consumo de película de PELBD se duplicó de

1984 a 1987, y se proyecta que se duplicará de nuevo para 1993.

El mercado de película clara en Europa Occidental (excluyendo película extensible) sumó cerca de 12% del total de consumo de película de PELBD. Los grados de película clara de PELBD están haciendo incursiones dentro de segmentos relativamente maduros del mercado, como productos horneados, y dentro de mercados en expansión como empaquetado flexible y películas de laminación. Los grados de claridad de PELBD son basados en C_4 y producidos en fase gas, y exhiben propiedades ópticas mejoradas, buena estabilidad de burbuja y muy bajos contenidos de gel. Estos grados fueron utilizados primero en Japón y ahora se están introduciendo a Europa Occidental.

La envoltura extensible para cargar objetos sobre una base se está empezando a producir rápidamente en Europa Occidental. Las películas coextruidas con una estructura PELBD/PEBD convencional /PEMBD reportan tener la tasa de crecimiento más alta en el mercado industrial de envoltura extensible.

El mercado de película en aplicaciones de empaquetado industrial/higiénico/técnico se incrementó 5 veces entre 1983 y 1987.

El PELBD producido por fase gas para moldeo por inyección fué introducido en Europa Occidental a principios de los 80's. Para 1988 el PELBD había capturado más del 30% del mercado de moldeo por inyección de PEBD, y se espera que crezca a medida que la industria del moldeo por inyección se vaya modernizando. El PELBD es usado para moldeo por inyección, primordialmente por su excelente resistencia al impacto, sobresaliente ductibilidad a bajas temperaturas, alta rigidez, baja deformación dimensional, gran brillo y ciclos de corto tiempo.

El PELBD sumó cerca del 90% del mercado de rotomoldeo. Las principales aplicaciones en este sector son tanques de gran tamaño para la industria y la agricultura, botes de basura, tambos para embarque de sustancias químicas, y juguetes.

Aproximadamente tres cuartas partes del consumo de PELBD en Japón es usado para aplicaciones de película, comparado con 50% del total de PEBD. El segundo gran consumo de PELBD es también como en las otras regiones, el moldeo por inyección. Se espera que el uso PELBD en cable y alambre crezca más de 20% para 1993.

CONSUMO PROYECTADO

Se proyecta que el consumo mundial de PELBD crecerá de 3.72 millones de toneladas en 1989 a 5.52 millones de toneladas para 1994, a una tasa de crecimiento por año de 8% aproximadamente en la tabla 6.6 se muestra el consumo mundial proyectado para 1994.

TABLA 6.6 CONSUMO MUNDIAL DE PELBD PROYECTADO PARA 1994		
REGION/PAIS	CONSUMO (M ton)	X DE CRECIMIENTO AL AÑO
NORTEAMERICA		
CANADA	393	6.5
MEXICO	62	12.9
E.U.A.	2,475	5.7
EUROPA OCCIDENTAL	1,109	9.2
JAPON	545	8.2
OTROS	933	19.3
TOTAL	5,517	8.0

Fuente: World Petrochemicals 1990 - SRI

El crecimiento en el consumo de PELBD en Estados Unidos y Canadá se espera que crezca a un promedio entre 5.7 y 6.5% al año debido a su alto nivel de penetración actual. El resto del mundo estará tratando de alcanzar esos niveles y tendrá tasas de crecimiento anual entre 13 y 20%.

Se espera que el PELBD aumente su penetración en el mercado mundial de PEBD a 34% para 1994 (tabla 6.4). Los niveles de penetración en Estados Unidos y Canadá estarán arriba del 55% , mientras que en Europa Occidental será del 22% todavía a menos de la mitad de los que se registrarán en las zonas antes mencionadas. Se proyecta que Japón aumente su nivel de penetración de PELBD a

casi 50% y la región denominada como otros (incluyendo a Arabia Saudita) a alrededor de 27% . Las aplicaciones de película continuarán la categoría de mayor consumo de PELBD para 1994, en general las aplicaciones por uso final del PELBD practicamente permanecerán sin cambio para ese año.

6.2.2 - MERCADO NACIONAL

CAPACIDAD / PRODUCCION (PROYECTOS)

Actualmente no se produce PELBD en México, y no se espera que se produzca por lo menos en los próximos cinco años.

PEMEX planea la construcción de una planta de PELBD de 100 M ton en Nuevo PEMEX Tabasco, la cual comenzaría en 1992.

Los planes de PEMEX de 1990 incluyen una planta de 100 M ton de PELBD (posiblemente una co-inversión), pero su localización no ha sido determinada.

PROYECTOS PARA PELBD EN MEXICO

Localización de la planta	Capacidad (Mton)	Inicio de construcción
Nuevo PEMEX, Tab.	100	1992

Fuente: ANIQ y World Petrochemicals 1990

CONSUMO / IMPORTACIONES

Las fuentes de información accesibles en México no proporcionan cifras precisas de las importaciones de PELBD. Dado que en algunos casos la información disponible incluye al PELBD dentro de un sector general de resinas de PEBD, la información específica sobre el PELBD no representa por mucho el total de las importaciones de este. Por esta razón todos los datos presentados están basados en estimaciones hechas por SRI.

Se estima que las importaciones a México en 1988 fueron de 30 M ton, para 1989 y 1994 se esperaba que fueran del orden de 34⁴³ y 62 M ton respectivamente, tomando en cuenta una tasa de crecimiento promedio al año de 12.9%. Estos niveles de consumo

43. 22 M ton provinieron de los Estados Unidos, se sabe que el PELBD se importa también de Argentina, Alemania Occidental y Francia.

corresponden a niveles de penetración en el mercado de PELBD de 9 y 17% respectivamente.

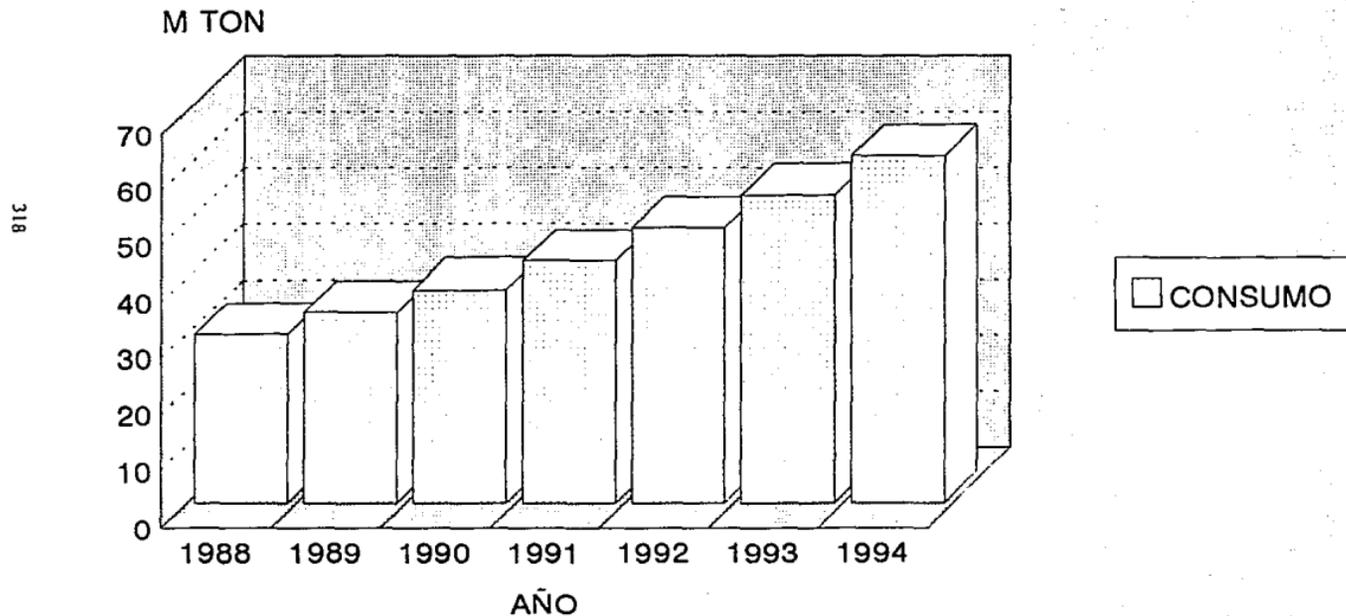
En 1988 se consumieron aproximadamente 23 M ton de PELBD en películas las cuales son el mayor uso de PELBD en México con un 76% de participación. Se pronostica que el consumo de PELBD para películas sea de 44 M ton 1993. Para ese mismo año el consumo de PELBD para moldeo por inyección debe duplicarse a 4-5 M ton, y el consumo para recubrimiento de cables y alambres podría alcanzar cerca de 3 M ton. El consumo por uso final de PELBD en México en 1988 se muestra en la tabla 6.7.

TABLA 6.7 CONSUMO DE PELBD EN MEXICO EN 1988	
USO FINAL	CONSUMO (%)
PELICULA	77
MOLDEO POR INYECCION	8
CABLES Y ALAMBRES	5
OTROS	10
TOTAL	100

En la figura 6.4 se muestra el consumo actual y el proyectado para 1994.

PELBD EN MEXICO

FIG. 6.4



TECNOLOGIA PARA LA PRODUCCION DEL POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD

6.3- QUIMICA DE POLIMERIZACION

La producción de PELBD es iniciada por un catalizador de metal de transición, particularmente tipo Ziegler o Phillips. Las etapas de esta polimerización son las mismas que las mostradas en la sección 5.3, con la adición de la etapa III.

6.4 - PROCESOS EXISTENTES Y COMERCIALES

Hasta el momento se conocen cuatro procesos para la producción de PELBD, todos han sido mejoras o modificaciones de los procesos que son utilizados para PEAD y PEBD convencional: procesos de lecho fluidizado en fase gas, procesos de lecho agitado en fase gas, procesos en solución, procesos en suspensión y procesos que resultan de una readaptación de los procesos de alta presión que producen PEBD convencional. Consecuentemente, todos estos procesos son muy similares a los procesos de los cuales se derivaron. La principal diferencia es que los procesos para PELBD requieren de un comonomero, el cual se necesita en concentraciones relativamente altas (5-20%) como se comentó anteriormente.

En 1988 los procesos de lecho fluidizado en fase gas sumaron 70% de la capacidad instalada total mundial, los procesos de solución el 24%, y los procesos de suspensión y de alta presión readaptados el 6% restante (tabla 7.8).

Aunque el PELBD tuvo un desarrollo comercial muy acelerado cuando Union Carbide Corporation (UCC) lo introdujo a fines de los 70's, se dice que la tecnología original fué basada en un trabajo llevado a cabo por DuPont a principios de los años 50's. Aproximadamente al mismo tiempo DuPont Canada decidió comercializar su familia de resinas llamada Sclair y una planta comenzó su producción a principios de los 60's.

En 1977 Union Carbide anunció su proceso Unipol de polimerización en fase gas para la producción de PELBD, el cual tuvo gran aceptación por su potencial y las ventajas ofrecidas por su producto. Poco tiempo después muchas compañías como Dow Chemical, DuPont, y Mitsui Petrochemical dieron a conocer sus procesos de polimerización en solución, y Phillips y BP Chemicals introdujeron sus procesos de suspensión y de lecho fluidizado en fase gas respectivamente.

En la tabla 6.9 se muestran los procesos y tecnologías principales para la producción de PELBD.

TABLA 6.8 CAPACIDAD MUNDIAL PARA PELBD POR PROCESO

PROCESO	PELBD	PELBD/PEAD (%)	TOTAL (%)
FASE GAS	18	52	70
SOLUCION	7	17	24
ALTA PRESION READAPTADO	4	-	4
SUSPENSION	-	2	2
TOTAL	29%	71%	100%

Fuente: Chemicals Economics Handbook, SRI 1990

Union Carbide con su proceso en fase gas ha demostrado ser el licenciador más importante, hasta 1988 ha licenciado más de 50 plantas Unipol con una capacidad combinada de casi 5 millones de toneladas por año.

Desde la entrada del proceso Unipol, los productos de los procesos en solución más caros, están encontrando cabida en usos para los cuales los consumidores están dispuestos a pagar un precio mayor por cualidades especiales. Por otra parte las readaptaciones de plantas de alta presión convencionales están demostrando que pueden competir con el proceso en fase gas. Aún los procesos de suspensión pueden tener un lugar de competencia, aunque parece estar limitado a media densidad.

6.4.1 PROCESOS EN FASE GAS

Los procesos de lecho fluidizado en fase gas producen polietilenos de estructura lineal con ramificaciones de cadena corta, un rango de índices de fluidez muy amplio, densidades desde 0.890 a 0.970, y ofrecen control sobre la distribución del

peso molecular. Esta gran amplitud del producto es posible por medio del control independiente del peso molecular, distribución del peso molecular, y frecuencia y tamaño de las ramificaciones de cadena corta.

Las resinas producidas por este proceso compiten virtualmente en todas las aplicaciones contra productos de procesos de solución o suspensión así como de productos obtenidos de procesos de alta presión modificados o readaptados. Debido a que el tamaño del reactor es relativamente grande (110-225 ton/año), las unidades de lecho fluidizado en fase gas son las más adecuadas para la producción de productos a gran escala en base continua.

En la actualidad están emergiendo nueva tecnología en fase gas para la producción de polietilenos lineales de mayor desempeño con densidades menores que las del PELBD convencional.

Se han desarrollado procesos de lecho agitado en fase gas, los cuales son básicamente similares a aquellos que producen PEAD. Estos procesos aún no han sido comercializados.

6.4.2- TECNOLOGIAS DE LECHO FLUIDIZADO EN FASE GAS

UNION CARBIDE

El impacto que causó el proceso de lecho fluidizado en fase gas Unipol de *Union Carbide* cuando se dió a conocer fué realmente grande, y no fué para menos, ya que con este proceso no solo se podía producir polietileno de baja densidad con propiedades muy mejoradas sino que presentaba muchas ventajas sobre los procesos de alta presión convencionales.

Mucho del equipo que había sido normal en los procesos más viejos (reactores tubulares o autoclaves, tubería de pared extra gruesa, maquinaria pesada, agotadores de monómero, extrusores, peletizadores, etc.) ha sido omitido en el proceso Unipol.

Esta nueva apariencia fué lograda por una drástica reducción en la presión de operación. Mientras el proceso convencional opera a presiones hasta de $3,500 \text{ Kg/cm}^2$ (50,000 psig), la polimerización en el reactor Unipol se lleva a cabo a aproximadamente 21 Kg/cm^2 (300 psig). Esta presión mucho más baja ha dado como resultado una sobresaliente reducción en el tamaño de la planta (aproximadamente una reducción del 90%).

Además, el reactor de lecho fluidizado opera a aproximadamente 88°C , contrastando con los 300°C a los que opera el proceso de alta presión.

Con la reducción de la presión y temperatura en el proceso de baja presión no solo se ha cambiado su apariencia y tamaño. De mayor impacto han sido las grandes reducciones en costos de capital y de operación.

UCC afirma que eliminando algunos equipos, reduciendo el número de otros y reemplazando los de tipo pesado por convencionales se han reportado reducciones en el costo de capital actualmente de hasta de 50% ⁴⁴ menos que el requerido para una planta de alta presión de capacidad similar.

Con el reactor de lecho fluidizado, el polímero es eliminado seco de la corriente gaseosa, así solo se requiere que los monómeros se separen de esta. Consecuentemente los agotadores para la eliminación de monómero se pueden omitir.

Con estos y algunos otros cambios, se ha podido reducir el consumo de energía entre 50% (para producto peletizado) y 80% aproximadamente (producto granular).

Otra ventaja importante en relación a los procesos de alta presión es el extremadamente bajo nivel de emisiones de hidrocarburos.

La clave para el desarrollo del proceso Unipol fué una nueva familia de catalizadores que lleva a cabo la reacción de

44. Comparandolo con los datos de los diseños presentados por SRI en el capítulo 6 (después de ser ajustados a una capacidad de 160 mton/año), los ahorros obtenidos son de 60 y 70% para producto peletizado y granular respectivamente.

TABLA 6.9 PROCESOS Y TECNOLOGIAS PRINCIPALES PARA PELBD ^a			
PROCESO	TECNOLOGIA	DENSIDAD	PESO MOLECULAR
LECHO FLUIDIZADO FASE GAS	UNION CARBIDE	0.890-0.970	RANGO COMPLETO
	BP CHEMICALS	0.910-0.965	RANGO COMPLETO
LECHO AGITADO ^b FASE GAS	AMOCO	0.920-0.930	RANGO COMPLETO
	CITIES SERVICE	0.920-0.930	ESTRECHO
SOLUCION	DOW	0.890-0.964	RANGO LIMITADO
	DU PONT	0.920-0.960	RANGO COMPLETO
	MITSUI PETROCHEMICAL	0.920-0.935 ^c	RANGO COMPLETO
	DSM/STAMICARBON	N.D.	RANGO COMPLETO
SUSPENSION	PHILLIPS	0.930-0.960	AMPLIO
	MITSUI TOATSU	0.920-0.970	N.D
	SOLVAY	media-alta	AMPLIO
	EL PASO ^d	0.915-0.960	N.D
ALTA PRESION READAPTACION	CDF CHIMIE	0.895-0.940	N.D

a. Debido a que los tres primeros tipos de procesos fueron desarrollados para la producción de PEAD, se presentan también los límites de densidades superiores.

b. Estatus piloto

c. Solo se dispuso del rango para baja densidad

d. Semicomercial

N.D. No Disponible

polimerización a menor presión. Sin estos catalizadores el gran paso en la reducción de la presión de operación no habría sido posible.

Es principalmente por medio de la composición del catalizador (el cual contiene 0.05-3% en peso de Cr, 1.5-9% de Ti y 0-2.5% de F) que se controlan las propiedades de la resina en el proceso Unipol. En los procesos de alta presión, las propiedades de la resina son manipuladas principalmente variando la tasa de polímero en el reactor y por el medio usado para iniciar la reacción. Así, ciertas propiedades del producto solo pueden lograrse a expensas de la eficiencia de producción.

Se ha reportado que una gran desventaja de la reacción en fase gas es el alto consumo de comonomero.

Por combinación especial de las composiciones y selectividad del catalizador, y con el innovador diseño del proceso ha sido posible la operación a altas tasas de polimerización para producir resinas granulares con alta densidad aparente, con distribución de tamaño de partícula controlada, sobre un amplio rango de densidades, pesos moleculares y distribuciones de peso molecular.

Desde el arranque de su primera planta de lecho fluidizado (para PEAD) en 1968, Union Carbide ha hecho mejoras muy significativas en la eficiencia de su proceso. En los primeros 10 años de aplicación comercial, la productividad del reactor fué incrementada en un factor de 2 a 3, y hasta 1984, la productividad había sido duplicada para mejora total de aproximadamente 5.

Esta mejora más reciente radica en el descubrimiento de que la alimentación al lecho fluidizado puede contener un poco de líquido sin alterar la operación del reactor (modo de condensación). A fines de los 70's se asumía que la condensación en los circuitos de enfriamiento del reactor tenía que ser evitada a toda costa para no bloquear el reactor. Se asume que una planta típica diseñada en 1980 habría estado basada en un sobrecalentamiento de 9°C en el gas frío de entrada a la base del reactor. Por 1982 los refinamientos tecnológicos indicaron que el sobrecalentamiento podía ser reducido a (en estimación de SRI)

2°C, el cual adicionó 20% a la producción del reactor. Sin embargo, en 1982 UCC descubrió que el líquido que iba en el gas al interior del reactor rara vez causaba problemas. Las gotas de condensado contenido en el gas eran vaporizadas en los primeros 500mm del lecho, adsorbiendo calor latente e incrementando las capacidades de eliminación de calor del sistema.

Según UCC, para mediados de 1987 se pudo lograr un incremento en la producción total de hasta 35% operando las plantas en el modo de condensación. Esto ya es hecho comercialmente cuando se usan comonomeros mayores como hexeno; cuando se maneja buteno como comonomero, se puede lograr el mismo efecto añadiendo un hidrocarburo inerte como isopentano, el cual tiene un punto de ebullición cercano al del hexeno.

Otra forma de aumentar la eficiencia es simplemente incrementar las tasas de flujo del gas, aunque esta opción está limitada por la capacidad de enfriamiento disponible.

Una tercera forma de aumentar la producción total es incrementar la tasa de alimentación del catalizador, aunque esto también está limitado por la capacidad de enfriamiento. Estos tres puntos pueden ser tomados juntos o uno por uno, dependiendo de la planta.

Un aspecto final del desarrollo del proceso Unipol para polietileno es el mejoramiento que se ha hecho en el manejo de sólidos. Muchas plantas en Estados Unidos venden sus productos en forma granular tal como salen del reactor. Esto lleva a una planta muy simple, en la cual no se requiere peletización. Un arreglo más tradicional para una unidad de polietileno incorporaría un módulo de peletización, así como también silos de almacenamiento, silos de mezclado, y posiblemente un sistema de ensacado y un depósito para almacenamiento. El diseño del sistema de manejo de sólidos tiene un efecto en los costos globales.

BP CHEMICALS

BP Chemicals es el único que está desafiando a Union Carbide con un proceso en fase gas, el cual se dice que tiene ciertas

ventajas sobre el proceso Unipol.

BP Chemicals es un activo licenciador de la tecnología en fase gas con un proceso muy similar al Unipol de Union Carbide. BP obtuvo acceso a su proceso de lecho fluidizado en fase gas cuando adquirió Naphtachimie en 1981. El proceso Unipol y el BP difieren principalmente en el catalizador y comonomero. Estas diferencias tienen un efecto en las características de operación, en los mercados que cada uno puede alcanzar, calidad en grados específicos del producto y economías del proceso.

El proceso BP la polimerización se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado a condiciones moderadas de temperatura y presión, entre 60 y 100°C, y de 15 a 30 Kg/cm². Las partículas de polímero crecientes en el reactor son mantenidas en una condición fluidizada por medio de una corriente gaseosa de etileno, comonomero e hidrógeno que se usa para controlar el peso molecular del polímero. El circuito de fluidización consiste del reactor de polimerización, un intercambiador de calor y un compresor. El reactor vertical está dividido en tres secciones: una rejilla en la parte más baja para distribuir el gas requerido para fluidizar el lecho, el cilindro principal contiene el lecho fluido dentro del cual se introduce el catalizador y desde el cual se extrae el polímero y un gran bulbo en la parte superior disminuye la velocidad del gas y previene que el polímero sea sacado del lecho. El gas que abandona la parte superior del reactor es enfriado en el intercambiador de calor el cual elimina el calor de reacción. Este gas es luego reciclado por el compresor. La composición del gas es mantenida constante para asegurar que el polímero tenga calidad constante. Los gránulos de polietileno que abandonan el reactor como polvo que fluye libremente son separados de la corriente de gas por una simple etapa de desgasificación y transportados por empuje del gas a almacenamiento para la incorporación de aditivos y peletización opcional, y sin necesidad de etapas de eliminación de catalizador o de purificación debido al bajo contenido residual de catalizador en la resina.

El consumo de energía es bajo al necesitarse poca para

mantener el gas circulante.

Se dice que el operar la planta por un periodo de tiempo mayor es la mayor ventaja, pues así se tiene el costo de operación práctico más bajo.

Este proceso ha sido operado comercialmente desde 1975 con una familia de catalizadores Ziegler superactivos especialmente diseñados para el proceso de fabricación de PEAD. Esta unidad que había estado operando desde ese año, fué convertida para PELBD en cinco meses en 1981, principalmente instalando la alimentación para copolímero, incrementando el abastecimiento de agua a los intercambiadores de calor y afinando el catalizador.

La ventaja del catalizador Ziegler es su reconocida flexibilidad, inclusive algunos productores reconocen que tiene ventajas sobre un catalizador tipo cromo como el usado por Union Carbide. Es posible con el mismo catalizador obtener un gran rango de productos unicamente por modificación de las condiciones de operación. Debe reconocerse que las propiedades del polímero dependen esencialmente de la composición de la fase gas. Con solo cambiar la relación de presión (comonomero/etileno), es posible cubrir el rango completo de densidades (grado de ramificación de la cadena). De la misma forma, como es usual en los catalizadores del tipo Ziegler, el contenido de hidrógeno en la fase gas es ajustado para obtener el peso molecular deseado.

También es posible un gran rango de índices de fluidez. La dependencia del índice de fluidez con la temperatura es menos significativa. Esto permite algunas fluctuaciones en el control de temperatura sin afectar la calidad del producto.

La distribución del peso molecular ya sea amplia o estrecha puede ser mantenida controlando los sitios de entrada del catalizador.

Con el proceso BP Chemicals se pueden producir polietilenos con densidades de 0.910 a 0.965 e índices de fluidez de 0.05 a 100. Para la elaboración de sus 14 grados de PELBD, puede usar varios comonomeros además del 1-buteno comunmente reservado para los grados comodities de bajo costo, usa 4-metil-1-penteno (4MP1) en copolímeros y terpolímeros.

6.4.3 - PROCESOS EN SOLUCION

En los procesos en solución, la polimerización se lleva a cabo en un solvente hidrocarburo a una temperatura arriba del punto de fusión del polímero. El polímero es recuperado por vaporización del solvente y del monómero que no reaccionó.

Entre las principales desventajas de los procesos de solución comparados con los de fase gas y suspensión, se encuentra que el gran consumo de energía requerido para la evaporación de solvente en la recuperación del polímero y la producción limitada de polímeros con alto peso molecular debido a que la viscosidad de la solución aumenta severamente con el peso molecular. Estas desventajas son compensadas por la ventaja de un volumen pequeño de reactor (mayor flexibilidad de cambio de grado y menores consecuencias) y un rango de temperaturas de operación mucho más amplio (120°C contra 10-40°C para los procesos de fase gas y suspensión), el cual puede ser usado para controlar el peso molecular del polímero.

6.4.4 - TECNOLOGIAS DE PROCESOS EN SOLUCION

Una importante tecnología para PELBD usada en muchas instalaciones en el mundo es el proceso de solución Dow. Sus nuevos catalizadores más productivos reportan haber disminuido el tiempo y los volúmenes de reacción, produciendo así, resinas con densidades de 0.89 a 0.964. El proceso Dow parece ser el más adecuado para producir grados con un amplio rango de índices de fluidez, pero un rango limitado de densidades.

A fines de los 50's, Du Pont comercializó un proceso de solución a media presión que se usó en Estados Unidos y Canadá. En Estados Unidos Du Pont usó este proceso para hacer PEAD. Sin embargo Du Pont Canada usa su proceso de solución Sclair^R para hacer un rango completo de densidades de polietileno de 0.920 a 0.960. La mayoría del PELBD Sclair^R usa 1-octeno o 1-buteno como comonomeros.

El proceso es básicamente el mismo que el usado para hacer PEAD, excepto por ciertas modificaciones (alimentación y reciclaje de comonomero).

Se reporta que también DSM/Stamcarbon (Holanda) ha desarrollado un proceso de solución para PELBD el cual ya licenció a una compañía japonesa. Se dice que este proceso es muy similar al proceso de Du Pont.

6.4.5 - PROCESOS DE SUSPENSION Y TECNOLOGIAS

Los procesos de suspensión son los menos usados para hacer PELBD. Estos procesos parecen estar limitados a la elaboración de productos con densidades del orden de 0.930 (las resinas de baja densidad son adecuadas para disolverse en el diluyente isobutano el cual por ejemplo es usado en el proceso Phillips, donde el límite inferior de la densidad es 0.930). La inflamación del polímero y la viscosidad de la suspensión aumentan con el grado de ramificación del polímero, lo que da como resultado limitaciones en la tasa de producción y el rango de densidades. Otros factores en contra de los procesos de suspensión originalmente utilizados para producir PEAD, es que son probablemente los más difíciles de readaptarse para la producción de PELBD, y además los que tienen los mayores costos de producción.

Patentes recientes reportan que el proceso de suspensión *Phillips* con catalizadores mejorados, podría ser adecuado para hacer PELBD. *Phillips*, según reportes ha producido PELBD en su proceso PF en el rango de 0.920 "bajo condiciones adecuadas para operación comercial".

El Paso Polyolefins Co. y *Montedison* han desarrollado conjuntamente un proceso de baja presión para PELBD el cual aseguran que es eficiente en energía. Este proceso está basado en la tecnología de reactor de estanque líquido de *El Paso* para hacer polipropileno; acoplado con una nueva tecnología de "catalizador forma-partícula" de *Montedison*.

6.4.7 - PROCESOS DE ALTA PRESION READAPTADOS Y TECNOLOGIAS

En la última década también se ha propuesto readaptar procesos de alta presión que originalmente produzcan PEBD convencional para de esta manera producir PELBD. En un principio se esperaba que estos procesos tuvieran buena aceptación, pero su éxito no ha sido el esperado, aunque en Japón, por ejemplo, varios productores han modificado sus plantas existentes para poder producir PELBD. Los procesos de alta presión readaptados también emplean comonomero.

Las plantas que producen PEBD convencional a alta presión pueden comenzar una nueva etapa con las readaptaciones. *CdF Chemie/Norsolor*, está promoviendo un proceso flexible el cual usa un reactor de alta presión para producir PEBD convencional, PEAD, PELBD y los nuevos grados PEMBD (0.895-0.910) y PEUBD (abajo de 0.895). Esta tecnología podría ser una de las que produce el mayor rango de productos debido a su flexibilidad de operación (sin embargo se requiere un cambio de catalizador). El proceso usa como comonomero principalmente 1-buteno. Además se sabe que es competitivo en costos de capital y operación.

USI/QUANTUM también ha estado trabajando en una ruta de readaptación, usando catalizadores Ziegler.

Atochem también ha modificado su proceso de alta presión, para actualmente producir además de PEBD convencional, PELBD.

Dentro de las ventajas principales de las readaptaciones de procesos de alta presión sobre los procesos de baja presión, es el costo de inversión considerablemente menor.

Un estudio realizado por Chem Systems publicado en 1985 comparaba los costos de capital de tres procesos: Fase gas (buteno), solución (octeno) y alta presión readaptado (buteno). El costo de capital requerido (millones de dólares/ton) para la

readaptación del proceso de alta presión resultó ser 45% y 48% menor que el de los procesos en fase gas y de solución. Los costos de operación (incluyendo 10% de retorno de inversión) resultaron ser también menores en un 10.5% y 19% (base centavos de dolar/lb) respectivamente.

6.5 - DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS COMPETITIVOS

6.5.1 - TECNOLOGÍA UCC - PROCESO UNIPOL DE LECHO FLUIDIZADO EN FASE GAS

El proceso consta de tres secciones: preparación del catalizador, polimerización y terminado (y almacenamiento).

En la figura 6.5 se muestra el diagrama de flujo simplificado del proceso Unipol.

En la preparación del catalizador, un soporte poroso de sílica es adicionado a una solución de CrO_3 en un tanque impregnador de cromo. La mezcla es agitada y después dejada en reposo por 15 min. aproximadamente. La sílica impregnada de CrO_3 luego es filtrada y secada con una corriente de N_2 por cerca de 4 hrs a 185°C aproximadamente en un tanque secador de CrO_3 soportado. El CrO_3 soportado es cargado a un recipiente de reacción para hacer una suspensión con isopentano seco y después se adiciona una cantidad prestablecida de tetraisopropiltitanato. La mezcla se agita fuertemente y el isopentano es eliminado por calentamiento del recipiente de reacción. El isopentano vaporizado es condensado y recuperado. El material seco luego es transferido a un activador donde se añade cierta cantidad de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{F}_6$. La composición es calentada en atmósfera de nitrógeno a 35°C por 1 hr, y a 135°C por el mismo tiempo, luego la corriente de nitrógeno es reemplazada con aire seco para activar la composición del catalizador a 285°C por cerca de 2 hrs y luego a $735\text{-}810^\circ\text{C}$ por 8 hrs aproximadamente. El catalizador activado es enfriado con aire seco a aproximadamente 135°C y a temperatura estándar con nitrógeno. El catalizador activado es transferido a los recipientes de alimentación de catalizador.

La polimerización es llevada a cabo en dos líneas de reactores, cada una con una capacidad de 80,000 ton/año⁴⁵. Etileno,

45. Dato para el caso base del cual derivan los datos de la tabla 6.10.

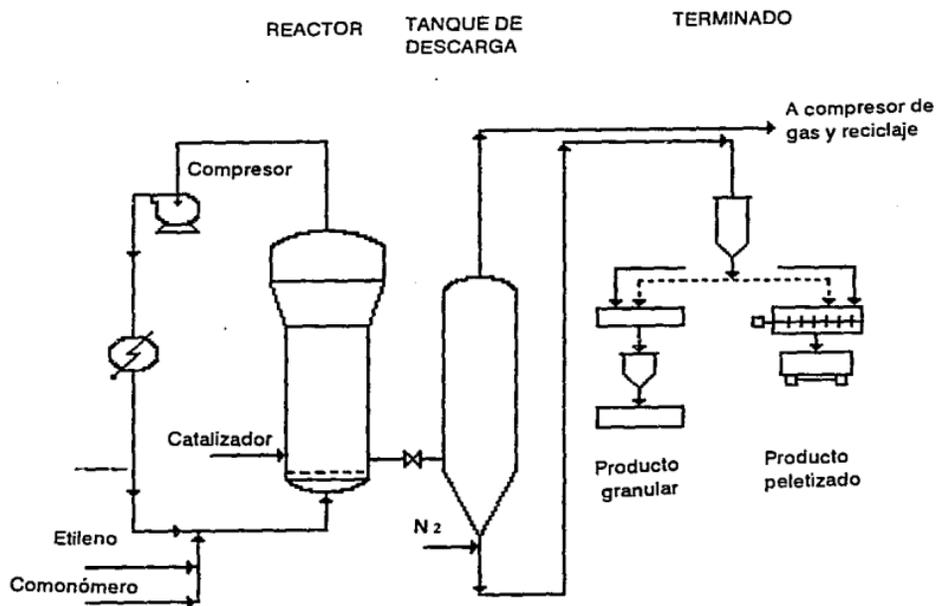


FIG. 6. . Proceso Simplificado en Fase Gas Unipol para PELBD de U.C.C.

hidrógeno, polvo de catalizador y comonomero (1-buteno) son alimentados a un reactor de lecho fluidizado. La presión de reacción es fijada a 21 Kg/cm² (300 psig). La temperatura del lecho es controlada a aproximadamente 88°C dependiendo de los requerimientos del producto.

Un plato distribuidor de gas se localiza cerca del fondo del reactor para asegurar la distribución uniforme del monómero para la fluidización. La zona de reacción consiste en un lecho de partículas crecientes de polímero, partículas recién formadas, y una pequeña corriente de gas etileno-comonomero. Es esencial que el lecho siempre contenga partículas para prevenir la formación de puntos calientes localizados, y que entrapen y distribuya el catalizador a través de la zona de reacción. Durante el arranque la zona de reacción es normalmente cargada con un lecho de partículas de polietileno antes de que el flujo de gas sea iniciado. Después de la fluidización, el catalizador es introducido y finalmente un lecho fluidizado de las partículas deseadas reemplaza el lecho de arranque.

Para mantener las partículas crecientes de polímero fluidizadas, y para eliminar el calor de reacción, se recicla gas, el cual contiene etileno, comonomero y gas inerte, por medio de un soplador de gas de reciclaje a una tasa 50 veces mayor que la del gas de alimentación, lo que corresponde a una conversión a polietileno de 2.8%. El tiempo de residencia del polímero en el reactor es de aproximadamente 3 hrs.

La sección superior del reactor es más grande para permitir que las partículas finas tengan libertad. El calor de reacción es eliminado por un enfriador de aire en la corriente de gas de reciclo.

La porción gaseosa de monómero que no reaccionó fluye al interior de la zona agrandada para efectuar una reducción de velocidad; las partículas entrantes a la misma caen de regreso al lecho. Las partículas entrantes en esta zona son posteriormente reducidas cuando la corriente es pasada por un ciclón y un filtro para así evitar que estas se depositen en las superficies de transferencia de calor o en las aspas del compresor. El gas de

reciclo es enfriado , recomprimido y regresado a la zona de reacción a través del plato distribuidor.

El producto granular es separado del reactor por medio de una operación secuencial de un par de válvulas. Aproximadamente 0.2% del gas alimentado al reactor acompaña al polvo de polímero cuando abandona el sistema de polimerización. La mayor parte de este gas es separado en el tanque de descarga de polímero y después es recomprimido y combinado con la corriente de salida del reactor la cual va al soplador de gas de reciclaje. El gas restante en los intersticios del polímero es eliminado en un tanque de purga de polímero. El gas inerte es pasado al tanque de purga para arrastrar el polvo libre del etileno restante. Se puede usar aire para transportar neumáticamente el polvo a los tanques igualadores en la sección de terminado y almacenamiento.

La tasa de reacción es controlada por la tasa de adición de catalizador al lecho. Debido a que cualquier cambio en la tasa de inyección de catalizador cambia la generación de calor en el lecho, la temperatura del gas de reciclaje debe ser ajustada rápidamente en forma ascendente y descendente para compensar. La generación de calor esta directamente relacionada a la formación de polímero y , por lo tanto, se puede utilizar un análisis térmico de la corriente de salida para seguir la tasa de reacción.

Un análisis de la composición de la misma corriente se usa para ajustar la tasa de alimentación del comonomero y la adición de hidrógeno para el control del peso molecular.

Cualquier aditivo requerido es incorporado mediante mezclado mecánico en línea, en el caso de producción de producto granular.

Si el producto va a ser peletizado, el polvo es transportado con aire de los tanques igualadores a los extrusores de formulación, donde se añade el estabilizador. Los pelets de polímero terminados después son mezclados con aditivos, empacados o embarcados.

6.5.2 - TECNOLOGIA DOW - PROCESO DE SOLUCION A BAJA PRESION

Dow tiene muy pocas patentes relacionadas a su nueva línea de PELBD y la información contenida está confinada principalmente a las condiciones de reacción, como solvente utilizado, temperatura, presión, tiempo de residencia, concentración de hidrógeno y productividad del catalizador. Dow no ha publicado una descripción de su proceso. De esta manera, la descripción del proceso que a continuación se presenta está basada en una interpretación que Standford Research Institute (SRI) hace de de las patentes de Dow.

El proceso consta de cuatro secciones: preparación del catalizador y alimentación, polimerización, recuperación de solvente y terminado (y almacenamiento). El etileno y comonomero (1-octeno en este diseño) son secados primero en los secadores de lecho de alumina. El comonomero es mezclado con una corriente de solvente isopar^RE (una mezcla de isoparafinas saturadas que contiene de 8 a 9 átomos de carbono) y comonomero reciclados directamente de la sección de solvente, y con una segunda corriente de solvente previamente secado. La corriente combinada y la corriente de etileno tratada son alimentadas al reactor principal, junto con una corriente de hidrógeno para el control del peso molecular.

Una corriente de catalizador es preparada con isopar E fresco y seco. Primero se prepara una solución $\delta\text{-TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3$, una parte de esta solución es puesta en refiujo en una atmósfera de nitrógeno por dos horas para dar una solución de catalizador denominada TMI, que contiene un complejo dinitrógeno como TiN_2 . Se prepara también una solución de catalizador Ziegler convencional con $\delta\text{-TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3$ y tri-n-decilauminio, denominada TM2 con delta. Las soluciones TMI Y TM2 son luego mezcladas para dar la solución de catalizador final (Ziegler modificado), la cual es alimentada al reactor principal.

La polimerización en el reactor se lleva a cabo a

aproximadamente 200°C y 380 psig. La presión del reactor es controlada por la tasa de alimentación del etileno. La temperatura de reacción es controlada por condensación de los vapores de solvente y comonomero en un condensador de reflujo. El hidrógeno no condensable, etileno y vapores de etano son reciclados al reactor a la tasa requerida por un soplador de enfriamiento. El tiempo de residencia en el reactor principal es 15 min y la conversión de etileno 88%, dando una concentración promedio de etileno en solución de 12% (polímero excluido). La relación de alimentación comonomero a etileno es de 0.75 y la conversión de comonomero en el reactor principal es 14%.

El líquido proveniente del reactor principal fluye a un reactor secundario de tamaño similar. La temperatura de reacción también es controlada a 200°C por reflujo de solvente y comonomero de otro condensador. La presión de reacción es menor (275 psig) debido a la menor concentración de etileno en solución. La conversión de etileno es 50%, dando una conversión global de etileno de 94%. La conversión global de comonomero es 15%. La concentración de polímero en la solución es de 15%.

La solución que abandona el reactor secundario es flasheada directamente a 20 psig en la parte superior del agotador de monómero. La solución de polímero fluye descendentemente a través de la columna a contracorriente a los vapores de solvente y comonomero, los cuales agotan virtualmente todo el etileno residual de la solución. El catalizador está aún activo en este punto y sirve para eliminar las impurezas desactivadas de la corriente de vapor.

La solución agotada, es presurizada y calentada a 260°C antes de ser flasheada a 3.9 Kg/cm² (55 psig) en un tanque flash. Ya que el catalizador aún está activo, se formará algo de polímero de bajo peso molecular durante el proceso de calentamiento. Este es mínimo debido a la casi ausencia de etileno y el corto tiempo de residencia en el calentador.

La solución concentrada proveniente del tanque flash es nuevamente presurizada, y calentada a 190°C antes de ser flasheada a 1.2 Kg/cm² (17 psig) en otro tanque flash. El polímero fundido a causa de este segundo flash fluye a una tolva de un extrusor.

El producto es terminado en un sistema de extrusión/peletización de línea gemela convencional. Los pelets húmedos pasan al agotador de pelets, donde se ponen en contacto con vapor saturado a aproximadamente presión atmosférica. Los pelets terminados son secados y transferidos neumáticamente a los recipientes de mezclado. Después de ser mezclados con ciertos aditivos, el producto es enviado a los silos para empaquetado y envío.

La corriente de vapor proveniente de la parte superior del agotador es enfriada para condensar la mayor parte del solvente y comonomero. El líquido condensado es reciclado directamente a la alimentación del reactor para ser mezclado con monómero fresco. Los gases no condensables son comprimidos a 27 Kg/cm^2 (381 psig) y reciclados directamente mezclándose con la corriente de alimentación de etileno al reactor. Una pequeña corriente de purga es separada de esta corriente de reciclaje para prevenir aumento de etano en el sistema.

Los vapores del tanque flash primario son usados para proveer calor al rehervidor de la columna de pesados. Los vapores son luego condensados parcialmente para proveer una corriente líquida que contiene polímeros de bajo peso molecular, la cual es alimentada a la columna de pesados. Los vapores no condensables restantes son alimentados a la base del agotador de monómero para eventual reciclaje a la alimentación del reactor.

Los vapores del tanque flash secundario forman una segunda corriente de alimentación a la columna de pesados. Esta columna opera a presión atmosférica y sirve para eliminar del sistema el polímero de bajo peso molecular y las impurezas contenidas en la corriente de alimentación de comonomero. La corriente de fondos que contiene estas impurezas es usada como combustible en un calentador de aceite caliente, el cual provee el calor para los calentadores flash. La corriente destilada de la columna es reciclada al tanque de solvente de reciclaje, junto con el solvente de la operación de agotamiento de pelet.

6.5.3 - TECNOLOGIA DU PONT - PROCESO DE SOLUCION A MEDIA PRESION

El etileno y comonomero (1-buteno) se pasan a través de unos adsorbedores y después son disueltos en ciclohexano. La solución es presurizada a 1500 psia, calentada a la temperatura establecida, y alimentada al reactor primario (reactor de tanque agitado continuo). Los catalizadores $TiCl_4 + VOCl_3$ (tipo Ziegler) en solvente, son activados al ser mezclados con triisoprenil aluminio en un activador de catalizador y son alimentados también al reactor primario. La polimerización se lleva a cabo en el reactor primario a 102-136 atm y a $275^{\circ}C$; la conversión de etileno es 88%. La temperatura de reacción es controlada por ajuste de la temperatura de la corriente de alimentación (monómero/solvente). La solución de polímero proveniente del reactor primario fluye a un reactor ajustador "trimmer" (típicamente un tubo enchaquetado) donde se lleva a cabo una polimerización posterior en las mismas condiciones de temperatura y presión. La conversión de etileno es 60%, dando una conversión de etileno global efectiva de 95%. El tiempo de residencia total es menos de dos minutos. La temperatura en el reactor compensador es controlada por una chaqueta de enfriamiento. La concentración de polímero en el reactor ajustador es 10% aproximadamente. A la salida del reactor ajustador se inyectan ciertos agentes para que formen complejos con el catalizador que no reaccionó. La solución es calentada a $255^{\circ}C$ aproximadamente para acelerar el proceso de desactivación, los residuos de catalizador son después eliminados por adsorción en alumina activada en un lecho adsorbedor.

Después de que los residuos de catalizador son eliminados, la solución caliente es flasheada a 95 psia en un tanque flash de alta presión. En esta etapa virtualmente todo el etileno y comonomero residuales en la solución, junto con un 90% del solvente son vaporizados y separados de la solución de polímero.

La solución concentrada que contiene 85% de polímero es

posteriormente flasheada a 30 psia en otro tanque flash para recuperar el solvente y monómero restantes, y el polímero fundido fluye por gravedad a la tolva de un extrusor.

El fundido proveniente del tanque flash de baja presión contiene aproximadamente 2% de solvente residual, el cual sería inaceptable en el producto final.

La mayoría de este es eliminado por una pequeña purga con vapor sobre la superficie del fundido en la tolva del extrusor. El contenido de solvente residual es reducido a aproximadamente 500 ppm por agotamiento con vapor de los pelets de PELBD en los agotadores de pelets. Las corrientes de vapor vapor/solvente provenientes de la tolva del extrusor y los agotadores de pelets son condensados y el solvente es decantado de la fase acuosa y enviado al sistema de recuperación de solvente.

El gas flash proveniente del tanque flash de alta presión está a una temperatura y presión tales que puede ser usado como un medio de calentamiento en el proceso. Primero el gas es pasado por los rehervidores de algunas columnas y luego es usado para proveer la mayoría del calor requerido para el control de la temperatura de la alimentación del reactor. El calor de reacción es eliminado en un intercambiador de calor antes de que los vapores parcialmente condensados sean flasheados a 30 psia en un tanque. El líquido proveniente de este tanque es bombeado a una columna de separación donde el etileno y el comonómero son separados del solvente.

La corriente de solvente proveniente del fondo de la columna de separación contiene polímero de bajo peso molecular disuelto, y una porción relativamente pequeña de esta corriente es por lo tanto purificada en la columna de ciclohexano. La corriente de reciclaje de solvente con un contenido reducido de polímero de bajo peso molecular es después enfriada y regresada a la sección de tratamiento de la alimentación. La corriente de vapor proveniente del tanque de flash anterior es enfriada y comprimida a 365 psia por un compresor. El condensado colectado durante la compresión es regresado al tanque de flash. El comprimido contiene la mayor parte del etileno residual, junto con 1-buteno e impurezas de C_2 y C_4 inherentes que entraron al proceso

en las corriente de alimentación. El etileno es separado del l-buteno en una columna y es reciclado a la sección de alimentación. La corriente de fondos de l-buteno de la columna anterior es enfriada y también reciclada a un tanque igualador de comonomero.

Las corrientes pequeñas de purga son separadas de estas corrientes de reciclaje de monomero para prevenir el aumento de impurezas inherentes que entran con las alimentaciones de monomero. En este caso estas corrientes de purga junto con la corriente de polimero de bajo peso molecular proveniente de la columna de ciclohexano son usadas como combustible para el sistema de aceite caliente requerido para el tratamiento calorífico de la solución antes de la eliminación del catalizador.

El producto es terminado en la misma forma que el proceso anterior.

6.6 - ANALISIS TECNICO - ECONOMICO

En la tabla 6.10 se muestra un sumario de los aspectos técnicos de los procesos UCC, DOW, y DuPont para la producción de 100 mton/año, en condiciones de 1981, cabe hacer notar que los datos del proceso UCC son para dos líneas de reactores cada una de 50 mton/año.

La tabla 6.11 muestra un sumario de aspectos económicos para los mismos procesos para mediados de 1988.

Los datos económicos para el proceso UCC son para una planta de 160 mton/año (dos líneas de reactores de 80 mton cada una), y para los procesos Dow y DuPont las plantas cuentan con una sola línea de reactores de 100 mton/año.

Los productos obtenidos en los procesos UCC, Dow y DuPont tienen densidades de 0.918 , 0.920 y 0.922 g/cm³ respectivamente.

Los procesos no pueden ser comparados directamente a partir de estos datos, debido primeramente a que las capacidades no son las mismas para los tres casos, además de que los productos obtenidos no son equivalentes, ya que la calidad varía con el catalizador, las condiciones del proceso y el comonomero usado. Además los costos de producción son una función del precio del comonomero.

El proceso de solución a baja presión Dow, tiene relativamente bajos costos de inversión y operación pero alto costo neto de comonomero, resultado del mayor precio del 1-octeno comparado con el 1-buteno usado en los otros casos. La ventaja de usar octeno como comonomero en este proceso, es que se puede permitir que las impurezas no-reactivas C₈ contenidas en la alimentación se acumulen a niveles relativamente altos en las corrientes de reciclaje ya que tienen puntos de ebullición cercanos a los del solvente usado. No sería factible usar 1-buteno en este proceso sin un considerable aumento en la inversión para recuperación del monómero y purificación de la corriente de reciclaje.

El proceso de media presión DuPont tiene un alto nivel de

TABLA 6.10 SUMARIO DE ASPECTOS TECNICOS DE LOS PROCESOS PARA PELBD

PROCESO	LECHO FLUIDIZADO FASE GAS	SOLUCION	
		BAJA PRESION	MEDIA PRESION
TECNOLOGIA	UNION CARBIDE	DOW	DU FONT
DESCRIPCION DEL REACTOR	Sección de reacción 2.75m dia. * 15.24m altura; sección superior 4.57m dia. * 6m altura.	Autoclave agitada de 68.13m ³ con condensador de reflujo	Autoclave agitada enchaquetada seguida por un reactor trimmer más pequeño
CATALIZADOR	Fluor conteniendo cromo y titanio soportados en sílice gel.	Suspensión de DTiCl ₃ x1/3AlCl ₃ en solvente isopar; TiN ₂ :Al(n-ClO) ₃	Suspensión de TiCl ₄ + VOCl ₃ en ciclohexano; Al- isopenil
PRESION DEL REACTOR (PSIG)	300	380/275	1500
TEMPERATURA DEL REACTOR (°C)	88	145	185
PRODUCTIVIDAD DEL REACTOR (Kg/hrm ³)	84.7	175/21	1554/438
TIEMPO DE RESIDENCIA	3 hr	30min total	2.6min total
PRODUCCION DE POLIMERO (Kg/hr reactor)	6,370	11,919 primario 785 secundario	11,765 primario 989 trimmer
VOLUMEN DEL REACTOR (m ³)	75.33	105.9	9.8
CONVERSION DE ETILENO POR PASO (%)	2.8	94	95
No. DE REACTORES	2	2 en serie	2 en serie
PRODUCTIVIDAD DEL CATALIZADOR (Kg/Kg cat)	9,000	415	3,100
COMONOMERO	1-Buteno	1-octeno	1-buteno
SOLVENTE	Ninguno	Isopar E	ciclohexano

TABLA 6.11 SUMARIO DE ASPECTOS ECONOMICOS DE LOS PROCESOS UNIPOL DE UCC PARA PRODUCTO PELETIZADO Y GRANULAR, Y LOS PROCESOS DOW Y DU PONT

COSTOS DE MATERIAS PRIMAS Y SERVICIOS, CENTAVOS DE DOLAR/KG									
	COSTO UNITARIO	CONSUMO/TON				C/KG			
		UCC PELETIZADO	UCC GRANULAR	DOW	DU PONT	UCC PELETIZADO	UCC GRANULAR	DOW	DU PONT
MATERIAS PRIMAS									
Etileno	63.9 c/kg	0.9428ton	0.9428ton	0.9532ton	0.9513ton	60.27	60.27	60.94	60.82
1-buteno	57.3 c/kg	0.0896ton	0.0896ton	-	0.0727ton	5.14	5.14	-	4.17
1-octeno	83.8 c/kg	-	-	0.0728ton	-	-	-	6.11	-
Hidrogeno	6.02 \$/kg	0.0005ton	0.0005ton	0.0007ton	-	0.31	0.31	0.42	-
Solvente	-	-	-	0.0403ton	0.012ton	-	-	1.98	0.49
Otros quimicos	-	-	-	-	-	0.97	0.97	1.90	1.52
Costo total de materias primas						66.69	66.69	71.35	67.00
SERVICIOS									
Agua de enfriamiento	1.4 c/m ³	52 m ³	52 m ³	72 m ³	62 m ³	0.07	0.07	0.10	0.09
Vapor	9.15 \$/ton	-	- ton	0.46 ton	0.32 ton	-	-	0.42	0.29
Electricidad	3.4 c/kWh	381 kWh	161 kWh	143 kWh	161 kWh	1.30	0.55	0.49	0.55
Gas inerte	1.72 c/Nm ³	35 Nm ³	35 Nm ³	35 Nm ³	35 Nm ³	0.06	0.06	0.06	0.06
Gas natural	0.91 c/t-cal	-	-	178 T-cal	-42.8T-cal	-	-	0.17	-0.03
Total						1.43	0.68	1.24	0.96
INVERSION, MILLONES DE DOLARES									
		UCC PELETIZADO	UCC GRANULAR	DOW	DUPONT				
Límites de batería		31.6	24.3	21.3	27.2				
Equipo auxiliar		16.7	8.8	14.3	17.7				
Capital fijo total		48.3	33.1	35.6	44.9				
COSTOS DE PRODUCCION, CENTAVOS DE DOLAR/KG									
Materias primas		66.69	66.69	71.35	67.00				
Servicios		1.43	0.68	1.24	0.96				
Costos variables		68.12	67.37	72.59	67.96				
Otros costos ^a		15.55	13.47	18.62	20.47				
Costo de producción		83.67	80.84	91.21	88.43				

^a Costos de mantenimiento, mano de obra, laboratorio, impuestos, seguro, depreciación, gastos generales, administrativos y de ventas, etc., 10%.

recuperación de calor, y de esta manera un bajo requerimiento de servicios. Este proceso muestra ser competitivo con el proceso UCC cuando se requiere un producto peletizado. En general, el proceso UCC es más económico que el Du Pont para la producción de PELBD grado película, pero es muy competitivo con el UCC para la producción de PELBD grado moldeo por inyección.

En la figura 6.6 se muestran los costos de producción de los procesos UCC, DuPont y Dow a diferentes capacidades de producción.

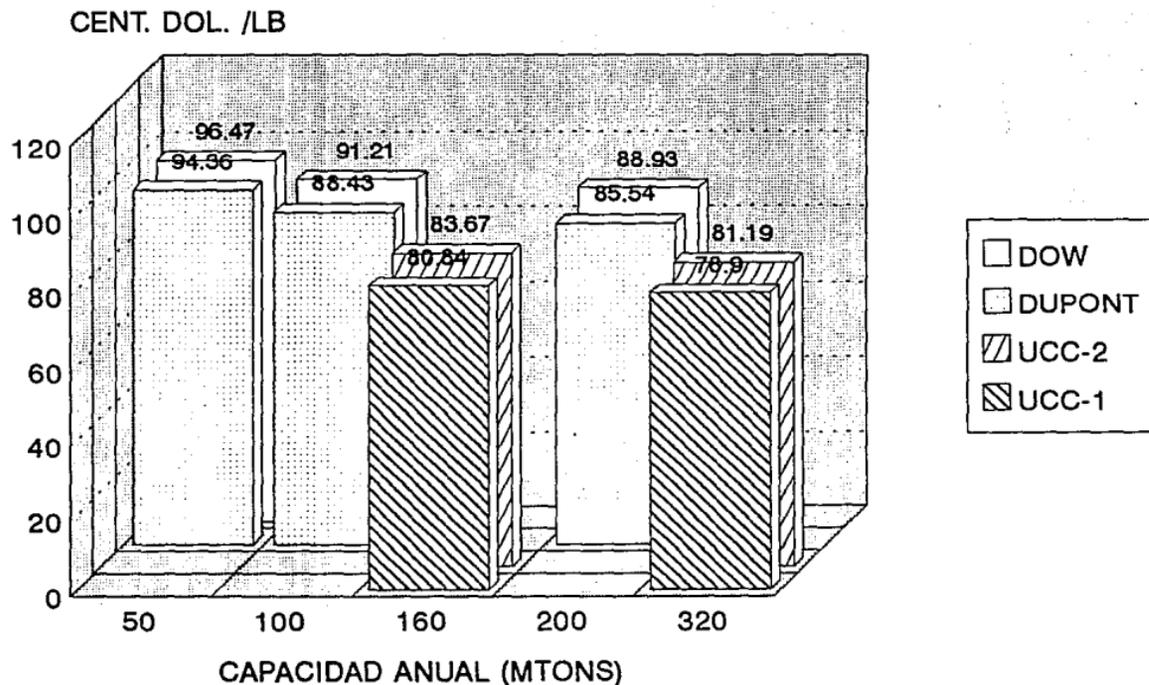


FIG. 6.6. COSTOS DE PRODUCCION DE PELBD POR LOS PROCESOS DOW, DUPONT, UCC-1 (GRANULAR) Y UCC-2 (PELET).

6.7 - DISCUSION

Desde la introducción del PELBD, se discutió mucho sobre que tan provechoso era, sobre sus ventajas y desventajas principalmente al ser comparado con el PEBD convencional, y además se crearon controversias acerca de los diferentes tipos de procesos usados, sobre todo al ser comparados nuevamente con los procesos de alta presión para producir PEBD convencional.

Después de 10 años el PELBD ha tenido indudablemente un gran impacto en el mercado del polietileno, sobre todo en el del polietileno de baja densidad.

El PELBD ha demostrado ser un producto con propiedades sobresalientes y esto ha sido reflejado en sus niveles de penetración en los mercados de PEBD, particularmente en el de película. La principal característica del PELBD son sus mayores resistencia y dureza comparadas con las del PEBD convencional, lo que hace posible reducir de manera importante el calibre de una película, dando como resultado, por un lado, un ahorro considerable en consumo del material, algunas veces hasta del 30%, o por el otro, la elaboración de una película más resistente si se consume la misma cantidad de material.

Posiblemente la desventaja principal la encuentran los procesadores al tener que modificar su equipo para procesar el PELBD, y al requerir mayor energía para procesar el PELBD debido a su mayor viscosidad, aunque cuando se usa menor cantidad de polímero este punto es compensado en cierta forma. Es decir, el PELBD elaborado a partir de diferentes procesos se tiene que manejar también de manera diferente. Esto es en parte debido a la diferente estructura molecular y a la diferente forma física (Dow-pelet, UCC-pelet y polvo, El Paso-esférica).

Para película extruída, se estima que los pelets de PELBD cuestan 6% más de procesar que las pelets de PEBD, mientras que el polvo de PELBD cuesta 10% más. Sin embargo cuando es posible un 15% de ahorro de material, los costos adicionales de procesamiento son más que compensados por los ahorros en material.

El polvo y los pelets de PELBD tienen una ventaja de 12% en costo sobre el PEBD convencional para muchas aplicaciones de película.

En un principio cuando las resinas en polvo producidas por UCC no contenían aditivos, se decía que esto podría dar como resultado problemas en el control de calidad, al tener que ser adicionados por los usuarios. Este punto ya ha sido resuelto y ahora las resinas en forma granular de UCC son previamente mezcladas con los aditivos necesarios.

Cuando el proceso en fase gas Unipol de UCC para la producción de PELBD se dió a conocer surgió una aguda competencia entre varias compañías, las cuales viendo el éxito del proceso en fase gas, trataron de licenciar también sus procesos para PELBD.

Al paso de los años el proceso Unipol no ha tenido rival como licenciador de tecnología, el proceso Unipol es por mucho el proceso más usado para la producción de PELBD. Las ventajas del proceso Unipol han sido reflejadas por su contundente licenciamiento en todo el mundo.

Entre las principales ventajas ofrecidas por el proceso Unipol, al ser comparado con los otros procesos para PELBD, están sus menores costos de inversión y producción (excepto en el caso de las readaptaciones de los procesos de alta presión donde evidentemente los costos de inversión son considerablemente menores). En general, los procesos de lecho fluidizado en fase gas también tienen mayor flexibilidad para producir cualquier tipo de PE, ya sea de alta o baja densidad con solo cambiar la composición de la fase gas, y además permiten el control de las propiedades principales del polímero como distribución del peso molecular, peso molecular, distribución y tamaño de partícula, con solo cambiar el tipo o la composición del catalizador usado, es decir son en mucho menor grado controladas por las condiciones de operación. En los procesos de alta presión las propiedades de la resina son manipuladas principalmente variando la tasa de polímero en el reactor y por el medio usado para iniciar la reacción. Así, ciertas propiedades del producto solo pueden lograrse a expensas de la eficiencia de producción.

El proceso en solución Dow tiene la desventaja de que solo puede usar 1-octeno comonomero el cual tiene un costo mayor que los comonomeros usados en los otros procesos, y lo cual lo hace un proceso con costos de producción elevados.

El proceso de media presión Du Pont tiene un alto nivel de recuperación de calor, y de esta manera un bajo requerimiento de servicios. Este proceso muestra ser competitivo con el proceso UCC cuando se requiere un producto peletizado.

También se crearon algunas controversias torno a las ventajas aclamadas del proceso de lecho fluidizado en fase gas al compararse con los ya tradicionales procesos convencionales de alta presión para PEBD.

La reacción inmediata de algunos licenciadores de la tecnología de alta presión, fué la renovación de sus procesos de tal manera que fueran más competitivos que los antiguos y que además producían productos mejorados que en teoría podían competir con el PELBD.

Debido a que desde hace tiempo se registraba sobrecapacidad, y a nivel global el PEBD convencional presentaba un crecimiento hasta cierto punto estancado, no se esperaba algún aumento considerable en la capacidad de PEBD convencional. Por consiguiente tampoco se esperaba que se instalara capacidad con los nuevos procesos, aún demostrando ser competitivos con los nuevos procesos para PELBD, y solo sí a partir de ellos se llegaran a elaborar productos con ventajas sobresalientes y capaces de competir con el PELBD, se podría esperar que la instalación de procesos de alta presión se haga notar en los próximos años.

Aunque sí bien es cierto que los procesos de baja presión dan una ventaja económica importante sobre los procesos de alta presión cuando se habla de plantas nuevas, esta ventaja se reduce de manera notable cuando se trata de plantas de alta presión totalmente amortizadas, ya que en este caso la clara ventaja en costos de inversión de los procesos de baja presión no causa el mismo impacto que al comparar plantas nuevas. La producción del PELBD puede resultar en algunos casos no tan ventajosa y en

otras hasta más cara que la del PEBD convencional, ya que el comonomero usado juega un papel muy importante. Mientras que los ahorros en energía son enormes, solo suman una pequeña parte de los costos totales de producción. Por otro lado los costos de alimentación de una planta de PELBD se pueden aproximar a un 85%, mostrando la importancia del precio del comonomero. Al parecer el producto basado en octeno es a veces mas caro de hacer que el PEBD convencional, mientras que el basado en buteno algunas veces puede resultar solo ligeramente más barato.

Una ventaja clave y evidente de los procesos de baja presión sobre los de alta presión, es la capacidad de producir no solo PEBD, sino también PEAD. En los próximos años está será la ventaja de mayor peso que portarán los procesos de baja presión.

A principios de los 80's se pensó que la opción que tomarían las compañías sería modificar las plantas existentes, para así producir PELBD ya que los costos de capital eran reducidos, el producto era generalmente competitivo, y el tiempo para ponerlo en el mercado se minimizaba.

Actualmente, después de diez años, los procesos readaptados para producir PELBD son solo una pequeña parte del total. Las estadísticas señalan que se instaló tal número de plantas con procesos en fase gas que en 1989 sumaron un 70% del total de la capacidad instalada mundial.

Al parecer esta tendencia seguirá en los próximos años . En Estados Unidos, por ejemplo, se esperaba que de 1988 a 1993 la capacidad instalada para los procesos en fase gas cambiara de 75% a 81%, los de solución de 22% a 18%, y los de suspensión de 3% a 1%.

CAPITULO VII
POLIPROPILENO

7.1 - DESCRIPCION

El polipropileno es un polímero termoplástico con baja gravedad específica y buena resistencia a los químicos y a la fatiga.

Debido al grupo metilo colgante en la cadena del polímero, la unidad de monómero en el polipropileno es asimétrica y puede asumir dos arreglos geométricos regulares:

PP isotáctico: todos los grupos metilo están repartidos en forma regular del mismo lado de la cadena macromolecular, lo que constituye una estructura cristalina.

PP sindiotáctico: los grupos metilo están dispuestos de un lado y del otro de la cadena (alternados). Este arreglo favorece la cristalinidad del polímero, a pesar de lo cual, el producto no posee ninguna propiedad explotable industrialmente.

PP atáctico: todas las demás formas donde este posicionamiento es más o menos casual o aleatorio son llamadas atácticas. A la inversa, una estructura no estereoregular conduce a un PP amorfo y muy pegajoso. No es posible ningún arreglo de la materia, sin embargo este producto posee algunas propiedades específicas explotables desde el punto de vista industrial.

En resumen, solo la forma isotáctica es de gran interés comercial; el polipropileno sindiotáctico es más difícil de preparar y permanece como una curiosidad de laboratorio y el polipropileno atáctico es demasiado suave y gomoso para ser de amplio uso comercial como un termoplástico, pero se usa en forma limitada en sistemas de techado, adhesivos, laminados de papel y otras aplicaciones de pequeño volumen.

Con respecto al PP isotáctico se debe destacar que la tasa de isotacticidad de los polipropilenos comerciales es siempre inferior a 100% porque las resinas jamás son perfectamente estereoregulares, por lo que de hecho subsisten zonas parcialmente amorfas. Durante la fase de enfriamiento que sigue a la polimerización, las macromoléculas de PP isotáctico se juntan para formar mallas cristalinas; estas se ordenan en "cristalitos" y

estos a su vez pueden dar nacimiento a "esferitas"

Las características principales del PP que han contribuido a su rápido crecimiento y aceptación son:

- Rigidez relativamente alta, baja gravedad específica, alta fuerza tensil (especialmente cuando es orientado), buena claridad, resistencia al rompimiento por esfuerzo, resistencia química y resistencia a la temperatura relativamente alta (punto de fluidez de 170°C).
- Sus propiedades de fuerza mecánica cuando relleno o reforzado son suficientemente buenas para competir con plásticos de Ingeniería más costosos en muchas aplicaciones.
- Puede ser fácilmente coloreado y tiene buena resistencia a la fatiga (buenas características para moldeo por inyección).
- Puede ser estirado y orientado lo que es la base para la producción de fibras y película orientada de PP.

Propiedades favorables para el procesamiento del filamento son: más baja densidad, alta elasticidad y alta resistencia a la abrasión y resistencia a químicos.

Las películas tienen poca permeabilidad al agua o humedad, no son afectadas por bacteria o fungi y tienen buena resistencia eléctrica.

Una desventaja importante del PP es su comparativamente baja fuerza de impacto a bajas temperaturas. Para mejorar esta propiedad se introdujeron mezclas con PEAD y/o elastómeros y copolímeros etileno-propileno conteniendo de 3 a 20% de etileno. La ganancia en fuerza de impacto es acompañada por algo de pérdida en rigidez y transparencia.

Generalmente el término PP incluye a los copolímeros casuales (random) y de bloque o impacto, además de las mezclas, por que siempre se consideran tres tipos de polipropilenos isotácticos:

- *Homopolímeros*: resinas obtenidas por polimerización de propileno que son preferidas principalmente por su rigidez.

- *Copolímeros casuales de Impacto Intermedio*: se obtienen generalmente por copolimerización de propileno y etileno; el arreglo de las cadenas moleculares obedece a la ley del azar, resultando para el material en una mayor flexibilidad, una mejor transparencia y una temperatura de fluidez menos elevada, con lo que son útiles cuando se desea buena sellabilidad por calor.

Los copolímeros casuales se producen añadiendo de 2 a 5% de etileno dentro del reactor de polimerización.

- *Copolímeros en secuencia o de bloque de alto impacto*: se obtienen mediante polimerización en etapas de bloques macromoleculares de naturaleza o de estructura diferentes. Son menos rígidos y menos transparentes que los homopolímeros pero ofrecen a cambio desempeño para choque netamente superior, con lo que puede lograrse el equilibrio óptimo en rigidez y propiedades de impacto.

También se producen terpolímeros casuales hechos con penteno.

Otra desventaja fundamental del PP es su rango de fusión muy estrecho y su baja fuerza de masa fundida con tendencia a combarse en el estado caliente; esta desventaja limitó el desarrollo del mercado del PP en aplicaciones de moldeo por soplado y termoformado durante varios años.

Una tercera desventaja fundamental del PP es su inherentemente baja resistencia a la oxidación; comparado con el polietileno, el PP isotáctico es más vulnerable a la degradación oxidativa ocasionada por el calor y la luz. El PP no estabilizado debe ser manejado bajo una cubierta de gas inerte para prevenir degradabilidad; es por ello que todos los grados comerciales de PP contienen antioxidantes.

Los grados para aplicaciones a la intemperie contienen además estabilizadores ultravioleta diseñados para proteger el material durante el procesamiento y para dar desempeño de uso final satisfactorio. Ciertos grados contienen retardantes de flama; agentes antiestáticos se usan comunmente en materiales de empaquetado para disipar carga estática; agentes nucleantes (con

los que la resina cristaliza más rápido) para aplicaciones que requieren claridad mejorada o ciclos de moldeo más cortos. Otros aditivos se usan para resistencia al envejecimiento por calor a largo plazo mejorada; aditivos para prevenir degradación por radiación; agentes deslizantes y antibloque en fórmulas de película para disminuir el coeficiente de fricción y prevenir que la película se pegue en sí misma; algunos cumplen requerimientos para empaquetado de alimentos, mientras otros son diseñados para aplicaciones médicas.

Las resinas de PP pueden ser compuestas con cargas o reforzadores como carbonato de calcio, talco, mica y fibra de vidrio para usos que requieren mayor rigidez, particularmente a temperaturas elevadas. Pueden ser mezclados con elastómeros o hules para formar aleaciones adecuadas para partes que requieren buena resistencia al impacto.

HOMOPOLIMEROS DE POLIPROPILENO

Con una gravedad específica de 0.90 a 0.91 el polipropileno es el más ligero de los principales plásticos. Por ser lineal y estereoregular el PP isotáctico es capaz de cristalizar cuando se enfría a partir de la masa fundida. El alto grado de cristalinidad es el que imparte las útiles características de buena resistencia al calor, a ácidos, álcalis y solventes, alta rigidez, buena fuerza tensil y dureza entre su temperatura de transición vítrea (cerca de -10°C) y su punto de fluidez cristalino (cerca de 170°C). Típicamente las muestras comerciales de PP son cristalinas en un 70% aproximadamente.

Su punto de fluidez fluctúa de 329 a 338°F ($165 - 170^{\circ}\text{C}$) y es utilizable hasta 248°F (120°C). La tasa de flujo de la masa fundida (MFR) puede ir de 1 hasta 100 g/10 minutos.

TABLA 7.1 PROPIEDADES TÍPICAS DEL HOMOPOLÍMERO DE PP	
PROPIEDAD	VALOR
DENSIDAD, G/CM ³	0.90 - 0.91
MODULO FLEXURAL, 10 ³ PSI	180 - 220
TEMPERATURA DE FLUIDEZ, °F	320 - 340
RESISTENCIA AL IMPACTO IZOD, FT-LB/IN	0.5 - 1.0
Fuente: Modern Plastics Encyclopedia - 1990	

En comparación con los polietilenos de alta y baja densidad, el polipropileno tiene densidad más baja, significativamente más altas temperaturas de fluidez y un módulo flexural más alto (mayor rigidez). La rigidez y facilidad de orientación hace a los homopolímeros de PP adecuados para numerosas aplicaciones de fibra y cinta estirada y su mayor resistencia al calor los hace útiles para aparatos y partes automotrices.

El peso molecular promedio del PP fluctúa de cerca de 200,000 a 600,000.

La distribución del peso molecular del polímero tiene un efecto significativo en su procesabilidad y propiedades de uso final; esto es porque el PP fundido es sensible al corte y por ello la viscosidad aparente decrece según se incrementa la presión aplicada. Una composición de PP que tiene una distribución de peso molecular amplia es más sensible al corte que una con distribución de peso molecular estrecha.

Bajo condiciones normales de procesamiento y uso final, el PP sufre escisión de cadena al azar lo que reduce el peso molecular e incrementa la rapidez de flujo. Las resinas de homopolímero se clasifican generalmente por su rapidez de flujo que depende tanto del peso molecular como de la distribución del mismo, como por su uso final. Mientras algunas aplicaciones especializadas requieren tasas de flujo hasta de 400 dg/min., los homopolímeros comerciales típicos caen dentro del rango de 0.5 a 50 dg/min.

PROCESAMIENTO

Las extremadamente buenas propiedades de flujo del PP se combinan con su disponibilidad en un amplio rango de tasas de flujo y otras características únicas del polímero para proveer excelentes características de procesamiento.

Tasas de flujo bajas cumplen las necesidades de procesamiento para aplicaciones de cortado en tiras extruido, filamento hecho de cinta y monofilamento; además de que imparten fuerza tensil y baja elongación al producto terminado. Para mejorar su baja fuerza transversa característica y tendencia a fracturarse, los productos película-a-fibra son orientados, como es con textiles de denier pesado, cuerda y cordel, que normalmente van a tasas de flujo en el rango de 7 a 20. Productos de cinta decorativa que contienen un agente soplante se extruyen a partir de PP que tiene una rapidez de flujo aproximadamente de 10 para llegar al equilibrio adecuado de fuerza de masa fundida y orientabilidad. La orientación moderada de tal polímero da un acabado de lustre con suficiente fuerza transversa para retardar la separación.

La extrusión de géneros no-tejidos y productos multifilamento requiere un material de baja viscosidad de libre flujo, por lo que se usa PP de muy alta tasa de flujo en estas aplicaciones.

La película de PP puede orientarse biaxialmente y estabilizarse al calor para dar propiedades mecánicas/térmicas superiores.

La lámina extruida para termoformado requiere una fórmula de baja tasa de flujo para dar fuerza de masa fundida adecuada. Tasas de flujo más bajas también se desempeñan mejor cuando se extruyen contornos con PP. La extrusión de contornos usualmente se limita a secciones cruzadas más pequeñas que pueden ser sofocadas por agua para asegurar suficiente dureza.

Segundo solo a la extrusión en términos de volumen el proceso de moldeo por inyección se presta fácilmente a las características del PP; sus buenas propiedades se usan para producir muchos artículos diferentes que incorporan construido en gozne. Su buena facilidad de procesamiento y resistencia al rompimiento por

esfuerzo superior producen cierres moldeados excelentes.

COPOLIMEROS CASUALES DE PP

Son un grupo de termoplásticos basados en olefinas, que presentan baja gravedad específica, dureza y flexibilidad. Ofrecen la resistencia química y propiedades de barrera del homopolímero de PP además de claridad, resistencia al impacto y un punto de fluidez más bajo.

QUIMICA

Los copolímeros típicamente contienen 1.5 a 7.0% en peso de etileno como comonomero. Otros comonomeros como buteno o hexeno han sido producidos pero no están disponibles comercialmente.

La estructura polimérica es similar a la del homopolímero de PP isotáctico con la adición de inserciones al azar de grupos etileno; estas adiciones rompen la naturaleza altamente cristalina del PP isotáctico, lo que resulta en claridad y flexibilidad mejoradas y un punto de fluidez más bajo. Como el punto de fluidez se reduce incrementando el contenido de etileno, valores tan bajos como 152°F pueden obtenerse con un 7.0% de copolímero de etileno si la mayor parte del comonomero se inserta en unidades sencillas; las inserciones multiunitarias de etileno no contribuyen en forma significativa a la reducción del punto de fluidez.

La gravedad específica del copolímero casual es 0.89 a 0.90, haciéndolo ligeramente más liviano que el homopolímero.

PROPIEDADES

Dureza: los copolímeros casuales ofrecen buena fuerza de impacto en partes moldeadas por inyección con un punto Izod ranurado desde 1.4 hasta tanto como 12.0 ft-lb/in.

El impacto de dardo en la película puede ir de 100 a 270 g/mils. El impacto a baja temperatura se mejora enormemente sobre

el homopolímero.

Flexibilidad: las películas de copolímero casual dan un módulo secante de 1% de 50,000 a 90,000 psi y tienen un palmo relativamente suave. Las partes moldeadas presentan un módulo flexural de 70,000 a 180,000 psi.

Resistencia Química: sobresaliente a sustancias como ácidos, álcalis, alcoholes, hidrocarburos de bajo punto de ebullición e inorgánicos no-oxidantes.

Barrera: las propiedades de barrera a la humedad son excepcionales y la transmisión de oxígeno es también muy baja.

Térmicas: Las temperaturas de distorsión por calor a 66 psi fluctúan de 145 a 205°F. El punto de fluidez puede variar de 250 a 305°F.

Ópticas: la claridad es mejorada grandemente con respecto al homopolímero y puede mejorarse aún más mediante aditivos clarificantes. Las propiedades ópticas de la película son bastante buenas con una bruma menor de 2% y un brillo mayor de 85% a 45 grados.

PROCESAMIENTO

Los copolímeros casuales de PP se consumen principalmente en tres procesos claves: moldeo por soplado, película y moldeo por inyección. La extrusión de lámina, compuestos secundarios y las aplicaciones limitadas para fibras conforman el resto de los usos del material.

Las propiedades claves del copolímero casual para moldeo por soplado incluyen claridad y barrera de humedad para empaquetado médico y de alimentos, rigidez superior para aplicaciones de llenado en caliente y buenas características de impacto para productos refrigerados.

Las películas no-orientadas tienen una muy suave sensación y son fáciles de sellar por calor. Las películas orientadas dan elevada fuerza, claridad y brillo.

Otra área clave para estos copolímeros es en estructuras de

película orientada coextruida. Los copolímeros con alto contenido de etileno (3 a 7%) son por mucho las capas coextruidas de sello por calor más ampliamente usadas; su mayor ventaja sobre otras resinas de sellado por calor es su reciclabilidad sin pérdida de fuerza o claridad significativa.

Los principales usos para los copolímeros casuales en productos moldeados por inyección incluyen mercancías durables y empaquetado rígido y semirígido. La claridad, flexibilidad y fuerza de impacto a baja temperatura, los hacen populares en recipientes de alimento reutilizables.

COPOLIMEROS DE IMPACTO DE PP

El polipropileno tiene muchas propiedades útiles, no obstante, no es intrínsecamente duro, especialmente abajo de su temperatura de transición vítrea. Puede hacerse más resistente al impacto sin embargo, con la adición de elastómeros, usualmente hules etileno/propileno a niveles de 5-25%. Esta adición se hacía antiguamente mediante mezcla y recientemente se logra mediante la síntesis de la fracción elastomérica dentro del reactor de polimerización (in-situ).

Se piensa que partículas de hule amorfas distribuidas a través de la matriz homopolimérica semicristalina proveen puntos de concentración del esfuerzo en la interfase, lo que inicia deformación local en lugar de permitir la propagación de las rajaduras.

QUIMICA Y PROPIEDADES

El PP impacto tiene una densidad menor de 1 y es usualmente procesado a temperaturas moderadas, en el orden de 350 a 550°F.

Los copolímeros de PP impacto están disponibles en un amplio espectro de tasas de flujo de masa fundida, comunmente fluctuando de tasas menores de 1 hasta cerca de 30. Las resinas con las tasas de flujo más altas se hacen usualmente mediante rompimiento

por extrusión (visbreaking) de los materiales de inicio con MFR más bajas; esto es, se llevan a cabo reacciones adicionales en los materiales obtenidos a la salida del reactor, lo que aumenta el MWD, resultando en un producto con una MFR más alta.

El rompimiento por extrusión puede llevarse a cabo termicamente o catalíticamente en un extrusor; las cadenas de alto peso molecular se rompen en forma preferencial, resultando en un gran decremento en la viscosidad de la masa fundida con solo un efecto menor en las propiedades mecánicas del polímero.

Los copolímeros de PP Impacto rellenos pueden soportar temperaturas más altas sin deformarse. Los llenadores generalmente incluyen a la fibra de vidrio, mica, talco y carbonato de calcio.

Estos copolímeros tienen excelente resistencia de impacto Izod ranurada; las fuerzas de impacto Izod fluctúan de cerca de 1.5 a 15 ft-lb/in. Tienen también excelentes propiedades de impacto Gardner a bajas temperaturas; también las fuerzas de impacto Gardner a -40°C fluctúan de cerca de 15 a sobre 300 in-lb. Son además, altamente resistentes a químicos y rompimiento por esfuerzo ambiental.

La fracción de hule que da al PP su resistencia de impacto hace, sin embargo, decrecer rigidez y reduce la temperatura de distorsión por calor del PP impacto en relación al homopolímero.

PROCESAMIENTO

El PP impacto encuentra sus mayores usos en aplicaciones de moldeo por inyección y extrusión.

La principal aplicación del PP Impacto es moldeo por inyección, donde se producen artículos usados en aplicaciones automotrices, artículos del hogar, y aparatos. La resistencia al impacto, baja densidad, facilidad de coloración y procesabilidad del PP impacto lo hacen ideal para tales aplicaciones. El PP impacto tiene buenas propiedades de flujo en moldes de trayectoria de flujo larga, especialmente las variedades con mayores MFR, una

característica que lo hace especialmente útil en artículos grandes de moldeo por inyección.

Resinas con bajas tasas de flujo de masa fundida, típicamente menores de 2, pueden extruirse a tubería o película que ofrece buena resistencia a la perforación. Sin embargo, la extrusión de lámina es más común.

Láminas extruidas pueden ser termoformadas a partes grandes, gruesas o usarse en procesos de estampado en que partes pequeñas de forma dispereja son estampadas a partir de una lámina grande.

POLIPROPILENO ATACTICO (APP)

El polipropileno atáctico o amorfo se produce generalmente como un subproducto o coproducto durante la producción de PP isotáctico cristalino.

Las cantidades de APP producidas durante la fabricación de PP varían de 2% a 15%, con cantidades típicas en el rango de 3-6%.

Los cambios a gran escala en los catalizadores para la producción de PP a finales de los años 70's y los más recientes catalizadores de alto rendimiento y alta estereoespecificidad (HY/HS) han reducido el subproducto atáctico a 0.5 - 1.0% o menos, eliminando en muchos casos totalmente la necesidad de separación de atáctico y el mercadeo o desecho del mismo. En este tiempo, sin embargo, varias compañías han desarrollado mercados para el APP y el cambio en la tecnología de catalizador ha puesto a algunos pocos productores de PP que todavía mantienen líneas basadas en tecnologías más antiguas en la posición de capitalizar en su posibilidad para permanecer como abastecedores en el mercado de APP.

Una de las principales razones para continuar con interés en la producción de APP es el mercado de gran volumen que se ha desarrollado para uso de atáctico en mezclas de asfalto para techado de plegado sencillo. El siguiente mayor uso son los mercados de adhesivos y sellados en general, seguidos por laminación de papel (el primer mercado comercial significativo

para el atático en los años 60's) y aplicaciones para cable. Los usos de cable tienen buen potencial como es el caso de los cables de fibra óptica que comunmente usan grados especializados de APP.

7.2 - MERCADO DEL POLIPROPILENO

7.2.1 - MERCADO INTERNACIONAL

Las resinas de PP representan la categoría de crecimiento más rápido en la producción de resinas termoplásticas de alto consumo en el mundo y son sobrepasadas solo por los PEs y el PVC en volumen total de producción. En 1989, la producción global y la demanda de PP fueron estimadas por encima de 11 MM ton.

Su elevado crecimiento se debe en parte al amplio espectro de usos finales del material; las principales aplicaciones, empaquetado y productos para el consumidor, cada una consume no más de 18% de la producción total; en contraste, 70% del PEBD va a película y 65% del PEAD a usos de empaquetado.

Pronósticos para los tres a cinco años venideros proyectan crecimientos en consumo de 7 a 10% por año, cerca del doble de la tasa de crecimiento de la siguiente resina de alto consumo más rápida en crecimiento, el PE. Los grupos más fuertes serán los grados de copolímero al azar e impacto, especialmente los de alto desempeño.

A pesar de lo anterior, el consumo de PP está aflojando el paso, mientras que la inversión para aumento de capacidad no ha disminuido, llevando esto a más bajas tasas de operación de planta habiéndose ya de problemas de sobrecapacidad. De hecho, solamente en los próximos dos años (1991-92), más de 50 plantas de PP deberán ponerse en marcha en aproximadamente 20 países.

Con eso en mente, los productores y licenciadore de tecnología buscan maximizar los productos nicho, es decir, aquellos que tienen una demanda menos cíclica y menos sensibilidad a los cambios de precio vistos historicamente en químicos de alto consumo.

CAPACIDAD INSTALADA

La capacidad instalada mundial para la producción de PP hasta fines de 1989 fué de 13.25 MM ton/año. En los próximos 5 años se añadirán más de 6 MM ton. a la capacidad mundial total, alcanzando la cifra de cerca de 20.2 MM ton/año para 1994. La tabla 7.2 muestra la capacidad instalada mundial hasta fines de 1989 y la pronosticada para 1994.

REGION/PAIS	CAPACIDAD (MTON)		
	1989	TASA DE OPERACION (%)	1994
E.U.A.	3,832	84.3	5,048
MEXICO	---	--	180
EUROPA OCCIDENTAL	3,452	91.0	4,610
JAPON	1,693	97.4	1,817
OTROS	4,273	72.4	8,611
TOTAL	13,250	85.4	20,266

Fuente: World Petrochemicals Program 1990

Las tasas globales de operación para PP alcanzaron niveles de 86-87% en 1985 y 89-90%⁴⁶ en 1986 (basado en capacidad nominal no efectiva). La utilización de capacidad cayó de cerca de 100% a 85% y puede caer a 82% para 1990 y tan bajo como 75-80% para 1992-95.

La capacidad mundial se elevará por más de 6 MM ton/año; las expansiones a la capacidad son previstas según algunas plantas más viejas o aquellas que usan tecnología fuera de moda son reemplazadas. La nueva capacidad aumentará la producción total 60 a 70% por 1992 y llevará a sobrecapacidad hasta la mitad de los 90's.

46. Históricamente, se requieren adiciones a la capacidad una vez que la tasa de operación global de la industria asciende por encima de 85-90% de la capacidad nominal.

Debido a que 50% de la capacidad de PP existente en Europa a fines de 1987 tenía más de 10 años de antigüedad, los últimos años han sido de grandes expansiones en la capacidad; 270,000 ton fueron añadidas en 1987, 410,000 y 490,000 ton fueron puestas en marcha en 1988 y 1989 mientras que 360,000 ton para 1990. Con ello, al menos 1.5 MM ton/año de nueva capacidad se ha puesto en marcha en Europa.

Sin embargo, la capacidad en Europa Occidental está aumentando más rápidamente que la demanda y para fines de 1990 podría haber 4.2 MM ton de capacidad nominal (3.9 - 4.7 MM ton es el rango que da la industria), un crecimiento en capacidad de cerca de 1.2 MM ton por encima de la cifra de 1987 (3.2 MM ton). La capacidad de PP existente en Europa Occidental operó en ese año por arriba del 95% de la capacidad de diseño.

La capacidad de PP en Japón se elevó a 1,332,000 ton/año al final de 1987, mientras que la producción para ese año fué estimada en cerca de 1,380,000 ton. Las tasas de operación de las plantas de PP japonesas fueron de 100% en 1986 y más de 103% en 1987; sin embargo, el MITI⁴⁷ (Ministry of International Trade and Industrie) de Japón, prohibió técnicamente cualquier adición o expansión de capacidad de PP, hasta después de Junio de 1988 con el fin de evitar problemas de sobrecapacidad.

La capacidad en 1988 se elevó a solo 1,370,000 ton y la adición de capacidad a fines de los 80's fué de cerca de 385,000 ton/año.

PRODUCCION

La producción total de PP ascendió 9-10% en 1989, después de registrar incrementos anuales de 11.2% de 1983 a 1988.

Historicamente, *Estados Unidos* ha tenido un excedente en la producción de PP. En 1988 rebasó las 3 MM ton, de las cuales el 25% de la producción fué destinada a exportación. Debido a que los grandes países importadores iniciarán la fabricación de PP en

47. Habiendo sido incluidos en la reforma estructural de la industria de poliolefinas, los doce fabricantes de PP en Japón se han organizado desde 1983 bajo cuatro consorcios de mercadeo.

su país de origen (entre ellos México), Estados Unidos deberá buscar nuevos mercados para colocar su producto y desarrollar nuevas aplicaciones para la resina pues en cada país varía el segmento que demanda PP.

En 1985 aproximadamente 79-81% del total de la producción de resina de PP en E.U.A. fué para homopolímeros; cerca del 4-5% fué para copolímeros al azar hechos en el reactor y cerca de 15-16% fueron copolímeros de bloque e impacto. De los productos de bloque e impacto, cerca de 4/5 partes fueron productos de reactor y 1/5 parte fueron mezclas físicas y compuestos. Por 1990, la participación de homopolímero en la producción total debe declinar a 75-78%, con los al azar aumentando a 6-8% de la producción y los copolímeros de bloque incrementando a 16-17%.

Dentro de *Europa Occidental*, los países del Benelux han sido los más grandes productores de resinas de PP, mientras que la República Federal Alemana ha sido el mayor consumidor.

Un torrente de expansión de capacidad en Europa Occidental a finales de los 70's dejó capacidad poco utilizada durante el período recesionario 1980-82 y mientras la demanda para todos los productos comenzó a levantar, el PP estuvo en una posición particularmente favorable para crecer. Además, Europa Occidental ha tenido un excedente de propileno neto por gran número de años y el PP se ha ubicado para competir bastante favorablemente en precio con otros termoplásticos (más en nuevas aplicaciones que en las ya establecidas). Desde entonces, la producción, comercio y consumo de PP en Europa Occidental han ido alcanzando cifras record año con año, principalmente en los años 1982-86. Durante este período, la demanda creció a cerca de 9% por año, la producción en aproximadamente 8% y el comercio en aproximadamente 4.5% por año en promedio. La producción y demanda de PP en Europa Occidental ya excede aquella del PS y del PEAD.

El crecimiento en producción y demanda del PP se espera se modere notablemente durante los próximos años a niveles de cerca de 4% por año. Los factores más importantes que contribuirán a este mas lento crecimiento serán el mas apretado abastecimiento de propileno, así como los mercados más maduros de muchos productos.

La demanda se espera incremente a más de 3 MM ton por 1990 mientras que la producción aumente a aproximadamente 3.7 MM ton.

La producción y demanda en Japón para PP creció a una tasa promedio de cerca de 7-8% por año de 1975 a 1985. Las compañías japonesas han sido líderes mundiales en el desarrollo de usos automotrices para copolímeros de bloque de PP y el uso de película de PP en Japón excede aquel de Estados Unidos aproximadamente por 30-40%. Consecuentemente la producción y demanda japonesa para PP ha crecido rápidamente, particularmente desde 1982. Se espera que la demanda de PP en Japón aumente un 4% anual en los próximos años. La producción japonesa de PP está orientada a satisfacer la demanda doméstica.

La fig. 7.1 muestra la producción de PP para estas tres regiones.

Las otras regiones del mundo (Europa Occidental, países no pertenecientes a la Comunidad Económica, Europa Oriental y la República Popular de China) contabilizaron para cerca del 25% de la producción global y 32% de la demanda global para PP en 1989. A pesar de no producirse tan ampliamente alrededor del mundo como los PEs de baja-densidad, el PP es producido actualmente en más de veinte países fuera de Europa Occidental, Norteamérica y Japón, y esta tendencia seguirá paulatinamente con la instalación de nueva capacidad.

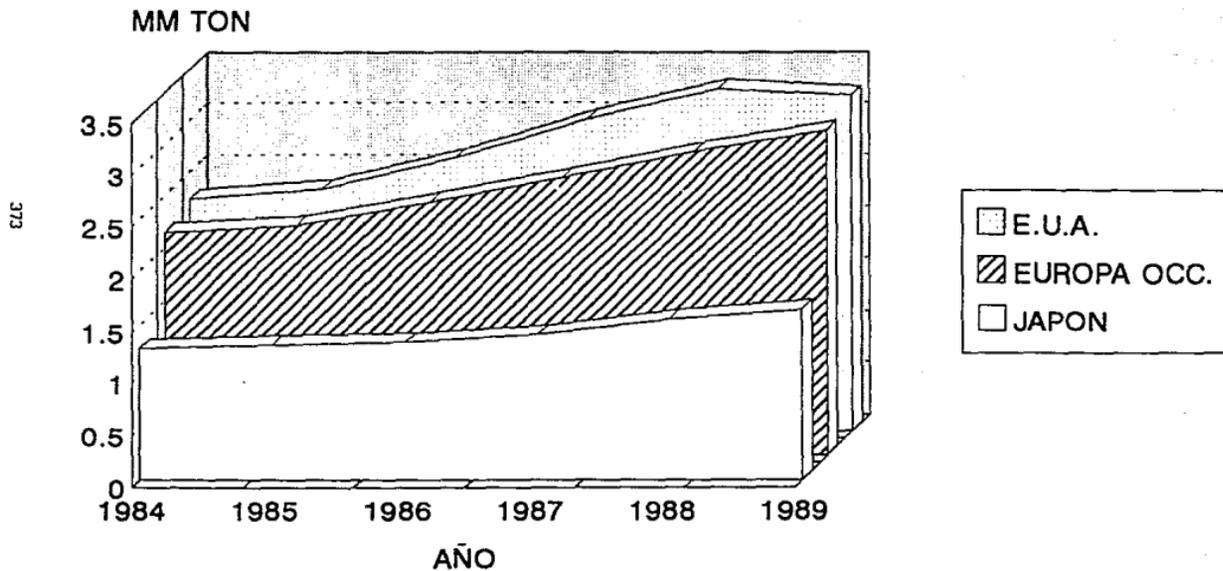
La producción de PP se ha incrementado en los últimos años especialmente en regiones como la República Popular de China, en Pakistán y la India. La mayor tendencia de crecimiento se dará en Latinoamérica con aumento en su capacidad de 339,000 ton en 1989 a 1,027,000 ton en 1994.

CONSUMO

El consumo mundial de PP aumentó 13 veces aproximadamente de 1965 a 1978, alcanzando cerca de 4 MM ton en 1978. El crecimiento en demanda promedió 7.3% desde 1979 hasta 1985; en 1986 la demanda se incrementó un 7% adicional. La demanda alcanzó un máximo en

PRODUCCION DE POLIPROPILENO

FIG. 7.1



1989 con alrededor de 11 MM ton/año.

De las tres principales áreas de consumo, el crecimiento ha sido más rápido en Europa Occidental, con un aumento de 9.3% respecto a la cifra de 1988; seguida por Japón (8.4% arriba respecto a 1988) y al último los Estados Unidos.

En *Estados Unidos* la demanda doméstica de PP creció a una tasa anual promedio de 11% entre 1971-1981 y a una tasa un poco por abajo de 8% hasta 1989.

El PP vió un crecimiento espectacular en 1986-87, con el consumo elevándose 10%. Las ventas de resina crecieron solo 4% en 1989, comparado con un aumento de 10% en 1988, pero el consumo de ese año (1989) se elevó cerca de 8%; el 4% extra del material (cerca de dos semanas de abastecimiento) provino de inventarios contruidos por los procesadores cuando los precios se elevaron rápidamente en 1987-88. La demanda de PP en los Estados Unidos alcanzará un crecimiento anual de alrededor de 5.5% para los próximos cinco años.

En *Europa Occidental* la ganancia en consumo se atribuye al uso creciente del PP en película de empaquetado y en aplicaciones selectas automotrices y de mobiliario.

En *Japón*, la tasa de crecimiento de la demanda doméstica se ha mantenido casi constante debido a la sustitución creciente en la industria automotriz del más caro ABS por el copolímero de PP; no obstante, esta tasa ha bajado un poco en los últimos años por el cambio de la fabricación de electrónicos y automóviles a otros países.

La demanda en la República Popular de China y el Sureste de Asia (incluyendo la República de Corea y Taiwán) se acerca rápidamente a aquella de Japón y debe sobrepasarla para 1990. La demanda en la República Popular de China y el Sureste de Asia debe exceder actualmente 1.8 MM ton.

La región del Sureste de Asia es un área de consumo

particularmente importante debido a la importancia de la película de PP en el empaquetado de mercancías textiles y de consumidor en general y el elevado uso de fibras de poliolefina en la producción de cordeles y bolsas de agricultura.

Los copolímeros al azar han mostrado y se dice mostrarán tasas de crecimiento anuales en exceso del 10%; mientras que para los copolímeros de impacto es difícil determinar la demanda anual.

En 1988, la demanda para todos los tipos de PP en los Estados Unidos fué de aproximadamente 2.72 MM ton. En los últimos cinco años la demanda para copolímeros de PP impacto ha estado creciendo a una tasa de cerca de 15%/año; en 1989 la demanda fué cerca de 300,000 ton. En términos generales, aproximadamente 20% del PP se vende como copolímero.

En la tabla 7.3 se muestra el consumo mundial de PP por regiones en 1989, mientras que la figura 7.2 muestra el consumo de PP para Estados Unidos, Europa Occidental y Japón durante el período 1984-1989.

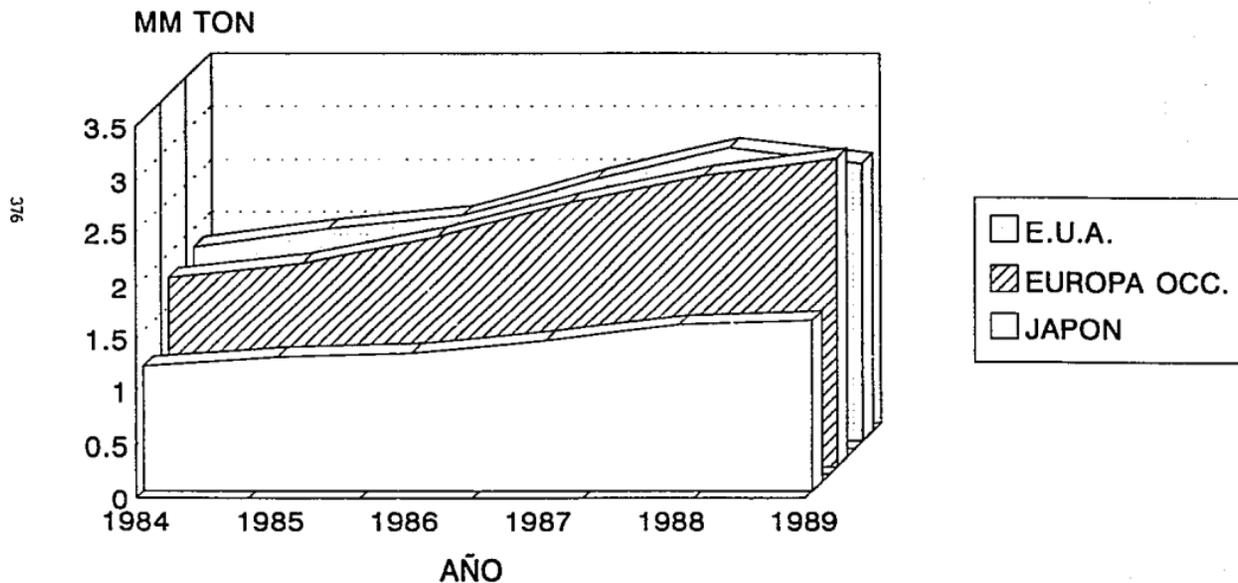
REGION/PAIS	1989 (MTON)	PARTICIPAC. (%)	1994 (MTON)	CRECIM. (%)
E. U. A.	2,625	23.8	3,465	5.7
MEXICO	120	1.1	200	10.8
EUROPA OCCIDENTAL	2,907	26.3	3,720.5	5.1
JAPON	1,604	14.5	1,966	4.2
OTROS	3,782	34.3	5,310	7.0
TOTAL	11,038	100.0	14,661.5	5.8

Fuente: World Petrochemicals Program 1990

El consumo de PP por uso final se muestra en la tabla 7.4. El PP encuentra su mayor uso en productos moldeados por inyección, pero es también utilizado extensamente en aplicaciones de fibra y película. En todas las regiones del mundo los patrones de uso final de PP muestran uso predominantemente en aplicaciones de

CONSUMO DE POLIPROPILENO

FIG. 7.2



moldeo por inyección, sin embargo las proporciones en otros mercados varía considerablemente de región a región.

USO FINAL	CONSUMO (%)			
	MUNDIAL	E.U.A.	EUROPA OCC.	JAPON
Moldeo por inyección	34.7	29.1	44.0	58.0
Fibras	23.2	30.9	27.4	7.9
Película	16.8	13.0	15.8	25.3
Moldeo por soplado	2.8	2.3	1.2	2.1
Otros	14.2	24.7	11.6	6.7
No identificado	8.3	---	---	---
TOTAL	100.0	100.0	100.0	100.0

Fuente: World Petrochemicals Program 1990

En el *moldeo por inyección* los usos para transportación constituyen el más grande mercado sencillo de uso final del PP. Su muy baja densidad, combinada con sus buenas propiedades mecánicas (especialmente relleno o compuesto) y buenas características para la inyección lo hacen muy adecuado para el mercado automotriz de gran costo y volumen.

Sobre 95% de los artículos automotrices de PP son moldeados por inyección; una cantidad considerable de resina es para artículos vendidos en el mercado de refacciones, especialmente acumuladores; mientras que los paneles internos y componentes para sistemas de aire acondicionado consumen la mayor parte del PP usado en equipo automotriz original. Los copolímeros de impacto y las mezclas constituyen una porción principal del PP moldeado para usos de transportación.

Muchos otros tipos de productos son moldeados por inyección a partir de PP, incluyendo tapas y cierres de recipientes, partes de aparatos (lavadoras, lavatrastes, televisores, etc.), jeringas desechables y otros productos médicos (grados esterilizados por

radiación) y una amplia variedad de productos para el hogar y misceláneos⁴⁸ (utensilios de cocina, canastos, amueblado interior y exterior, componentes de equipo de jardinería, juguetes, etc.).

Otro tipo de moldeo por inyección incluye artículos relacionados a empaquetado y servicio de comida (vasos), accesorios metálicos y construcción (conexiones de tubería), asientos (estadios, restaurantes) y aplicaciones en fotografía, artes gráficas, etc.

En el área de *fibras y filamento*, el PP fué usado originalmente como un sustituto para fibras de cordel y encordado tales como el yute y cáñamo ofreciendo períodos de vida de producto incrementados en gran forma.

Los géneros tejidos (y entretejidos) reemplazaron a las fibras naturales en bajoalfombrado primario y en los últimos años se han movido agresivamente hacia el mercado de bajoalfombrado secundario, especialmente en los Estados Unidos. Otros usos importantes de los géneros tejidos de PP incluyen bolsas tejidas, covertores de paca y tejidos de ingeniería civil (geotextiles).

Las fibras de PP también juegan un papel importante en el mercado de no-tejidos⁴⁹, un área que ha experimentado crecimiento rápido en todas las regiones del mundo en los últimos tres o cuatro años. El crecimiento de los no-tejidos en Estados Unidos ha sido especialmente rápido en el mercado de pañales desechables, donde fibras basadas en PP son ampliamente usadas en material de recubrimiento no-tejido.

Virtualmente todo el PP usado en el mercado de fibra es producto de homopolímero.

Las *películas* de PP otorgan excelente claridad óptica y baja transmisión de humedad de vapor. La mayor parte de la película de PP es orientada, lo cual aumenta en forma substancial su fuerza,

48. El uso creciente en estos diversos mercados depende en gran medida de la ventaja en precio que ofrece al moldeador sobre otras resinas, especialmente PS y ABS. El PEAD y más recientemente el PELBD también compiten fuertemente en precio con el PP.

49. Las telas de PP no-tejidas son producidas por hilado o unión térmica o química de construcciones de hebra extendida con alre. También se han introducido técnicas de soplado de masa fundida.

mejorando también las propiedades ópticas y de barrera. Otras variaciones incluyen películas revestidas, opacas⁵⁰ y metalizadas, lo que mejora aún más el procesamiento, la barrera y propiedades costo/desempeño de la película en usos finales específicos.

Originalmente comercializadas como un reemplazo del celofán, las películas de PP orientadas (OPP) y no orientadas (NOPP) ahora compiten en forma efectiva con muchos otros productos de papel y plástico (PVC, PET) en una gran variedad de mercados de película.

Las principales aplicaciones de OPP incluyen empaquetado de productos de tabaco (aplicación casi universal para OPP), envoltura de golosinas (snacks), mercancías cocidas, queso, café y té.

Aproximadamente 3/4 partes de la película NOPP se usa para empaquetado y el resto se usa principalmente en cintas y pañales desechables; las cintas de cartón se están convirtiendo rápidamente de cintas humedecibles apoyadas en papel a cintas sensitivas a presión apoyadas en PP. Mercados más pequeños para películas de PP incluyen áreas de producto tan diversas como la sobreenvoltura de película contraible, películas de capacitor y otras películas de la industria electrónica, aplicaciones de fotografía y artes gráficas, sobreenvoltura de mercancías suaves, lenguetas y cierres de pañal desechable.

Los copolímeros al azar se usan en películas contraibles y en aplicaciones que requieren o justifican el uso de temperaturas más bajas para sello por calor en productos de empaquetado. El uso de los copolímeros al azar e impacto es limitado.

Durante muchos años las características de flujo de la masa fundida del PP⁵¹ y la adecuabilidad del PEAD en aplicaciones de *moldeo por soplado* limitaron el desarrollo de esta porción del mercado para el PP. Inicialmente se desarrollaron varios procesos especiales para capitalizar en la alta claridad que podía obtenerse mediante moldeo por soplado y orientación del PP. Más recientemente, modificaciones y cambios de resina en las secciones

50. Rellenadas con CaCO_3 .

51. Por su rango de fusión tan estrecho y tendencia a doblarse en el estado caliente, el PP no podía ser procesado fácilmente en equipo convencional de moldeo por soplado ni termoformado a partir de lámina usando los métodos establecidos.

de alimentación de resina de equipo convencional de moldeo por soplado permite utilizar algunas de las máquinas tipo estándar para moldeo por soplado pudiendo moldear al PP por extrusión soplado o inyección soplado. Usos típicos para botellas y recipientes de PP moldeados por soplado incluyen recipientes médicos, recipientes de jugo, jarabe y especias, cosméticos y ciertos químicos caseros.

Los copolímeros al azar comprenden cerca del 85% de las resinas de PP usadas en moldeo por soplado, con los homopolímeros representando el resto. Cantidades pequeñas de etileno hacen que la resina se vuelva un poco más expansible, más clara, y más resistente a bajas temperaturas; además de reducir las temperaturas de formación.

La extrusión de lámina de PP ha sido relativamente poca debido a las propiedades de termoformado inherentemente difíciles de los homopolímeros. El proceso de formación por presión en fase sólida (SPPF) diseñado para salvar estas dificultades ya ha sido usado exitosamente en Europa por varios años y está siendo ahora también usado en los E.U.A. Recientes avances en modificación de polímero y tecnología de resina han mejorado también el desempeño del PP en equipo de termoformado estándar.

De esta forma, según mejoren las técnicas de termoformado para el PP, muchos recipientes para comida podrán producirse a partir de lámina de PP termoformada (todo PP o coextrusiones) en lugar de mediante moldeo por soplado.

En los últimos años se han desarrollado aplicaciones para PP termoformado en empaquetado, aparatos y la industria automotriz.

Entre los otros usos se encuentran aplicaciones para alambre y cableado, otras extrusiones, mezclado y compuestos, y espumas de PP.

En las aplicaciones de alambre y cableado, la película de PP resistente al alto calor (hasta 150°C), cortada en tiras y orientada, se usa como una cubierta central para cables de comunicación donde desplaza a la película poliéster.

En otras extrusiones, el principal uso del PP es para popotes y

el resto es para tubería de varios tipos, por ejemplo, para equipo industrial y artefactos científicos y médicos.

Todos los otros usos incluyen: mezclado y compuestos, especialmente mezclado con elastómeros etileno-propileno para elastómeros termoplásticos de olefinas (TPO); compuestos en la preparación de concentrados de color; resina para hacer pulpa sintética (la mayor parte se hace con polietileno), y productos de microfibra. Por último, las espumas de PP son usadas para amortiguamiento protectorio de partes electrónicas y para transportar bebidas y alimentos calientes.

7.2 - MERCADO NACIONAL

A nivel nacional el PP ocupa el cuarto lugar de acuerdo a su consumo entre todas las resinas, reportándose en 1989 una participación del 8.7% dentro del mercado de resinas sintéticas. Por otro lado, el PP ocupa el primer lugar en importaciones ya que no se produce a nivel nacional representando el 43%⁵² del total de resinas sintéticas y superando los volúmenes de importación del PE y del PVC, de los cuales si hay fabricación nacional.

Como el PP no se produce en México, ha sido necesario importarlo para satisfacer la demanda nacional. Esta en 1989 fue de aproximadamente 120,000 ton. Existen dos proyectos inmediatos para su producción, uno de la iniciativa privada y uno de PEMEX; en conjunto totalizan 200,000 ton/año.

CAPACIDAD INSTALADA

Considerando los nuevos proyectos que entrarán en operación, se espera para mediados de la década de los 90's, contar con una capacidad instalada de PP cercana a 450,000 ton/año. Los proyectos son los siguientes:

Empresa:	Localización:	Capacidad (Mton)
PEMEX	Morelos, Ver.	100
INDELPRO	Altamira, Tamps.	100
POLICEMEX	Coatzacoalcos, Ver.	150
GRUPO PRIMEX	Altamira, Tamps.	90

Fuente: Comisión Petroquímica Mexicana.

El complejo Morelos de PEMEX presentaba ya para 1989 un avance de 70% en su construcción. Tendrá una capacidad instalada de aproximadamente 100,000 toneladas anuales para la producción de PP. Para finales de 1990 se espera que INDELPRO arranque la

52. Fuente: Secofi. Según la ANIQ: 48%

primera planta de PP en México.

PEMEX en Morelos fabricará PP a partir de propileno cautivo, utilizando la tecnología de Mitsui Petrochemical (Japón).

INDELPRO en Altamira fabricará PP usando la tecnología Spheripol de Hlmont. Hlmont (empresa líder mundial) realizó una coinversión (30%) con el Grupo Industrial Alfa (40%) y Petrocel (30%). Con esto se espera propiciar que el mercado de PP en México aumente en un 10% anual, satisfaciendo una demanda de aproximadamente 120,000 ton/año. Indelpro ha entrado a un acuerdo de exportación con Hlmont para la producción de PP en exceso de la demanda doméstica.

PRODUCCION

A la fecha México no produce PP en forma doméstica e importa todos sus requerimientos.

CONSUMO

Los consumidores nacionales dependen en su totalidad de importaciones. Los tres mayores consumidores emplean el PP en diversas aplicaciones como película para empaque (CYDSA), filamento (Polifil) y rafia o fibra (Rafytek). Los principales consumidores, por otro lado, han desarrollado productos con los cuales han podido incursionar en segmentos importantes de productos terminados. Tal es el caso de CELANESE MEXICANA y CYDSA que históricamente han podido introducir una película de PP biorientada en mercados de exportación para uso en aplicaciones de envases para alimentos aún careciendo de la materia prima.

En la tabla 7.5 se muestra el consumo por uso final en 1989 en México.

Los sectores en los cuales se utiliza el PP son muy diversos; en la industria automotriz, electrónica, textil, de empaque y embalaje, de la construcción y mueblera. Entre las aplicaciones más importantes tenemos: piezas para automóviles, accesorios para aspiradoras, envases de detergentes, cámaras y proyectores, mangos de utensilios, máquinas de oficina, estuches de radio y

televisión, cajas de baterías, tacones para zapatos, etc. También el PP fundido puede hilarse con fibras cuya resistencia a la tracción y elongación son equivalentes al nylon.

El segmento de rafia aparece como el más importante en el mercado nacional, principalmente por el gran volumen que se demanda en costales para comercializar productos de consumo masivo de azúcar y harina. No obstante, este producto puede introducirse en mercados más sofisticados como son los geotextiles utilizados para la construcción de carreteras.

TABLA 7.5 CONSUMO DE PP EN MEXICO POR USO FINAL 1989

USO FINAL	VOLUMEN (M ton)	CONSUMO (%)
Moldeo por Inyección	65	54.2
Película	16	13.3
Fibras	13	10.8
Otros	26	21.7
TOTAL	120	100.0

Fuente: Chemical Economics Handbook

Entre las principales empresas distribuidoras del PP se encuentran:

- PEMEX
- BASF Mexicana, S.A. de C.V.
- Celanese Mexicana, S.A. de C.V.
- Franquímica (Rhone Poulenc).
- Polímeros del Fresno.
- Química Hércules, S.A. de C.V.
- Química Hoechst, S.A. de C.V.
- Shell México, S.A. de C.V.
- Phillips Química, S.A. de C.V.

En 1985 se presentó una enorme elevación de la demanda de PP que se atribuyó a dos factores: el incremento en la producción doméstica de partes de auto de PP, particularmente por Ford y General Motors; y alguna sustitución del PP por el PEAD en moldeo

por inyección de uso general. A pesar de este incremento, la demanda de PP en México no había retornado todavía a su punto más alto previo en 1981 de 102,000 ton. Así por ejemplo, los datos para demanda en 1986 indicaron que esta fué 3-4% más baja que en 1985. La declinación en consumo se puede explicar por baja producción de autos y por ello partes de auto; por otro lado, si el PEAD recupera mercado con la construcción de una segunda planta, la demanda de PP podría declinar de 15,000 a 20,000 ton/año.

La demanda de PP en México continuará siendo abastecida a partir de importaciones al menos hasta los inicios de los años 90's; México está críticamente escaso de propileno y no puede sostener producción de PP doméstica hasta que puedan construirse tanto plantas de propileno como PP. La demanda global probablemente continuará incrementándose a una tasa de aproximadamente 6% por año, alcanzando un nivel de cerca de 200,000 ton por año en 1994.

IMPORTACIONES / EXPORTACIONES

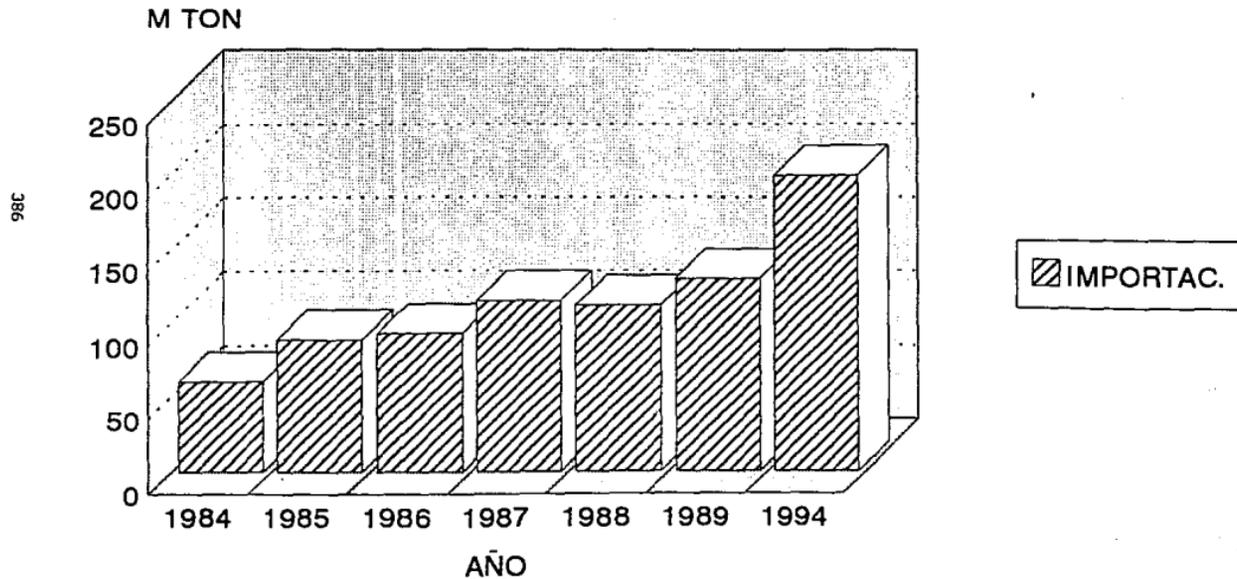
Casi la totalidad del PP proviene de Estados Unidos, el resto viene de países europeos, principalmente de Francia y España.

No existen datos históricos de exportaciones y solo se reporta un volumen mínimo para 1988 que fué de 912 ton. De acuerdo a la tendencia del primer semestre de 1989, las exportaciones aumentarían en un 20% en volumen para representar poco más de 1000 ton. Estas exportaciones resultan de una posible triangulación entre proveedores, pues como ya se ha mencionado, no existe producción nacional. Las estadísticas de exportación de PP en 1988 se destinaron principalmente a Estados Unidos, seguido por Corea del Sur.

La fig. 7.3 presenta la situación del PP en México.

PP EN MEXICO

FIG. 7.3



TECNOLOGIA PARA LA PRODUCCION DE POLIPROPILENO

El aumento en los costos de material de alimentación y energía, comenzando en 1974 con la formación de la OPEC (Organization of Petroleum Exporting Countries), forzó a los productores de polímero a revalorar su tecnología.

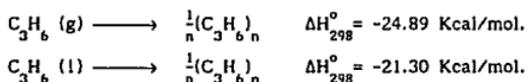
Desde la segunda mitad de los años 70's, las plantas de PP han aumentado significativamente en número, soportadas por demanda creciente, gracias al surgimiento de nuevos catalizadores y nuevos procesos de producción.

Los productores de PP estimulados por la continua necesidad de conservar la alimentación (propileno) y reducir el capital y los costos de operación de las plantas, han cambiado de las técnicas tradicionales de suspensión en diluyente a los más nuevos procesos en masa y en fase gas. Al mismo tiempo, han estado usando catalizadores con mayores actividades y selectividades para minimizar y en forma última eliminar las operaciones de proceso necesitadas para remover residuos de catalizador y polímero atáctico del producto de PP.

La producción basada en catalizadores tradicionales, implicaba la eliminación de residuos de catalizador (deashing) y separación del polipropileno isotáctico (producto deseado) del polipropileno atáctico (producto de bajo valor) después de la reacción de polimerización. La reacción de eliminación del catalizador envenenaba los monómeros que no reaccionaban y cualquier solvente utilizado, requiriendo por ello la purificación de estos antes de reciclarlos a la reacción. También se necesitaba una sección de tratamiento de efluente.

7.3 - QUIMICA DE POLIMERIZACION

La polimerización del propileno es una reacción exotérmica:



El calor liberado al polimerizar 1 mol de propileno gaseoso es cercanamente el mismo que aquel para polimerizar 1 mol de etileno gaseoso ($\Delta H_{298}^{\circ} = -25.88$ Kcal/mol). Tomando como base una libra, sin embargo, los calores de polimerización en fase gaseosa son aproximadamente 1,060 BTU/lb para propileno, comparado con 1,660 BTU/lb para etileno. Los calores liberados en polimerizaciones en fase líquida son de alguna forma menores, aproximadamente 900 BTU/lb para propileno y 1,600 BTU/lb para etileno.

Para polimerizar el propileno al polímero isotáctico cristalino se requiere el uso de un catalizador de tricloruro de Ti alquilado. El TiCl_3 se produce mediante la siguiente reacción:



El cloruro de Al está presente como una solución sólida en la matriz de TiCl_3 .

7.4 - CATALIZADORES

HISTORIA

El primer catalizador para la polimerización de las olefinas empleaba una mezcla de un solo metal de transición y de un alquilaluminio; fué descubierto a principios de los años 50's por Karl Ziegler.

El desarrollo del PP respecto a otras poliolefinas fué demorado por la falta de catalizadores para producir un polímero estereoregular. El punto de giro en la producción de PP fué el desarrollo de un catalizador estereoespecífico tipo Ziegler por Giulio Natta en 1954 para producir un polímero predominantemente isotáctico. Desde 1957 este notable descubrimiento ha permitido la producción industrial de PP isotáctico y cristalino.

Todos los primeros procesos de PP usaban los catalizadores estereoespecíficos originales ($TiCl_3$ - dietilmonocloruro de Al). Estos sistemas de catalizador aún en su más alta actividad y/o estereoespecificidad no llevaban por sí solos a una simplificación substancial del proceso. Para 1971, la compañía Solvay descubrió el catalizador " $TiCl_3$ Solvay" que se dice fué el primer catalizador superactivo para PP en el mercado; Solvay desarrolló el catalizador de alta actividad haciendo que un soporte de $MgCl(OH)$ portara el compuesto de Ti. Además de Solvay, varias compañías lograron avances importantes en el desarrollo de nuevos sistemas de catalizadores superactivos y altamente selectivos.

En 1975, Montedison (Himont) y Mitsui Petrochemicals Ind. desarrollaron conjuntamente una nueva clase de catalizadores (de la familia alquil Al Ti). Estos catalizadores (Ti soportado - $MgCl_2$) presentan una combinación de alta estereo-especificidad (mayor que los catalizadores convencionales) con un rendimiento de polimerización extremadamente alto (altamente activos).

A fines de los 70's, las compañías Shell desarrollaron un catalizador de alta actividad para usarse en propileno líquido. El catalizador SHAC (catalizador de super alta actividad) se ha usado en un proceso en fase líquida desde 1981. Este catalizador

de la nueva generación con alta selectividad y alta productividad fué adaptado para usarse en el reactor en fase gas de lecho fluidizado de Union Carbide.

Los nuevos catalizadores son tan selectivos que eliminan casi por completo los residuos catalíticos remanentes en el polímero, pudiéndose eliminar el paso de remoción de catalizador del proceso; en algunos casos los catalizadores también dan polímeros con un índice isotáctico tan alto que las operaciones de remoción y recuperación de atáctico pueden también eliminarse. Los catalizadores son típicamente designados catalizadores para alto rendimiento/alta selectividad (HY/HS).⁵³

CLASIFICACION

Se distinguen dos grandes familias de catalizadores para la fabricación de PPs isotácticos: los catalizadores en masa y los catalizadores soportados.

Los *catalizadores en masa* (de la primera generación) se caracterizan por:

- Rendimiento insuficiente por lo que se necesita purificar el polímero de residuos de catalizador.
- Débil estereoespecificidad del polímero por lo que se debe eliminar el APP.
- Presentación en polvo con muy amplia repartición granulométrica.

Los *catalizadores soportados* (de la segunda generación) se caracterizan por:

- Actividad específica de Ti muy elevada.
- Muy buena estereoespecificidad.

El trabajo consistió en soportar el $TiCl_3$ activo sobre un soporte mineral, el más común de $MgCl$.

Sistemas de catalizador Ti soportado - $MgCl_2$: el catalizador de la tercera generación no solo es altamente activo y

53. En los Estados Unidos, en 1984, 74% de la capacidad operaba con catalizadores convencionales, mientras que para 1988 la cifra era solo de 26%.

estereoespecífico como los de la segunda generación, sino también produce partículas de PP granular. Con el nuevo catalizador, el tamaño de las partículas del polímero puede ser controlado libremente; con esto, pone en uso práctico el proceso de producción de PP de la tercera generación basado en la económica polimerización en fase gas, usando un catalizador de morfología controlada.

En el presente, el desempeño del catalizador se mejora añadiendo terceros componentes en la síntesis del catalizador y/o polimerización. Agregando varias modificaciones es posible controlar el PM, la DPM, estereoespecificidad⁵⁴ y la capacidad de formar copolímeros.

COMPOSICION

La mayoría de los procesos de PP utilizaban un catalizador tipo Ziegler - $TiCl_3$ o $TiCl_4$ y AlR_3 en solución. El catalizador descubierto por Natta es una variedad alotrópica de $TiCl_3$ (bajo forma violeta).

Actualmente, los sistemas de catalizadores heterogéneos tipo Ziegler-Natta varían para cada tipo de reactor, pero se basan en complejos $Ti/Mg/Cl$ /donador de electrones de éster aromático (típicamente combinaciones de cloruros de Ti y Mg), junto con cocatalizadores trialkil Al y estereoreguladores orgánicos (modificadores de ésteres orgánicos). Así por ejemplo, la composición del catalizador de Himont/Mitsui resulta de la reacción de tres componentes principales:

- Ti soportado sobre haluro de Mg ,
- Un componente organometálico y
- Una base de Lewis (donador de electrones).

Esta descripción básica, sin embargo, también se ajusta a catalizadores de actividad ligeramente más baja.

54. Actualmente se habla de catalizadores de la cuarta generación, con una selectividad casi absoluta.

RENDIMIENTOS, SELECTIVIDAD Y MORFOLOGIA

Rendimiento: Aunque el catalizador básico para PP ha sido por más de veinte años $TiCl_4$, los productores han hecho modificaciones y mejoras que han incrementado la actividad del catalizador tanto como treinta veces. De la actividad de cerca de 1000 Kg de polímero por Kg de catalizador con los materiales básicos de la primera generación, los rendimientos fueron levantados a 5,000 - 10,000 Kg/Kg con formulaciones de la segunda generación y ahora ha tanto como 30,000 Kg de PP/Kg de catalizador usado con los más recientes catalizadores de Himont/Mitsui (los catalizadores SHAC están en el orden de 20,000). Debido a la gran actividad del catalizador Himont/Mitsui, el contenido de Ti en el polímero es menos de 1 ppm con lo que se elimina la necesidad de un paso de remoción de catalizador. En los catalizadores más viejos el Ti puede encontrarse a niveles hasta de 300 ppm en el material de polímero que viene del reactor.

Selectividad: Con los catalizadores Himont/Mitsui el índice de isotacticidad puede ser controlado en la polimerización mediante la relación organometálico-a-donador y menos significativamente por la temperatura. La capacidad del catalizador para producir polímeros altamente estereoregulares es independiente del medio de reacción; más bien la estereoregularidad se determina solamente por la selección de componentes de catalizador y cocatalizador.

El sistema de reacción puede ser controlado a alta actividad dentro de un muy amplio rango de índices de isotacticidad. Al igual que la actividad, el índice de isotacticidad es poco afectado por cambios en un amplio rango de tasas de fluidez (MFR), asumiendo la misma relación organometálico a donador. Es por ello que los subproductos nunca se acumulan y el monómero no reaccionado y/o solventes no necesitan purificación antes de reciclarlos directo a la polimerización.

Los más recientes catalizadores HY/HS pueden producir polímeros con índices isotácticos de hasta 99.5%.

Morfología de producto: La nueva generación de catalizadores

ha llevado a la producción de polímero de forma esférica con una distribución de tamaño de partícula muy estrecha, al llevarse a cabo el fenómeno de réplica.

Dependiendo del tipo de catalizador empleado se pueden obtener partículas de polímero en el rango de 300μ a 4mm .

La purificación de monómero es requerida por los usuarios de catalizador de PP de alta-actividad; casi toda la producción de PP requiere el uso de monómero de propileno grado polímero (99.5% de pureza). Sin embargo, con los nuevos catalizadores Himont/Mitsui la purificación de monómero no se necesita con la mayor parte de los monómeros disponibles comercialmente como el de grado químico (95% de pureza).

Para hacer grados específicos, los productores confeccionan propiedades de la resina como la DPM, el índice isotáctico y las concentraciones de monómero y hule. El PM de la resina se controla mediante la tasa de adición de hidrógeno (concentración) y la isotacticidad por el agente de control de estereoregularidad. Las resinas de PP comercial se caracterizan por su índice isotáctico o porcentaje insoluble en heptano en ebullición; los grados comerciales tienen típicamente un índice isotáctico de aproximadamente 94.5 - 97.5%.

7.5 - PROCESOS EXISTENTES Y COMERCIALES

CLASIFICACION DE LOS PROCESOS

Los procesos para la fabricación de PP se clasifican por el tipo de polimerización o por los pasos posteriores a la polimerización.

Los procesos son clasificados por el tipo de polimerización dentro de cinco grupos: masa, suspensión, solución, fase gas y un proceso híbrido masa y fase gas.

La clasificación de los procesos de fabricación en base a los pasos posteriores a la polimerización es la siguiente:

1) *Procedimientos de la primera generación:*

- Emplean catalizadores en masa de la primera generación.
- Tienen una etapa de neutralización del catalizador, depuración de residuos catalíticos o paso de remoción de ceniza y un paso de remoción del APP que se forma.

2) *Procedimientos de la segunda generación:*

- Por su elevado rendimiento los catalizadores soportados simplifican el procedimiento.
- No tienen el paso de eliminación de ceniza pero subsiste después de la polimerización la etapa de neutralización del catalizador.

3) *Procedimientos de la tercera generación:*

- Sin ambos pasos de remoción de ceniza y remoción de APP.
- Los reactores utilizados favorecen la optimización de los catalizadores soportados.
- El proceso en fase gas absoluto se considera el proceso sostén de la tercera generación.

Los principales procesos de la tercera generación son:

- a) Procesos en masa de Himont, El Paso y Solvay.
- b) Procesos en fase gas absoluta de BASF (ICI, Norchem), Amoco (Chisso) y Shell - UCC.

Existe además un proceso tipo híbrido (para copolímeros) combinación de polimerización en masa y fase gas por Mitsui Petrochemical e Hlmont. El proceso en masa es la etapa precedente y la segunda etapa requiere la alimentación de homopolímero de la columna flash hacia un reactor de copolimerización en fase gas de lecho fluidizado. El proceso fué comercializado en 1964 por Rexene (anteriormente Rexall).

En el presente hay tres tipos de procesos disponibles con sus diferentes tipos de reactor:

- 1) Suspensión en diluyente.
- 2) Masa (reactor en ebullición o tubular de circuito cerrado).
- 3) Fase gas (reactor de lecho fluidizado o mecánicamente agitado).

Las plantas basadas en las nuevas tecnologías del proceso de diluyente (reajuste), del proceso de masa líquida y del proceso en fase gas han reemplazado a las que usan métodos de suspensión convencional, de diluyente y de solvente. En las plantas de reciente construcción las tecnologías de punta son las basadas en rutas de masa líquida y de fase gas.

De esta forma por ejemplo, en 1977 el proceso en suspensión constituía más del 80% de toda la capacidad de Estados Unidos, comparado con poco más de 50% en 1984 y menos de 20% en 1989.

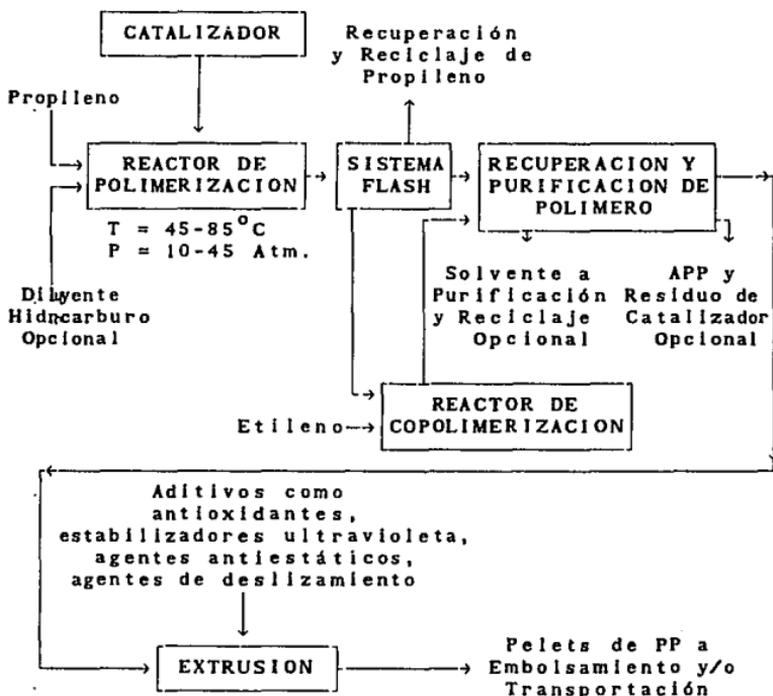
Se estima que cerca del 58% de la capacidad instalada mundial ha cambiado del procedimiento clásico de suspensión en hidrocarburos inertes a los nuevos procesos en masa o en fase gas (17% en 1985) y para 1991-92 más de cincuenta plantas de PP deberán ponerse en marcha en aproximadamente veinte países. Cerca de la mitad de la capacidad del 42% restante tendrá que ser cerrada corrigiendo el problema de sobrecapacidad a corto plazo.

Los procesos denominados de masa líquida (liquid-bulk) son en realidad una suspensión en propileno líquido por lo que a menudo se clasifican junto con los procesos de suspensión en diluyente como procesos de masa-suspensión (bulk-slurry). A continuación se presenta una descripción general de los procesos de masa líquida junto con las rutas más antiguas de suspensión en diluyente hidrocarburo líquido saturado.

7.5.1 - PROCESO DE MASA - SUSPENSION

Por definición, los procesos en suspensión implican polimerización a una temperatura por debajo del punto de fluidez del polímero en un líquido en el cual el polímero es esencialmente insoluble. El monómero se disuelve en el diluyente líquido⁵⁵ y el polímero se forma como partículas suspendidas en el líquido. Los principales pasos de este tipo de procesos se muestran en el siguiente diagrama esquemático:

PROCESOS DE MASA - SUSPENSION:



Fuente: Chemical Economics Handbook 1987 - SRI International.

55. Si el diluyente es propileno, el proceso se denomina de masa líquida; si es otro hidrocarburo se denomina suspensión en diluyente.

La polimerización se lleva a cabo en un diluyente hidrocarburo líquido contenido en un reactor de tanque agitado, de estanque de líquido (liquid pool), o tubular de circuito cerrado (loop). Los diluyentes usados son hexano, heptano o nonano para sistemas de tanque agitado de diluyente pesado o muy pesado; propileno o butano para sistemas de estanque de líquido y propileno para sistemas de reactor tubular de circuito cerrado de diluyente ligero.

Propileno, diluyente fresco y una suspensión de partículas de catalizador sólido se introducen en forma continua dentro del reactor. La temperatura de polimerización está cerca de 75°C (abajo del punto de fusión del polímero).

Las condiciones de operación para procesos de PP tienen típicamente temperaturas que fluctúan entre 45 y 85°C y presiones entre 10-45 atm. Especialmente para el PP, no como en el caso del PE, la temperatura máxima de operación permisible del catalizador es baja y el propileno se licúa fácilmente (cerca del punto de rocío). La temperatura de reacción es óptima en un rango de 55°-75°C; temperaturas de reacción mayores de 75°C no son prácticas porque el propileno se aproxima a su temperatura crítica de 91.8°C; la presión de reacción está cerca de la presión de vapor en el rango de temperaturas de reacción óptima.

Para los sistemas de propileno y diluyente ligero, la suspensión de polímero que deja el reactor es flasheada a presión reducida para recuperar el solvente y posteriormente la masa restante es purgada para vaporizar el monómero no reaccionado. El uso de propileno como diluyente en los procesos en masa simplifica la recuperación del polímero del diluyente volátil y los componentes del catalizador solubles en monómero se separan fácilmente debido a la considerable diferencia entre las densidades del polímero y la fase líquida. Sin embargo, especialmente en los procesos con al menos un reactor en fase gas (para copolímero), catalizador activo vestigios de monómero residen en el polímero que sale del tren de reacción, por lo que es necesario un tratamiento efectivo para completar la remoción de monómero y detener la actividad del catalizador. El mejor método

parece ser el tratamiento con vapor.

Si se usa un diluyente más pesado, el polímero sólido se recupera por centrifugación con la cual los componentes del catalizador solubles en la fase líquida (Al orgánico y donador) son removidos del polímero. En este punto dependiendo del sistema de catalizador usado, el polímero sólido puede contener residuos de catalizador y algo de material atáctico que pueden eliminarse con solventes en las secciones de lavado y remoción de atáctico.

El polvo de polímero purificado es entonces secado (para la remoción del solvente residual), mezclado con estabilizadores y otros aditivos y finalmente extruido y peletizado.

El diluyente de hidrocarburo y los solventes se purifican por destilación y son reciclados al proceso. Si se lleva a cabo un paso de remoción de polímero atáctico⁵⁶, este puede ser recuperado como un subproducto o en algunos casos donde la recuperación es menor, el producto atáctico es quemado con valor de combustible.

56. El PP isotáctico es insoluble en propileno líquido, mientras que el PP atáctico sí se disuelve en propileno líquido.

7.5.2 - TECNOLOGÍAS DEL PROCESO EN SUSPENSIÓN (DILUYENTE)

Este proceso fué basado en catalizadores tradicionales (bajo rendimiento y bajo índice de isotacticidad); explotaba las propiedades de disolución del diluyente para remover los residuos de catalizador y el producto de polímero amorfo.

En plantas convencionales de diluyente el homopolímero se forma al reaccionar propileno (altamente purificado), un solvente (diluyente) de hidrocarburo y un catalizador. La resina que se obtiene contiene cerca de 8% de polímero atáctico que es reducido a 3% o menos mediante solubilización en diluyente hexano o heptano y lavando en xileno. Los residuos de Ti del catalizador son removidos por lavado disolviéndolos en un alcohol de cadena corta (isopropanol) y lavando en agua. El solvente se recupera por centrifugación, filtración o por tratamiento de vapor de la resina con aire caliente.

Para los copolímeros al azar, en las plantas de diluyente se alimentan una suspensión de propileno y etileno, solvente y catalizador dentro de un reactor agitado a 60-70°C y alrededor de 10.2 Kg/cm². Los copolímeros de impacto requieren uno o más reactores secundarios.

Un proceso de suspensión en hidrocarburo típico incluye los siguientes pasos:

- Polimerización a condiciones suaves (65 a 80°C y 6-15 atm).
- Desgasificación (el monómero no reaccionado es flasheado hacia fuera y reciclado).
- Centrifugación (separación del polímero isotáctico sólido del solvente que contiene APP disuelto).
- Flasheo de la solución de APP (para separación y recuperación).
- Rectificación y Reciclaje del solvente a la polimerización.
- Secado y Peletizado.

En años recientes varias plantas de diluyente se han mantenido

en el negocio reajustando las unidades con nuevos catalizadores de alta actividad que además de simplificar el proceso (eliminando los pasos para remover catalizador y polímero amorfo) también incrementan la productividad. Estos catalizadores producen resina con 1% o menos de polímero atáctico y tienen rendimientos de 5 a 15 Kg de PP/g de catalizador (los convencionales producen menos de 5 Kg/g).

Los efectos del ajuste fino en los procesos se muestran claramente en la capacidad; además de los catalizadores nuevos y mejorados, también las operaciones de proceso mejoradas elevan los límites del proceso. No obstante, existen limitaciones en el volumen de suspensión y cantidad de transferencia de calor que un sistema puede manejar; se habla de 100,000 ton/año como un punto de corte para operación en suspensión de línea sencilla.

A pesar de las desventajas que presentan con respecto a los procesos en masa y fase gas, aún se construyen nuevas plantas basadas en el proceso de diluyente. Una razón para ello es que PP de alta pureza requerido para algunas aplicaciones⁵⁷, solo puede realizarse mediante el paso de lavado empleado en plantas de diluyente. De hecho se reporta que DSM BV está construyendo una planta que usa un proceso intermitente de diluyente licenciado por Mitsubishi Petrochemical Co.

7.5.3 - TECNOLOGIAS DEL PROCESO EN MASA

El diluyente se puede eliminar por completo conduciendo la reacción en propileno líquido (masa líquida). El proceso en masa incluye solamente los pasos de polimerización, desgasificación (separación de monómero), reciclaje y peletización.

Dos rutas han obtenido la mayor parte de los licenciamientos hasta ahora en polimerización en masa: el proceso *CSTR* de *El Paso Products* y el proceso *Sphertpol* de *Himont Inc.* (co conversión de Hercules y Montedison) en conjunción con Mitsui Petrochemical.

57. Aplicaciones médicas, empaquetado de alimentos, textiles no tejidos y películas de aislamiento de capacitor y biaxialmente orientadas.

El proceso convencional de estanque de líquido de El Paso fué patentado en 1963 y comercializado poco tiempo después. La nueva tecnología (con catalizadores de alto rendimiento) se comercializó en 1980.

Ya por lo menos 18 compañías (1990) han adquirido licencias para la tecnología de Hilmont y tienen operando plantas Spheripol, además de que Hilmont usa la ruta en ocho unidades. Para 1989 la compañía estimaba que cerca del 70% de la capacidad de PP en el mundo empleaba licencias Hilmont de uno u otro tipo (la firma también licencia catalizadores para otros procesos).

Tanto el proceso CSTR de El Paso como el proceso Spheripol tienen una primera etapa de polimerización en masa para homopolímeros y copolímeros al azar, mientras que para producir copolímeros de bloque (impacto) ambos métodos se hilvanan con una segunda etapa en fase gas.

En una mejora reciente para hacer copolímeros de bloque, Hilmont emplea un tercer reactor en fase gas para sintetizar PE dentro de la matriz del copolímero, creando directamente una mezcla de PP, EPR y PE. Esta ruta directa se dice es más simple que la técnica normal mezclando los componentes juntos.

El proceso Spheripol tiene una capacidad limitada para hacer copolímeros al azar; en contenidos de etileno por arriba de 5% en peso, el comonomero no está distribuido casualmente. Hilmont soluciona este problema añadiendo comonomero de buteno en lugar de etileno. Se dice que los terpolímeros resultantes son tan buenos como los copolímeros al azar de etileno. El proceso es extremadamente flexible y aconsejable para desarrollo de polímeros modificables que utilizan otros monómeros.

En 1989, Hilmont introdujo Addipol, una adición opcional al proceso Spheripol que elimina la necesidad de peletización, un paso común y costoso en la producción de PP. Normalmente las plantas alimentan producto pulverizado a un extrusor donde se funde y mezcla con aditivos y luego se forma a pelets; en su lugar, el proceso de Hilmont deposita un recubrimiento duro sobre las partículas de PP, creando una pelet superior puesto que la

resina no es fundida.

Himont estima que Spheripol puede producir 46 diferentes grados de producto; desde resinas reforzadas con fibra de vidrio a grados retardantes de flama, hasta grados adhesivos.

Shell International en Holanda emplea un reactor agitado con propileno en ebullición, un catalizador propio y condiciones de reacción de 65-70°C y cerca de 30 bar para hacer homopolímero y copolímero al azar. No produce copolímero impacto y el contenido máximo de etileno para copolímeros al azar es alrededor de 6%. Uno de los puntos sobresalientes del proceso es que el monómero es reciclado sin altos costos de recompresión.

Appryl (co conversión de Atochem y BP Chemicals), también tiene un proceso de masa líquida licenciado originalmente por El Paso Products. Similar al método de Shell, Appryl produce homopolímero y copolímero al azar en un reactor agitado de estanque de líquido (stirred pot) a 60-80°C y cerca de 30.6 Kg/cm², usando un catalizador de Himont.

Para copolímeros de impacto, Appryl usa tres reactores horizontales en fase gas agitados mecánicamente, que fueron primeramente desarrollados por El Paso; el proceso es similar al desarrollado por Amoco. Al usar tres reactores este proceso puede fabricar productos con cualidades especiales que no pueden alcanzarse en un solo reactor.

Solvay tiene un proceso en masa con reactores tubulares de circuito cerrado con tecnología de catalizador no soportado.

Phillips, que fué la primera compañía en destacar las ventajas del reactor de circuito cerrado, tiene también un proceso en masa similar al de Himont.

Por último, el proceso *BPP* de *Sumitomo Chemical*, que inició investigación en 1968 con la construcción de su primera planta comercial en 1982, usa un catalizador altamente selectivo propiedad de Sumitomo. El polvo de polímero producido tiene alta

densidad de masa y su forma es casi esférica, con una muy estrecha distribución de tamaño de partícula que reduce la generación de polvos finos. La temperatura de reacción es óptima en un rango de 55-75°C. El APP y los residuos de catalizador son separados eficientemente en forma continua con una sección de extracción (desarrollada a escala semicomercial en 1974) que usa un extractor de alto desempeño. Una cantidad muy pequeña de desactivador que se alimenta al extractor para desactivación es efectiva de igual forma para el lavado o remoción de catalizador.

Exxon Chemical ha mantenido el paso de remoción de catalizador que otros han eliminado; el ajuste fino ha mantenido al proceso en masa Sumitomo de la firma Exxon competitivo.

7.5.4 - PROCESO EN FASE GAS

La investigación y el desarrollo del proceso en fase gas comenzó en 1955. El proceso solo necesita específicamente los pasos de polimerización y peletización.

Como todos los procesos en fase gas involucran la polimerización directa del propileno a un sólido, no se necesitan los pasos del solvente en suspensión o solución ni los de separación, flasheado o purificación de solventes relacionados. Las condiciones de reacción típicas para homopolímero y copolímero al azar en la polimerización de propileno en fase gas son 60-90°C (usualmente cerca de 85°C) y una presión aproximada de 40 atm.

Los catalizadores son similares a los catalizadores HY/HS usados en procesos en suspensión.

Un reactor de segunda etapa es necesario para la producción de copolímero de bloque vía tecnología en fase gas.

7.5.5 - TECNOLOGIAS DEL PROCESO EN FASE GAS

Los procesos para PP en fase gas absoluta (todo el proceso se lleva a cabo en fase gas), fueron comercializados por los tres grupos siguientes:

1) *Familia BASF*: La tecnología BASF fué desarrollada desde 1962 con el arranque de la primera unidad piloto en 1967; se licenció a Norchem (1974) y a ICI (1976) para ser comercializada. Norchem (USI Chemicals) comercializó el proceso BASF en los E.U.A. desarrollando su propia tecnología de copolímero.

El proceso Novolen de BASF utiliza un reactor vertical de lecho agitado.

Aunque los rendimientos del catalizador de BASF son bajos produciendo cerca de la mitad de resina que su competencia, las plantas de BASF (capacidades de 60,000 a 80,000 ton/año) pueden readaptarse para usar catalizadores de alto rendimiento, elevando con esto la capacidad a 140,000 - 150,000 ton/año.

En otoño de 1989, la firma presentó una opción para aumentar la capacidad en plantas con arreglo de dos reactores; en lugar de ser dejado sin trabajar cuando no se está produciendo copolímero de impacto, el segundo reactor puede también usarse para producción de homopolímero.

2) *Familia Amoco*: La tecnología ha estado en uso comercial y disponible para licenciamiento desde 1979; Chisso fué licenciado por Amoco en 1980 y con base en la tecnología de producción de homopolímero desarrolló copolímeros, completando su primera planta de copolímero por 1987. En 1985 ambas compañías acordaron que proveerían licencias en forma conjunta a terceras partes.

El proceso de Amoco emplea un reactor de lecho horizontal agitado mecánicamente (Capítulo del PEAD).

3) *Shell - U.C.C.*: El proceso *Unipol PP* es una ruta en fase gas lecho fluidizado que acopla desde 1985 la tecnología *Unipol* de U.C.C. para fabricar PELBD (sus reactores), con el catalizador de

superalta actividad (SHAC) desarrollado por Shell para plantas convencionales de PP.

Con el proceso Unipol PP solo se requieren dos reactores de fase gas en serie para fabricar el rango completo de productos de medio a super alto impacto dentro del reactor. La capacidad de producir copolímeros de super alto impacto directamente en el reactor es un aspecto importante de este proceso, ya que el pegajoso copolímero de impacto no ocasiona problemas de ensuciamiento.

Mezclando homopolímero y etileno en la fase gas se obtiene un copolímero al azar en el cual el etileno está distribuido muy aleatoriamente. En unidades comerciales existentes se han obtenido contenidos de etileno de 6 a 8% en el copolímero, observando que la planta piloto de Carbide ha incorporado concentraciones de etileno tan altas como 12%.

Líneas sencillas del Unipol PP pueden diseñarse para capacidades que fluctúan desde 50 hasta 300 millones de lbs./año.

Las mayores diferencias entre los tres métodos de polimerización en fase gas (ver capítulo PEAD), se encuentran en los métodos de agitación y remoción de calor. En los reactores de BASF y Amoco la agitación es provista por un agitador y la remoción de calor se asegura por condensación/reflujo de los vapores salientes; U.C. lleva a cabo la agitación y la remoción de calor mediante fluidización con gas.

Mitsui Petrochemical desarrolló el proceso *Hypol*, un proceso en fase gas que usa un catalizador estereoregular de alta actividad.

Sumitomo Chemical de Japón también ofrece un proceso en fase gas que ya ha sido licenciado a Exxon.

7.5.6 - PROCESO EN SOLUCION

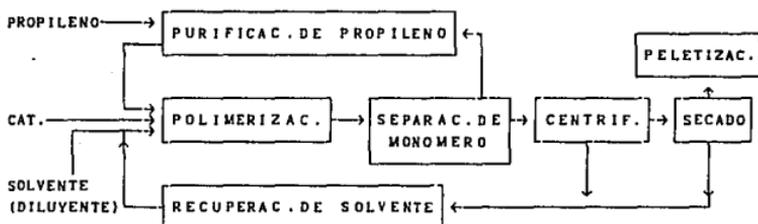
Este proceso opera a una temperatura suficientemente alta para disolver el polímero en el diluyente a medida que se forma; la recuperación de polímero ocurre mediante la vaporización del solvente y monómero no reaccionado. Ambos pasos, la polimerización y recuperación de polímero requieren más energía que en los demás procesos con los subsecuentemente más altos costos de energía. Sin embargo, el proceso es adecuado para la producción de algunos grados de especialidades y se piensa que tiene buena flexibilidad de cambio de grado.

7.5.7 - TECNOLOGIAS DEL PROCESO EN SOLUCION

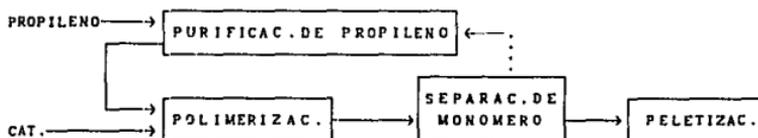
La polimerización en solución es quizá el proceso comercial más antiguo; sin embargo Eastman Chemical Products (E.U.A.) es el único productor que tiene actualmente en operación comercial el proceso de polimerización en solución.

A continuación se presentan los diagramas de bloque de los tres procesos disponibles a la fecha:

PROCESO EN SUSPENSION



PROCESOS EN MASA (---) Y EN FASE GAS



Fuente: Chemical Engineering - Mayo 1990

7.5.8 - PROCESOS PARA COPOLIMEROS

Los *copolímeros al azar y de bloque de medio impacto* son fabricados al igual que los homopolímeros usando un reactor sencillo donde el etileno puede ser alimentado junto con el propileno.

Los copolímeros al azar se producen a condiciones de operación ligeramente diferentes que para el homopolímero y el punto de fluidez reducido requiere de manejo más cuidadoso a tasas generalmente más lentas; esta condición se vuelve crítica a contenidos de etileno por arriba de 3.5% pues el polímero es suave, tiende a formar pasta de mala forma en la etapa de polvo y se produce más subproducto amorfo. Además, los copolímeros al azar se manejan como grados de especialidad, lo que implica una amplia variedad de productos hechos durante corridas cortas de fabricación.

El manejo cuidadoso, las tasas más lentas y las corridas cortas contribuyen significativamente a los costos más elevados de los copolímeros al azar, especialmente con alto contenido de comonomero.

Tanto los procesos para homopolímeros como para copolímeros al azar son continuos.

Los *copolímeros de alto impacto* son polímeros heterofásicos donde el PP (componente más abundante) es la fase continua. Se obtienen prácticamente permitiendo que una matriz elastomérica de copolímero etileno/propileno crezca entre la matriz homopolimérica. La producción de copolímeros de bloque de alto impacto requiere un segundo sistema de polimerización separado, en el cual el etileno, o una mezcla etileno-propileno se polimeriza en el homopolímero preformado recuperado de la primera etapa de polimerización.

Los tipos de reactores para estos copolímeros varían ya que en el reactor de copolimerización se debe cuidar que no surjan problemas de distribución de componente de catalizador (que viene de la etapa de homopolimerización junto con las partículas de

polímero) y de que la cinética de reacción es muy alta pues la reacción es avivada por la presencia de etileno⁵⁸; por ello es posible operar a presiones mucho más bajas que las requeridas para homopolímeros y con tiempos de residencia más cortos. La mayor parte de los materiales que compiten en el rango de impacto requieren ya sea el uso de reactores múltiples o de mezclado intensivo con costosos modificadores de impacto.

El reactor de copolímero de bloque puede operar continuamente (en dos o más reactores en serie) o en modo intermitente (en un reactor sencillo).

58. La constante cinética aumenta considerablemente comparada con la homopolimerización.

7.6 - DESCRIPCION DE LAS TECNOLOGIAS COMPETITIVAS

7.6.1 - TECNOLOGIA EL PASO (PROCESO CSTR)

Es un proceso para la polimerización de propileno en un estanque de monómero líquido que usa catalizadores soportados de alta eficiencia Ziegler-Natta.

Propileno líquido purificado (eliminando propano en exceso y otras impurezas) junto con catalizador Ziegler-Natta, cocatalizador de haluro de alquil Al e hidrógeno (control del PM), son introducidos como una suspensión a un reactor de tanque agitado que ya contiene algo de propileno líquido. La reacción toma lugar a 75°C y 36.4 atm. El calor de polimerización es removido vaporizando propileno que es condensado y regresado al reactor.

El homopolímero se forma en partículas y deja el reactor en una suspensión con propileno líquido no reaccionado. La suspensión entra a un recipiente flash donde el monómero es separado y reciclado para ser mezclado con la alimentación. El polímero es recuperado al flashear la suspensión del reactor a un ciclón de baja presión, el cual separa los sólidos de polímero esencialmente secos del gas de propileno no reaccionado.

Los copolímeros al azar también se producen por este proceso introduciendo etileno en el recipiente de polimerización. En la figura 7.5 se presenta un diagrama de flujo simplificado del proceso CSTR de El Paso para homopolímero y copolímero al azar. Se ilustran además las etapas que fueron eliminadas con el nuevo proceso basado en los nuevos catalizadores.

Para copolímeros de bloque etileno-propileno El Paso usa un reactor en fase gas de lecho agitado horizontal.

El catalizador usado por El Paso es un cloruro de alquil Mg-Ti granular desarrollado en forma conjunta por Montedison y Mitsui Petrochemical y licenciado a El Paso, el cual rinde por encima de 300,000 Kg de polímero por Kg de Ti, con lo que se obtienen rendimientos de polímero del orden de 5,000 - 7,000 Kg/Kg de catalizador sólido. Además, el polímero producido con este catalizador contiene 94-95% de material estereoespecífico (insoluble en heptano), por lo que la remoción de los residuos de catalizador como polímero atáctico ya no es necesaria.

El catalizador activo en el polímero es contactado con vapores desactivantes en una mezcladora en seco continua; después de secar para eliminar monómero residual, se mezclan con el polvo de polímero antioxidantes, estabilizadores y otros aditivos (ayudantes de procesamiento) para que posteriormente el producto final sea extruido, peletizado y empaquetado.

El diseño del cual se derivan los datos económicos de la tabla 7.6 se basa en una sola línea de reacción/recuperación y líneas de extrusión gemelas. La densidad del producto es 0.908 g/cm³.

DIFERENCIAS ENTRE LAS TECNOLOGIAS DE EL PASO PRODUCTS

La diferencia básica entre la ruta antigua y la nueva es la eliminación de la operación de remoción de catalizador en la cual el producto en polvo de polímero era tratado con una mezcla de solvente (un hidrocarburo alifático y un alcohol) y acidificada con HCl para solubilizar los residuos de catalizador. La operación, además de remover el residuo de catalizador, también extraía el material atáctico.

El solvente de esta operación era neutralizado con NaOH y luego rectificado por destilación. Se agregaba solvente fresco, el material atáctico y los residuos de catalizador eran descartados y el solvente reciclado.

El producto que dejaba el reactor contenía 5-7% en peso de material atáctico y una cantidad excesiva (0.3-0.5% en peso) de residuos de catalizador.

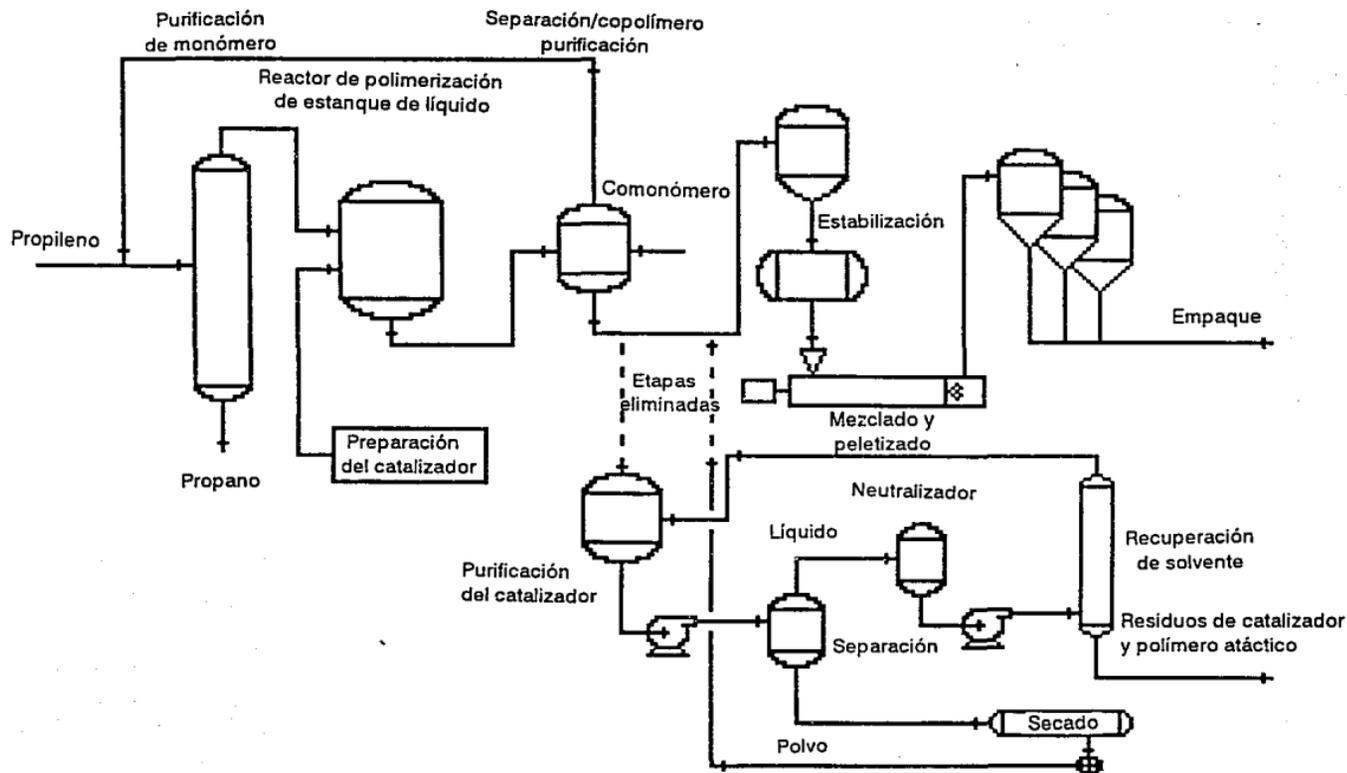


FIG. 7.4. Proceso CSTR Simplificado de El Paso Chemical.

7.6.2 - TECNOLOGIA HIMONT (PROCESO SPHERIPOL)

En el proceso Spheripol la homopolimerización y la copolimerización al azar toman lugar en propileno líquido dentro de un reactor tubular de circuito cerrado (1). Los reactantes líquidos son circulados mediante una bomba en línea axial en la base del circuito. La remoción del residuo de catalizador y el polímero amorfo no es requerida y la sección de peletización tampoco es necesaria.

El producto es recuperado desviando una porción de los reactantes (una mezcla 50:50 de propileno y PP) a un tanque flash que opera a 15.3 - 20.4 Kg/cm². El propileno que no reaccionó en el reactor es flasheado en un sistema de presión de dos-etapas, condensado en un intercambiador de calor enfriado por agua no por recompresión (2,4) y reciclado sin tratamiento de regreso a la reacción lo que minimiza el consumo de energía.

Las condiciones del proceso son mantenidas dentro de 0.1°C por control cercano de una chaqueta enfriada por agua. El producto resultante es verdaderamente uniforme porque las condiciones de flujo líquido altamente turbulentas en el reactor dan una mezcla de reacción muy homogénea.

El proceso puede usar propileno de menor-prueba como el grado químico (95%) en lugar del usual grado polímero (99.5%).

Se obtienen rendimientos de polímero de 30,000 Kg/Kg de catalizador soportado o más. El polímero tiene un índice isotáctico de 90 a 99% y una distribución controlada de tamaño de partícula. Se usan dos diferentes catalizadores para producir partículas de polímero pequeñas (0.3 mm) o grandes (hasta 5 mm) con propiedades morfológicas idénticas.

Para hacer copolímeros de impacto Himont fluidiza producto de homopolímero en un reactor en fase gas (3) a cerca de 15 Kg/cm² y 60 a 90°C. El catalizador en el homopolímero hace que reaccionen etileno y propileno a hule; como el hule está dispersado en forma equitativa en el producto, lo pegajoso de la partícula y el ensuciamiento del reactor son minimizados.

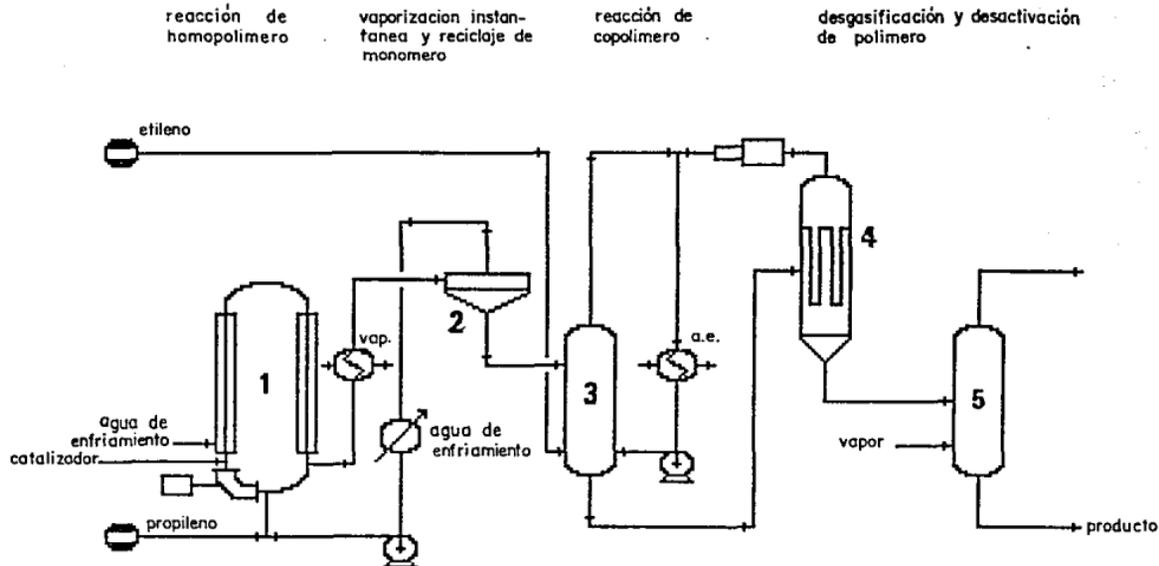


Fig. 7.5 Proceso **SPHERIPOL** de **HIMONT**.

7.6.3 - TECNOLOGIA U.C.C./ SHELL (PROCESO UNIPOL PP)

El proceso puede usar propileno grado químico, refinería o polímero. La purificación de monómero (limitada) se necesita para la eliminación de trazas de impurezas que son detrimentes a la actividad del catalizador; esta se realiza mediante procedimientos comerciales bien establecidos como mediante secadores de tamiz molecular.

El propileno, catalizador (mezcla de $TiCl_3$ y $MgCl_2$ promovido por $SbCl_5$) y otros reactantes como cocatalizador (trietil Al), hidrógeno y comonómeros son continuamente alimentados a un sistema de reacción que consiste de un reactor, un soplador y un intercambiador de calor. El propileno es polimerizado en un reactor de lecho fluidizado que contiene un lecho de PP granular (alrededor de 0.025 in) y una pequeña cantidad de catalizador de super alta actividad. El catalizador y cocatalizador son inyectados en un número de puntos a lo largo del reactor como sólidos contenidos en una corriente de nitrógeno. Las condiciones de reacción son $70^{\circ}C$ y 20.4 atm.

Los reactantes gaseosos fluyen a través del reactor, dando agitación y absorbiendo el calor de reacción. La fluidización se realiza por medio de un soplador que circula el gas y provee mezclado para asegurar una distribución uniforme de los componentes del polímero y catalizador a través del lecho; el calor de reacción es removido como el calor sensible del gas fluidizante por medio de un enfriador externo en el sistema de circulación de gas.

Después de pasar a través del lecho fluido, el gas se mueve en forma ascendente a través de la sección más alta ensanchada del reactor, la cual está diseñada para liberar partículas finas. El gas entonces fluye al intercambiador de calor de tubo y coraza de un solo paso, donde es enfriado y luego recirculado al reactor.

El soplador es un diseño de cabeza baja, pues solo necesita superar la caída de presión a través del reactor e intercambiador

de calor y solo circula la mínima cantidad de gas requerida para mantener el lecho fluidizado y bien mezclado. Puesto que el gas no es corrosivo, el reactor y el intercambiador de calor son construídos con acero al carbón.

El producto es transferido del reactor a un sistema de descarga donde el gas de monómero no reaccionado es separado del producto y reciclado al reactor. El producto es entonces transferido a un depósito de desgasificación de resina donde es purgado para remover cualquier hidrocarburo residual disuelto antes de peletizarse. La resina granular de libre flujo se alimenta por gravedad desde el depósito hasta las instalaciones de peletización. El producto es purgado de monómero y peletizado sin remoción de catalizador y polímero atáctico (3%). El caso base del cual se derivan los datos económicos de la tabla 7.6 tiene una sola línea, densidad de producto de 0.908 g/cm^3 , MI de 5 g/10min .

Para fabricar copolímeros de impacto dentro del reactor, el producto granular del primer reactor fluye por diferencia de presión a un segundo reactor de lecho fluidizado más pequeño unido en serie con el primer reactor. La resina de homopolímero hecha en el primer reactor, conteniendo todavía catalizador activo, continúa reaccionando con la mezcla de olefina para producir la fase de hule etileno-propileno del copolímero de impacto. Las condiciones típicas del segundo reactor son 60°C y 13.6 atm . El calor de reacción es removido de la misma manera que en el primer reactor. Este reactor se alimenta tanto de propileno como etileno (u otra α -olefina).

El producto es recuperado en operaciones similares a aquellas usadas para homopolímeros, purgado de monómeros y peletizado sin remoción de catalizador y polímero atáctico (3% del producto).

El caso base del cual se derivan los datos económicos de la tabla 7.7 tiene una sola línea, la densidad del producto es 0.904 g/cm^3 y el MI es 4 g/10min . La composición del producto es 92% en peso de propileno y 8% en peso de etileno.

La figura 7.7 muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso Unipol PP para la fabricación de copolímeros de bloque etileno/propileno.

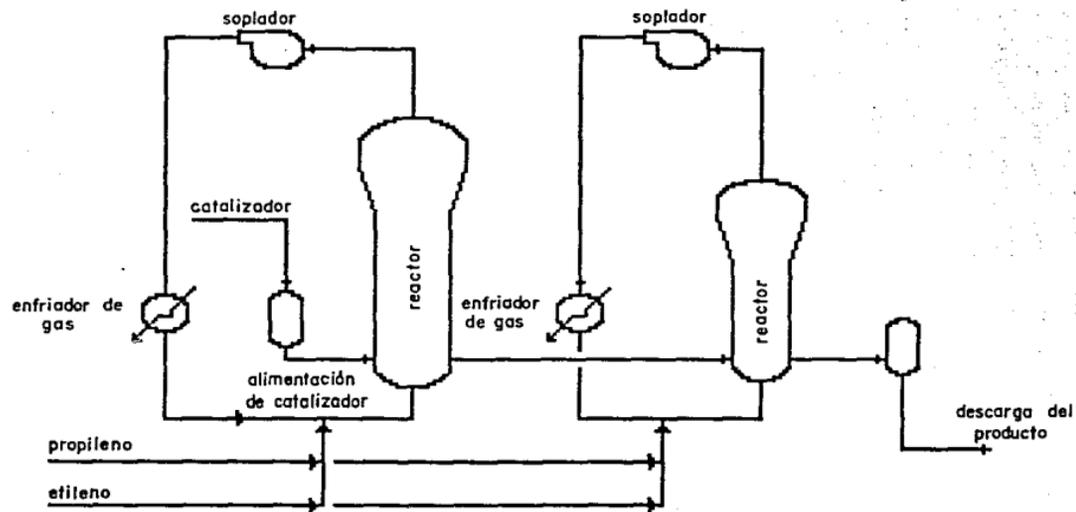


Fig. 7.6. Proceso **UNIPOL PP** de **UC** para cop3lmeros de bloque.

7.6.4 - TECNOLOGIA BASF (PROCESO NOVOLEN)

El proceso mostrado es una interpretación que hace el SRI basado en patentes de BASF. El homopolímero y copolímero al azar se fabrican en un reactor sencillo, mientras que el copolímero impacto requiere dos reactores idénticos conectados en serie.

El propileno es polimerizado en un reactor de lecho agitado vertical. El catalizador es Ti-Mg soportado y el cocatalizador es cloruro de dietil Al y etil benzoato. El monómero en el catalizador se polimeriza a un polímero granular. El calor de reacción es removido evaporando propileno líquido dentro del reactor, condensando el propileno externamente y recicándolo al reactor. El propileno líquido es inyectado en el fondo del lecho de polímero. El lecho de partículas es fluidizado por un agitador vertical helicoidal, que agita el lecho de polímero para evitar sitios calientes y fusión. Las condiciones del reactor son típicamente 75°C y 27.2 atm. El producto es 97% isotáctico. No se requiere remoción de catalizador y polímero atáctico. El producto granular va a desactivación de catalizador, extrusión, peletización y almacenaje.

El caso base, del cual se derivan los datos económicos de la tabla 7.6 tiene dos trenes de reactores paralelos. La densidad del producto es 0.908 g/cm³ y el MI es 5 g/10min.

Para la fabricación de copolímeros de bloque, el producto granular fluye por diferencia de presión a un segundo reactor agitado en serie donde se alimenta etileno. Las condiciones típicas del segundo reactor son 60°C y 15 atm. No se requiere catalizador adicional pues el catalizador en polvo del primer reactor está todavía activo. El enfriamiento es provisto por autorefrigeración en la cual el gas del reactor es comprimido, enfriado y luego regulado mediante una válvula de estrangulamiento dentro del reactor. El producto es 90% isotáctico. No se requiere remoción de catalizador ni de polímero atáctico. El producto granular va a desactivación de catalizador, extrusión,

peletización y almacenaje.

El caso base, del cual se derivan los datos económicos de la tabla 7.7 tiene dos trenes de reactores paralelos. La densidad de producto es 0.904 g/cm^3 y MI es 4 g/10min . La composición del producto es de 92% en peso de propileno y 8% en peso de etileno.

A continuación se presenta un diagrama de flujo simplificado del proceso Novolen de BASF.

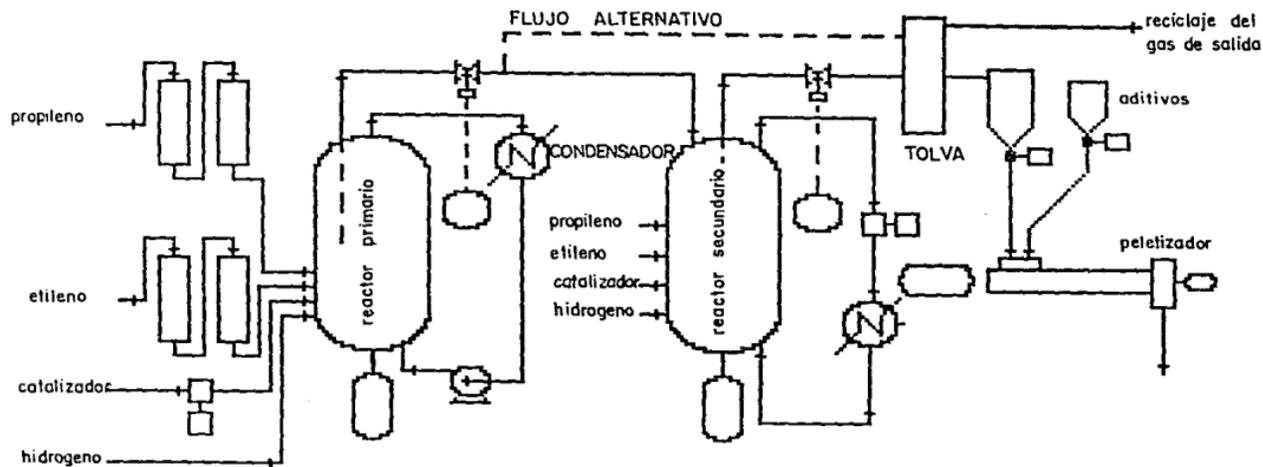


Fig. 7.7. Proceso **BASF** en fase gas

7.7 - ANALISIS TECNICO - ECONOMICO

En esta sección se hace una comparación de los procesos empleados hoy en día en la fabricación de PP, especificando tanto las diferencias por el tipo de fase empleada (líquida o gas), como por el tipo de reactor utilizado (CSTR, tubular de circuito cerrado, de lecho fluidizado o de lecho agitado mecánicamente).

7.7.1 - PROCESO DE SUSPENSION EN DILUYENTE

Ventajas:

- El diluyente mantiene el sistema de catalizador trabajando satisfactoriamente y requiere presiones de operación relativamente bajas.
- PP de alta pureza requerido para algunas aplicaciones solo puede ser realizado mediante el paso de remoción de catalizador.
- Asegura un estándar de alta calidad.

Desventajas:

- La dilución reduce la tasa de polimerización, por lo que el rendimiento deseado solo puede obtenerse con grandes volúmenes de reacción; el tiempo de residencia es relativamente largo.
- La deposición de polímero sobre la superficie del reactor necesita limpieza periódica y los paros de planta (que también son resultado de los volúmenes requeridos para operaciones auxiliares) llevan a producto fuera de grado pesado durante transiciones de producción.
- En el proceso convencional el solvente que se usa en la polimerización es refinado para ser reutilizado; un proceso con un paso adicional de remoción de ceniza usa alcoholes que son también refinados para reutilizarse. Generalmente estos solventes son refinados por destilación que requiere vapor abundante. Por lo tanto, aún simplificado, el proceso de alto rendimiento todavía retiene algunas complejidades y los costos de la tecnología

original (separación y reciclado de diluyente, secado de polímero).

- Aunque los pasos de remoción de catalizador y remoción de atáctico pueden eliminarse con los nuevos catalizadores, el diluyente debe ser purificado aún más, pues estos catalizadores son más sensitivos a envenenamiento que los convencionales. Esto significa mayores costos de purificación.

- En el proceso convencional, el solvente hace la extracción de APP en el seno de la reacción, por lo que la producción de grados que acarreen una gran cantidad de subproducto APP es muy difícil ya que la viscosidad del solvente se incrementa en el reactor debido a la extracción del APP lo quecomplica considerablemente el agitación/mezclado. Aunado a que todavía se pierde producto comercial durante la remoción de polímero atáctico.

- Existen limitaciones en el volumen de la suspensión y cantidad de transferencia de calor que un sistema puede manejar; los problemas de intercambio de calor aumentan con el tamaño de planta de manera que se habla en términos de 100,000 ton/año como un punto límite para la capacidad de una línea de tren sencilla para operación de suspensión en diluyente.

PARA COPOLIMEROS

Desventajas:

- El rango de producción de copolímero al azar es estrecho y puede ser limitado por las propiedades de extracción del diluyente haciendo algunos de los productos pegajosos y difíciles de procesar.

- Puesto que líquidos como hexano, heptano y propileno licuado están presentes, se requiere inevitablemente un paso de ingeniería para disolver al comonomero de etileno en líquido antes de la reacción. El hidrógeno y el etileno son más renuentes a disolverse que el propileno.

- Como el copolímero elastomérico se disuelve muy facilmente en diluyentes orgánicos, se producen subproductos gomosos poco útiles que no pueden evitarse, aumentando los costos de producción y limitando el rango de producto.

- Especialmente en la producción de copolímero de bloque el APP es un componente de hule esencial que no es adecuado para una buena calidad.
- Necesidad de múltiples reactores (5 a 7 del tipo de mezclado perfecto) que son fabricados para desempeñar la reacción de polimerización en serie y provocar flujo pistón.

7.7.2 - PROCESO EN MASA

Ventajas:

- Alta tasa de polimerización que reduce la inversión en reactores más pequeños (por el tiempo de residencia) y permite el uso de monómeros no concentrados (grado químico).
- Muy alto intercambio de calor en cada partícula individual.
- Sistema de catalizador homogéneo en todo el reactor; los componentes líquidos son completamente solubles en el monómero, donde toma lugar la reacción.
- Baja energía de agitación y mecánica simple.
- Como el propileno es el único hidrocarburo requerido en el proceso, se simplifican el inventario de alimentación y los sistemas de reciclado.

Desventajas:

- Necesita vaporización y reciclado del monómero no reaccionado que deja el reactor.
- En la fase líquida el rango de fluidez de homopolímeros está limitado por la incapacidad de disolver suficiente hidrógeno.
- Debido a la gran concentración de líquido presente (grandes volúmenes de propileno) por la mayor retención de monómero, se requieren estrictas medidas de seguridad.

PARA COPOLIMEROS

Desventajas:

- Restricciones de operación y calidad.

- Los monómeros en el medio líquido solubilizan parcialmente la fase elastomérica.
- El control del contenido de etileno en la resina es difícil debido a fluctuaciones en la cantidad de etileno disuelto. El contenido de comonómero está limitado también en la fase líquida debido a problemas con efectos de viscosidad de material atáctico disuelto de bajo peso molecular. La solubilidad de la fracción de atáctico ocasiona incrustación sobre la superficie de la partícula durante el flasheo del solvente hacia fuera de la reacción y puede afectar nocivamente la calidad del producto.
- El transporte de propileno e hidrógeno a la segunda etapa presenta problemas de control significantes y limita el rango de composiciones.
- Pueden surgir problemas de intercambio de calor especialmente en la producción de grados donde la fase de copolímero es alta (grados de alto impacto). Esta fase soluble recubre la superficie de la hojuela en la operación de flasheo subsecuente produciendo el material pegajoso, algunas veces aglomerado y con pobre capacidad de flujo.

REACTOR TUBULAR DE CIRCUITO CERRADO (PROCESO SPHERIPOL)

Ventajas:

- Puede usar como material de alimentación propileno grado refinería (92-93% de pureza).
- El mezclado es provisto por tasas de circulación con lo que el tamaño del polímero no es importante (relativamente) y se permite la operación a altas concentraciones de polímero, sin problemas de deposición pues el factor de corriente es muy alto.
- El reactor es operado inundado. Su forma, combinada con la alta tasa de circulación, proveen un intercambio de calor muy efectivo. Las características de alta transferencia de calor del reactor de circuito cerrado permiten un elevado rendimiento y corto tiempo de residencia; el reactor puede por ello alcanzar las tasas de productividad específicas absolutas más altas (arriba de 400 Kg de PP/h/m³) con requerimientos de energía razonablemente bajos (cerca de 30 KWh por tonelada métrica de PP producido).

- El reactor es aumentado de escala fácilmente por lo que son posibles plantas con un gran reactor sencillo.
- El reactor de circuito cerrado es probablemente el recipiente de polimerización más eficiente diseñado a la fecha.

Desventajas:

- Puede ocurrir ensuciamiento si el tamaño de partícula se aleja demasiado de su rango deseado; la bomba en línea puede obstruirse.
- Tiene una capacidad limitada para hacer copolímeros al azar pues en contenidos de etileno por arriba de 5% en peso el comonomero no está distribuido casualmente.

REACTOR EN EBULLICION (PROCESO EL PASO)

Ventajas:

- El calor de reacción es removido condensando el propileno en ebullición y regresando el condensado líquido al reactor (condensación de vapor y reflujo). La temperatura es controlada por la presión mantenida sobre la mezcla de reacción.
- El diseño de olla agitada es más tolerante para variaciones en el tamaño de partícula del producto.

Desventajas:

- Una parte importante del volumen del reactor debe usarse para liberación de vapor. El volumen activo (para el efecto de tiempo de residencia de catalizador) es reducido debido a la retención de gas resultante de la ebullición.
- Pueden desarrollarse áreas húmedas y secas que impiden el crecimiento controlado del polímero.
- El mezclado, provisto por un agitador, se vuelve crítico si se desean altas concentraciones de polímero (por los gradientes), sobre todo si se produce polímero de gran tamaño, debido a las diferencias en densidades del polímero y del medio de reacción.
- La deposición del polímero sobre la superficie del reactor requiere paros periódicos para limpieza del reactor.

7.7.3 - PROCESO EN FASE GAS

Ventajas:

- Las rutas en fase gas son inherentemente más simples y usan menos energía. La eliminación de la separación líquido-sólido simplifica el equipo y reduce los costos de energía asociados con la recuperación y recirculación de monómero. No usa vapor para propósitos tales como refinación de solventes por destilación (lo que requiere vapor abundante).
- Al no haber prácticamente líquido presente, el PM del producto (sin limitaciones por incapacidad de disolver suficiente hidrógeno) y el contenido de comonómero pueden ser controlados fácilmente, produciéndose así productos con amplios rangos de PMs y contenidos de comonómero.
- Es posible acortar el período de transición al cambiar de grado (siempre un problema en procesos continuos), reduciéndose en porcentaje los productos subestándar, pues simplemente cambiando la composición del gas en el reactor se puede cambiar la composición del producto.
- Se obtiene polímero seco a la salida del reactor.
- Surgen menos problemas de seguridad debido a la baja retención de monómero y a que toda la materia combustible (incluyendo al propileno) está en estado gaseoso en el reactor.

Desventajas:

- Trae consigo las dificultades que acompañan una reacción gas-sólido sin líquido en el reactor; la presencia de diferentes fases de reacción implica relaciones y concentraciones de sistemas de catalizador que no son fácilmente controladas.
- Implica dificultades tecnológicas en automatización. Estos problemas conciernen control de punto de rocío para que no se licúe gas en el reactor, control de temperatura para mantener el interior del reactor abajo del punto de fusión del polímero, selección de los catalizadores a usarse, remoción del calor de las partículas en la reacción de polimerización, la mezcla de catalizadores y polvo de PP con diferente tamaño de partícula y

gravedad específica, microdispersión para evitar que las partículas del catalizador se adhieran entre sí y la mezcla de polvo pegajoso que se genera en la producción de copolímero.

PARA COPOLIMEROS

Ventajas:

- La reacción en fase gas (sin medio de extracción presente) previene la solubilización de la fase del copolímero y la redistribución indeseable del copolímero, manteniendo las propiedades típicas de flujo del homopolímero en la partícula. Estas buenas propiedades morfológicas acopladas con el control apropiado de la relación de monómero y de la tasa de reacción son críticas para prevenir dificultades de operación (por la naturaleza pegajosa de las partículas) y para mantener en forma más ventajosa la morfología de fase, para obtener excelentes propiedades mecánicas del producto final.

Desventajas:

- Problemas de operación si no se asegura la correcta relación de monómero y una efectiva remoción de calor de reacción a lo largo del reactor.

REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO (PROCESO UNIPOL PP)

Ventajas:

- Es el más simple al tener menos partes móviles. No se requiere agitación mecánica para mantener los reactantes bien mezclados ya que la agitación es provista por la tasa de flujo del gas fluidizante; al no tener agitadores mecánicos los reactores son de diseño simple.

- El volumen del lecho no es excesivo debido a la capacidad de operar a altas tasas de producción por unidad de volumen de lecho.

- La remoción de calor es fácil al ser el gas el agente de transferencia de calor entre partículas individuales; esto no es una limitación pues los dos sopladores combinados equivalen solo a aproximadamente 20% de los costos de energía de la unidad total.

- La operación del reactor es muy estable y produce un producto muy uniforme.
- Al casi no tener efluentes líquidos y siendo mínimas las emisiones gaseosas y sólidas, el peligro de incendio y el impacto ambiental de una fuga de gas importante en el sistema del reactor es substancialmente más bajo, con lo que se cumplen las regulaciones de salud, seguridad y ambientales.
- Se adecúa bien a control digital y construcción modular.

Desventajas:

- La tasa de flujo del gas fluidizante debe mantenerse bastante arriba de la tasa de fluidización mínima para prevenir sitios calientes.
- El tamaño del reactor debe hacer concesión con suficiente volumen disponible para liberar sólido y gas. Este volumen no puede usarse para la reacción y aumenta el costo del equipo en gran forma.
- La compresión de gas puede ser un punto significativo por las presiones de operación y el gran tamaño del equipo requerido (reactor), afectando severamente los costos de proceso con el consumo de energía. El desempeño del soplador se vuelve complejo porque además de necesitarse para la alimentación, la cantidad de gas afecta tanto a la agitación para fluidización como a la remoción de calor.
- Puede ocurrir ensuciamiento si el tamaño de partícula se aleja demasiado de su rango deseado; el lecho fluidizado puede colapsarse.

PARA COPOLIMEROS

Ventajas:

- La cinética necesita volúmenes de reacción reducidos.
- Los requerimientos de energía para la fluidización son limitados (bajas presiones de operación).
- La tasa de flujo gaseosa de fluidización asegura variaciones de composición de monómero insignificantes a lo largo del eje del reactor y proporciona una agitación adecuada.

- Los grados de impacto son producidos en solo dos reactores.

REACTOR MECANICAMENTE AGITADO (PROCESOS BASF Y AMOCO)

Ventajas:

- La separación del lecho en el recipiente de polimerización debido a la diferencia en diámetro de partícula del polvo, ocurre poco frecuentemente ya que el agitador no depende del tamaño de partícula para mantener la acción de mezclado.
- El rango de operación es bastante grande y la capacidad de producción puede ser expandida y reducida fácilmente en conexión con el método de remoción de calor.
- Para la remoción de calor es suficiente con suministrar una cantidad relativamente pequeña de propileno líquido, utilizando el calor latente de vaporización del propileno.

Desventajas:

- Traen consigo problemas mecánicos (de complejidad) y requieren el mantenimiento del agitador.
- Problemas de aumento de escala a mayores volúmenes que garanticen la ausencia de deposición de polímero y de lugares calientes que ocasionan fusión del lecho y formación de terrones de polímero, al requerir la agitación de polvo mayor energía eléctrica que aquella de un fluido.

PARA COPOLIMEROS

Desventajas:

- Problemas en la relación correcta de monómero y remoción del calor de reacción efectiva a lo largo del reactor para prevenir serios problemas de operación.

Las tablas 7.6 y 7.7 presentan un estudio económico realizado por el SRI tanto para homopolímero y copolímero al azar, como para copolímero de bloque.

434

435

TABLA 7.7 SUMARIO DE ASPECTOS ECONOMICOS DE LOS PROCESOS EN FASE GAS PARA COPOLIMERO DE BLOQUE EN REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO Y LECHO AGITADO VERTICAL

COSTOS DE MATERIAS PRIMAS Y SERVICIOS, CENTAVOS DE DOLAR/KG						
	COSTO UNITARIO	CONSUMO/TON		C/KG		
		FLUIDIZADO	AGITADO	FLUIDIZADO	AGITADO	
		MATERIAS PRIMAS				
Propileno (G.P.)	43.0 c/kg	0.955 ton	0.955 ton	41.05	41.05	
Etileno	63.9 c/kg	0.095 ton	0.095 ton	6.08	6.08	
Hidrógeno	6.02 \$/kg	0.0002 ton	0.0002 ton	0.11	0.11	
Catalizador y Aditivo				4.06	4.19	
Costo total de materias primas				51.30	51.43	
SUBPRODUCTOS						
Corriente de purga	33.7 c/kg	0.03 ton	0.03 to			
SERVICIOS						
Agua de enfriamiento	1.4 c/m ³	46 m ³	48 m ³	0.06	0.07	
Vapor	9.15 \$/ton	0.3 ton	0.3 ton	0.27	0.27	
Electricidad	3.4 c/kWh	582 kWh	575 kWh	1.98	1.96	
Gas inerte	1.72 c/Nm ³	44.0 Nm ³	44.0 Nm ³	0.08	0.08	
Agua de proceso	17.7 c/m ³	-	0.2 m ³	-	-	
Total				2.39	2.38	
INVERSION, MILLONES DE DOLARES						
		FLUIDIZADO	AGITADO			
Límites de batería		27.9	26.8			
Equipo auxiliar		16.0	16.2			
Capital fijo total		43.9	43.0			
COSTOS DE PRODUCCION, CENTAVOS DE DOLAR/KG						
Materias primas		51.30	51.43			
Subproductos		-1.01	-1.01			
Servicios		2.39	2.38			
Costos variables		52.68	52.80			
Otros costos ^a		18.54	18.17			
Costo de producción		71.22	70.97			

^a Costos de mantenimiento, mano de obra, laboratorio, impuestos, seguro, depreciación, gastos generales, administrativos y de ventas, res., IDI.

7.8 - DISCUSION

A inicios de los 80's, los nuevos procesos de alto rendimiento en masa y fase gas otorgaron una reducción substancial de costo, comparados con el proceso convencional de suspensión en diluyente. La mejora en ahorros de energía y en utilización de monómero obtenida con la nueva tecnología se debió al aumento de rendimiento de polímero y la eliminación de pasos del proceso; los cuales se enumeran a continuación⁵⁹:

1.- Eliminación de la operación de remoción de catalizador; porción del proceso convencional más intensa en energía.

▪ El vapor de proceso fué reducido en 85% y la electricidad en 12%.

2.- Eliminación de la extracción de solvente.

▪ 15% del vapor total del proceso.

3.- No son necesarios los sistemas auxiliares de recuperación y reciclado de solvente.

▪ Antiguamente 65% de la energía total del proceso.

4.- El producto de polímero, al no someterse a remoción de ceniza, no tiene que secarse para remover solvente.

5.- Usan menos equipo, reduciendo el costo de capital.

▪ 30% menos en el caso de la nueva tecnología de El Paso.

También se obtuvieron ahorros adicionales significativos en costos de producción directos como son los costos de mano de obra, mantenimiento y laboratorio de control.

El costo de construcción para el proceso en fase gas (al solo necesitarse los pasos de polimerización y peletización) está entre

59. Los porcentajes presentados en los asteriscos, se refieren a la mejora en el nuevo sistema en masa de estanque líquido contra el sistema convencional, de la tecnología de la compañía El Paso.

60 - 80% de aquel para el proceso convencional. En el copolímero de bloque en particular, se dice que el costo de producción puede reducirse por 10 - 15% con el proceso en fase gas.

ICI estimaba que los costos de capital para procesos de suspensión convencionales son cerca de 30% más altos que para las rutas en fase gas y que los costos variables son aproximadamente 60% más altos, basados en producción de homopolímero.

En 1984, un estudio de Chem Systems International (Londres) estimó que el costo neto de producción para un proceso en suspensión simplificado podía ser todavía entre 16-20% más alto que para procesos en masa y fase gas. No obstante, sin depreciación, asumiendo que gran parte del equipo en un proyecto de aumento de grado podría ya haber sido depreciado, los costos de producción eran sólo cerca de 10-12% más altos que para procesos en masa y fase gas.

El estudio obtuvo un rango de 23.86 - 24.38 centavos de dólar por libra; una diferencia de 0.52 centavos para el costo en efectivo de producción de pelets de homopolímero por los procesos en fase gas y en masa. Si se incluían la depreciación y el retorno de la inversión, la diferencia entre procesos era solo 1.6 centavos/lb con la economía de la polimerización en masa cayendo en medio de la diferencia en fase gas.

Por la misma fecha, un estudio más limitado del Stanford Research Institute (SRI) de los costos de producción en fase gas para homopolímero obtuvo una diferencia aún más pequeña. El costo en efectivo de producción se fijó entre 25.22 y 25.32 centavos de dólar/lb; sólo 0.1 centavos separando los tres procesos básicos en fase gas. Cuando se incluyeron la depreciación y el retorno de la inversión, la diferencia entre los tres era solo de 0.6 centavos de dólar⁶⁰.

60. Se señala que aún la diferencia de menos de 1.5 centavos de dólar entre las cifras de Chem Systems y el SRI en costo de producción es tan estrecha que está dentro de los límites usuales de error de estimación.

En general, las evaluaciones del SRI comparando los procesos en fase gas y en masa-suspensión muestran que:

- Los procesos en fase gas producen homopolímeros y copolímeros al azar de menor costo que los procesos de masa-suspensión para operaciones de producto de grado sencillo.

- La principal diferencia en los dos tipos de procesos es el costo del catalizador; los costos son más altos para los procesos masa-suspensión, debido a menor actividad del catalizador a temperaturas reducidas y tiempos de residencia más cortos en el primer reactor de polimerización.

Sin embargo, algunos procesos en fase gas muestran sanciones considerablemente más altas por cambio de grado que los procesos masa-suspensión⁶¹. De hecho, el costo por cambios de grado puede sobrepasar los costos de servicios auxiliares en la tabla de datos proceso/producto. En plantas con proceso en fase gas que usan la tecnología más reciente, las transiciones para cambio de grado son considerablemente más fáciles y las sanciones por cambio de grado para unas cuantas operaciones en fase gas ahora se acercan o hasta caen por debajo de aquellas para procesos masa-suspensión.

Las rutas en fase gas son inherentemente más simples y usan menos energía que el proceso en masa; sin embargo, la concentración de polímero a la salida del reactor del proceso en masa puede ser tan alta como 60% en peso, requiriéndose poca energía adicional (menos de 0.1 Kg de vapor/Kg de PP) para la vaporización del monómero no reaccionado. Esta operación tiene un muy bajo costo porque la separación de polímero puede llevarse a cabo a una presión lo suficientemente alta como para asegurar condensación de los monómeros no reaccionados a temperaturas de agua de enfriamiento.

61. Los métodos de masa líquida usan reactores más pequeños que resultan en costos de inversión más bajos y así además, producen menos material fuera de grado durante cambios de producto.

La concentración de monómero en la fase gaseosa es casi una décima parte de aquella en un reactor en masa. Este factor intrínsecamente desfavorable no es compensado por la posibilidad de operar a temperaturas más altas, aún asumiendo que la solubilidad del monómero en el polímero pudiera explotarse. Por ello, asumiendo el mismo rendimiento de catalizador, un reactor de lecho fluidizado necesita un volumen de reacción activo más grande para lograr la misma capacidad de un reactor en masa (las concentraciones de polímero son comparables). Sin embargo, un reactor de mayor volumen es normalmente efectivo en costo en el proceso en fase gas para tener una mayor productividad de catalizador a menor presión y mayor capacidad por unidad.

Al utilizarse en el reactor de lecho fluidizado en fase gas el calor específico del propileno gaseoso para la remoción de calor, debe suministrarse al reactor gas en abundancia, cerca de cincuenta veces la cantidad para polimerización. Además, si los diámetros de partícula del catalizador son diferentes, los diámetros de partícula del PP producido también cambiarán, siendo difícil que el volumen de gas necesario para la remoción de calor iguale al volumen de flujo necesario para la fluidización, siendo el resultado en algunos casos muy diferente del diseño inicial.

Para resolver esta situación puede usarse gas (no propileno) que contribuya a la fluidización sin tomar parte en la remoción de calor; o cambiando las condiciones de operación cuando difieran del diseño inicial (reactor, maquinaria y equipo).

Al variar en forma importante el volumen del flujo de gas necesario para la fluidización en base a la diferencia de diámetro y densidad del polvo en los reactores de lecho fluidizado; la separación de fase de partícula en el reactor tiende a realizarse fácilmente, siendo por ello menor el rango de operación de este tipo de reactor comparado con el de los reactores mecánicamente agitados.

Por otra parte, el reactor en fase gas ofrece una gran ventaja en seguridad pues la cantidad de hidrocarburo flamable en el sistema es solo una décima parte de aquella en un reactor en fase

líquida para una producción total de planta comparable. La cantidad de hidrocarburo flamable por capacidad unitaria es como una quinceava parte de la del proceso en suspensión y como 1/35 del proceso en masa. Para este último, el desarrollo de un medio efectivo de dosificación de impurezas (doping) del sistema de catalizador, combinado con un recurso de inyección confiable en caso de trastornos de operación, reduce los riesgos de reacción a un nivel similar para un almacenaje limitado de propileno.

La fase gas ofrece ventajas en versatilidad y amplitud de productos posibles sobre los sistemas en fase líquida. El proceso produce homopolímeros de mayor fluidez, copolímeros al azar con alto contenido de comonomero y copolímeros de impacto con mayor contenido de hule.

Las rutas de masa líquida y de fase gas están muy cercanas en economía y ambas se llevan bien para aumentar según escala, con líneas sencillas hasta de 200,000 ton/año ya en operación. Estas nuevas rutas de PP pueden hacer una gama completa de productos de homopolímero, copolímero al azar y copolímero impacto hasta 25% menos costosamente que los métodos más antiguos.

Los costos del proceso de diluyente son aproximadamente 50 dólares/ton más altos que para las rutas de masa líquida que usan catalizadores comparables. Sin embargo, todavía es más competitivo mantener funcionando algunas plantas de diluyente que reemplazarlas con plantas nuevas que requirieran capital fresco.

Respecto a los problemas de aumento de escala en los reactores agitados; para una planta de 200 millones de lb/año se usaron dos reactores y líneas terminales para lecho agitado, contra solo una para plantas de lecho fluido y de reactor en masa. No obstante, los procesos de lecho agitado podrían tener mejor economía. ICI afirma que un reactor BASF de 100 millones de lb/año es capaz de producir más de 200 millones de lb/año de producto.

El proceso actual de *Himont* ahorra 40% del costo de inversión comparado con el proceso convencional. La eliminación de la sección de peletización ahorra un 20% adicional. Se obtienen también ahorros considerables en costos de operación.

El reactor tubular de circuito cerrado puede alcanzar las más altas tasas de productividad específicas absolutas (más de 400 Kg de PP/h/m³) con requerimientos razonablemente bajos de energía (cerca de 30 KWh por tonelada métrica de PP producido).

Himont proclama que con su proceso Addipol se obtienen ahorros de 50% en capital, 85% en energía y 80% en mantenimiento.

Los costos de inversión para el proceso Unipol se reconocen entre los más bajos para cualquier planta de poliolefinas. La simplicidad del sistema implica un costo total del equipo bajo y el costo total de instalación es solo 85% de aquel de un proceso en fase líquida. Unipol exhibe hasta 10-15% más bajos costos de inversión y operación (comparado con las tecnologías tradicionales cuesta 50% menos).

UCC proclama incrementos en producción de hasta 35% con solo cambios menores a su proceso Unipol de PE.

Por lo que hace al copolímero de impacto, al usar BASF el mismo tamaño de reactor, la operación y el mantenimiento se facilita, equilibrando los ahorros de costo hechos por Union Carbide al tener un segundo reactor más pequeño. Además, BASF puede elevar 30% la producción total de homopolímero si el segundo reactor se usa también para la producción de homopolímero, al no estarse fabricando copolímero de impacto..

TENDENCIAS

A pesar de que muchas plantas para producir PP por el método de diluyente han experimentado reajustes en los últimos años, estos son discutibles planta por planta; algunas veces son económicos, otras no. De cualquier forma, sigue en marcha la sustitución del procedimiento clásico de suspensión en hidrocarburos inertes por los procedimientos con la nueva generación de catalizadores y con polimerización en propileno líquido (en masa) o gaseoso (en fase gas).

La economía de línea fundamental podría mostrar que el proceso en fase gas es la dirección más lógica en que irán las plantas.

Recientemente, el proceso Spheripol de Himont/Mitsui y la ruta Unipol de Union Carbide/Shell han dicho tener la capacidad de producir partículas de polímero en forma de polvo esférico que no requieren peletización. Se ha señalado que esto no es tan deseable porque es más fácil agregar estabilizadores durante la peletización, pues el PP necesita buena estabilización ya que se degrada más fácilmente que el PE. No obstante, se dice que los antioxidantes pueden añadirse satisfactoriamente durante la polimerización y los agentes anticorrosivos durante el mezclado; se admite, sin embargo, que mientras más grande sea el tamaño de la partícula más difíciles son esas adiciones.

La tecnología Addipol de Himont/Mitsui con un consumo de energía reducido y una fusión substancialmente más rápida, se dice mejora tanto el procesamiento como las propiedades de resinas Spheripol existentes, permitiendo la producción de grados nunca antes posibles⁶².

La clave es un paso de fabricación post-reactor propio de la compañía, que añade estabilizadores y otros aditivos a las esferas de polímero directamente en el reactor, eliminando la extrusión y peletización u otro procesamiento de masa fundida. No es un

62. Dos nuevos grados que no podrían haber sido hechos con el paso de peletización:

- 1.-Resina con MFR de 800, dirigida principalmente a extrusión de fibra "melt-blown". El flujo mayor anterior era 200-300 MFR.
- 2.-Resina con MFR menor de 0.2, para extruir lámina de espesor grueso. El MFR menor anterior era de 0.3-0.7.

proceso de mezclado en seco, más bien los aditivos son depositados sobre la superficie de cada esfera de resina en forma de un recubrimiento blanco, duro, opaco que se adhiere a la resina y no se despegará, aún en transportación neumática. Cuando el polímero es fundido, los aditivos se mezclan íntimamente con cada esfera de PP y todo vestigio de opacidad desaparece, de manera que la resina es tan clara o más que la resina convencional.

Las partículas fabricadas en el reactor eliminan un paso de composición costoso como es la adición de estabilizadores, evitando con ello una etapa de tratamiento con calor. Tienen forma y tamaño consistentes y además, los nuevos catalizadores permiten la confección de la arquitectura de partícula para optimizar la receptividad a aditivos.

Enumerando algunas de estas ventajas:

- Como los aditivos pueden ser incorporados sin procesamiento por fusión, la resina mantiene su bajo nivel de cristalinidad original, con lo que se logran ahorros de energía globales de hasta 10%.
- Como la fusión y el mezclado ocurren más rápidamente, el mezclado de color se logra más rápido en el ciclo de procesamiento con lo cual se requiere hasta un 15% menos concentrado de color para el moldeo por inyección.
- Como la resina formulada es abastecida con una etapa menos de tratamiento de calor, se tiene menor degradación. Esta se reduce también porque los aditivos de estabilización están disponibles en forma inmediata al polímero según la superficie de la esfera de PP comienza a fundirse. Al evitar la composición por extrusión, la preservación de la porción de alto peso molecular del producto del reactor original se dice resulta en algunas mejoras en las propiedades físicas.

Las esferas cubiertas con aditivo tienen aproximadamente el mismo tamaño y 90% de la densidad de bulto de las peletas convencionales.

Las nuevas esferas de PP de Himont llevan el nombre comercial Valtec⁶³.

63. El reemplazo total de las resinas Pro-Fax y Moplen por las resinas Valtec se espera para 1992.

Las posibilidades de la tecnología están siendo aún exploradas. Ha sido usada para aplicar antioxidantes, estabilizadores ultravioleta y hasta sílica a esferas de resina, esperando poder acoplar los sistemas retardantes de flama libres de halógeno propios de Himont.

Se piensa que la tecnología puede ser aplicada a otras resinas de forma esférica además del PP. Himont reveló a inicios de 1987 que había estado estudiando un proceso para fabricar PE's, partiendo de su tecnología Spheripol. El proceso puede fabricar PE, pero aún no se ha considerado si puede aplicarse a gránulos de PELBD producidos mediante otros procesos.

Todos los fabricantes de PP están contemplando el posible uso de nuevos comonomeros pues muchos grados actuales de copolímero emplean solo etileno. Productos como buteno, 4-metil penteno-1 (4MPI), hexeno y octeno, están siendo considerados para desarrollar copolímeros y terpolímeros con mejores propiedades físicas; de la misma forma como el PELBD evolucionó del PEBD convencional. Otra opción es utilizar comonomeros polares que pueden por ejemplo mejorar la capacidad de aceptar color del PP. Estas innovaciones físicas pueden no solo venir de nuevos comonomeros; existe también la posibilidad de confeccionar la "topografía" de las moléculas del polímero.

Así por ejemplo, Union Carbide dice ser capaz de usar un reactor Unipol sencillo para combinar una variedad de comonomeros y cambiar a lo largo del espectro completo de módulos flexurales incluyendo los flexómeros; este desarrollo permite a un reactor sencillo producir completamente nuevos tipos de copolímeros de olefinas.

Por otra lado, Himont trabaja en su tecnología de aleación de olefina "Catalloy", que se dice involucra control por computadora de diferentes catalizadores (una docena de familias) y procesos con múltiples sistemas de reactores para producir polímeros basados en diversos monómeros de olefinas infinitamente variables, partiendo de PE o PP, que pueden entonces ser usados como el espinazo para otros sistemas.

Según Himont, la tecnología Catalloy es un proceso enteramente nuevo, no solo un refinamiento de Spheripol. La meta última es hacer aleaciones de resinas olefínicas a materiales que sean capaces de competir al mismo nivel con resinas de ingeniería.

La ventaja del PP para este fin es su virtuosidad como un bloque de construcción fácilmente disponible, de precio razonable para grados rellenos y reforzados (vidrio), aleaciones (nylon) y compuestos (olefinas termoplásticas).

CAPITULO VIII

RECICLAJE

WITNESSETH

IN WITNESS WHEREOF

8.1 - EL PROBLEMA DEL DESPERDICIO SÓLIDO Y SUS POSIBLES SOLUCIONES

PROBLEMA DEL DESPERDICIO SÓLIDO

Aunque los plásticos son una pequeña porción del desperdicio sólido total (cerca de 7% en peso en los Estados Unidos), debido a su baja densidad son más aparentes en los desperdicios de lo que puede ser indicado por estadísticas de la producción mundial o de Estados Unidos; es por ello que su presencia en la corriente de desperdicio sólido ha sido reconocida por consumidores y legisladores, lo suficiente para crear una amenaza potencial en el mercado para los plásticos. De hecho, los plásticos representan un 30% en volumen del desperdicio sólido total y tanto como 60% del total del desperdicio visible (litter); y se proyecta constituirán como 15% en peso del desperdicio sólido total en 10 años.

Por lo anterior, la vida de la industria del plástico es amenazada por posibles reacciones legislativas y públicas. Así por ejemplo, se están considerando prohibiciones en varias aplicaciones de empaquetado que involucran al PS, PE y PVC. Las restricciones legislativas podrían afectar potencialmente tanto como 5 MM ton/año en Estados Unidos.

DIFERENTES TIPOS DE DESPERDICIO

- 1) El *fragmento casero (home scrap)* es el desperdicio y materiales fuera de especificación que se producen como subproductos durante la fabricación y composición del polímero. Gran parte es mezclado, reformulado, o rebajado de grado en especificación y aplicación de producto como una forma de reciclaje⁶⁴.
- 2) El *fragmento expedito (prompt scrap)* viene de la fabricación y

64. La mayoría de los productores de plástico han anunciado reducción de desperdicio en-casa o programas de reciclaje interno. Du Pont, por ejemplo, actualmente recicla en forma interna mil millones de libras/año.

operaciones de conversión como productos fuera de especificación y rebaba recortada (trim). A menudo es reciclado por el fabricante como remolienda⁶⁵ reduciéndolo en tamaño, algunas veces mediante peletización y composición (añadiendo más estabilizador de calor y mezclándolo con material virgen). Las especificaciones para artículos de plástico pueden incluir cierto contenido de remolienda; su uso es una forma de reciclaje.

Hay extrusoras y mezcladoras especiales adecuadas para procesar tal desperdicio; sin embargo, algo de la rebaba y otros desperdicios de fabricación pueden desecharse por no ser económicos de reprocessar, la cantidad de desperdicio producido puede no justificar la inversión.

Las granuladoras (reciclaje dentro del proceso) ayudan a preparar fragmento termoplástico para reciclaje moliendo el material al tamaño físico adecuado. Muchos fabricantes de termoestables y compuestos también usan granuladoras para preparar fragmento para desecho o para aplicaciones secundarias.

Ya no siendo simplemente una opción, el reciclaje de fragmento es esencial para mantener a los procesadores de termoplásticos con capacidad de obtener utilidades. Las partes rechazadas y otras piezas que no son vendidas como producto pueden todas ser granuladas y recicladas de regreso al proceso; esto reduce los costos de depósito, aumenta la utilización de resina y se logra un producto más vendible cuando el procesador está sujeto a la distribución de resina.

Las granuladoras son también usadas en centros de recuperación de fuente municipal para preparar los recipientes plásticos reciclados para reprocessamiento.

3) El *fragmento obsoleto (obsolete scrap)*, esto es, desperdicios postconsumidor, es usualmente destinado para desecho y como normalmente está en forma de productos o compuestos finales es el que presenta el mayor reto para separación y preparación para reciclaje. Desperdicios de plástico postconsumidor típicos son el

65. Tanto como 75% del desperdicio y fragmentos-en-proceso son reciclados a través de remolienda o reprocessamiento.

desperdicio municipal mezclado⁶⁶, los artículos separados de la fuente como recipientes de bebida, la película utilizada para agricultura (mulch) o la pedacería de artículos mayores como automóviles obsoletos.

El desperdicio termoplástico es predominantemente de empaquetado y desperdicio de fabricación; el desperdicio de plástico termoes estable se origina durante la fabricación y cuando artículos obsoletos o mercancías de gran capital como automóviles y edificios son desmantelados.

POSIBLES SOLUCIONES

La reducción de la fuente y el reciclaje son alternativas para controlar el desperdicio. La reducción de fuente significa reciclaje de material antes de salir del fabricante mediante reprocesamiento dentro de la planta de materiales plásticos y reducir el tamaño del producto fabricado con menos material para botellas más ligeras, paredes más delgadas siempre que sea posible en artículos moldeados por inyección y películas de espesor más delgado.

Alternativas del reciclaje que podrían afectar el depósito global de los plásticos pero de hecho podrían estorbar esfuerzos de reciclaje son la Degradabilidad y la Incineración.

66. Algo del desperdicio municipal mezclado es reciclado como combustible. La pequeña cantidad de plástico en tal desperdicio, (3% en peso), se añade al valor calorífico del combustible. Este desperdicio no es destinado para desecho y los plásticos en él contenidos no pueden ser considerados como parte de la corriente de desperdicio plástico disponible para reciclaje.

8.2 - DEGRADABILIDAD

Los plásticos degradables caen dentro de dos categorías: fotodegradables y biodegradables.

Los plásticos fotodegradables, en los cuales la radiación ultravioleta del sol desencadena la descomposición del polímero, han sido usados por un gran número de años para aplicaciones limitadas como ejemplo, presillas para bebidas.

Más noveles y generalmente más complejos de desarrollar, los plásticos biodegradables que comunmente contienen almidón incorporado dentro de la cadena del polímero, dependen de microorganismos como bacteria y fungi para romper en partes el polímero.

8.2.1 - FOTODEGRADABILIDAD

La fotodegradabilidad es poco efectiva para solucionar el problema de tiraderos, pues una vez cubierto, el desperdicio no está expuesto a la radiación del sol.

Aunque los productos fotodegradables no resuelven el problema de los tiraderos, ayudan a resolver el problema de los desechos visibles. Polysar mercadea un copolímero vinil cetona que hace degradables al PE y PS a la luz del sol. Los productores de plásticos degradables esperan un uso creciente en bolsas compuestas, pañales y bolsas para basura.

8.2.2 - BIODEGRADABILIDAD

El oxígeno del aire y los rayos ultravioleta hacen que los plásticos expuestos a la intemperie y al sol se reduzcan espontáneamente a polvo en pocas semanas o meses. De esto a decir que los plásticos son biodegradables hay una gran diferencia. La

destrucción y eliminación de diversos materiales (madera, algodón, lana, papel, etc.) por los microorganismos es una biodegradación y tales materiales son "biodegradables". Actualmente se puede afirmar que no existen, excepto en algunos casos particulares con materiales que no se usan en el sector del envase, microorganismos capaces de degradar a los plásticos y hacerlos volver al ciclo de la naturaleza.

Los microorganismos atacan con más facilidad a los materiales derivados de polímeros naturales (hule y celulosa); los polímeros totalmente sintéticos de cadena heterogénea como son los poliésteres, poliamidas, poliuretanos, son más susceptibles al ataque biológico que los polímeros sintéticos de cadena carbonada como en las poliolefinas, PVC y poliestireno; sin embargo, precisamente son estas tres grandes familias de plásticos las que se usan en los envases.

El plástico ecológico, plástico biodegradable denominado almidón termoplástico⁶⁷, tiene características que permiten su uso en muchos sectores donde la biodegradabilidad es requerida. El almidón termoplástico está compuesto por un porcentaje de plástico tradicional derivado del petróleo y por un derivado de la harina de maíz. A la fecha se ha logrado una combinación de 50%-50%.

Cada objeto producido con almidón termoplástico una vez convenientemente enterrado está destinado a desaparecer; durante pocas semanas si se trata de una película finísima, después de algunos meses si es una botella o envase.

La mayor inquietud acerca de la biodegradabilidad es el aspecto dual de degradación prematura y empaques de alimento que apoyan crecimiento bacterial.

La adición de aditivos degradables no parece práctica en tiraderos, pues los productos no se degradan en un tiempo razonable. Además, falta todavía definir degradabilidad y establecer sus límites medibles.

Al menos un grupo de la industria ha tomado la posición de que no es factible fabricar empaquetado de plástico que sea

67. El almidón termoplástico es una solución racional a la venta de los excedentes agrícolas.

fotodegradable o biodegradable porque la modificación química necesaria para dar estas propiedades puede perjudicar las propiedades deseables de los plásticos. Existe gran inquietud con los efectos en la salud de los compuestos que pudieran ser puestos dentro de los plásticos para hacerlos degradables, particularmente en el caso de empaquetado de alimento.

Algunos puntos contra la degradabilidad son:

- 1) No estamos seguros que la biodegradabilidad sea positiva.
- 2) Una cosa es hacer un aditivo degradable, materias primas para hacer materiales de empaquetado degradables, pero otra es hacer los formuladores para incorporarlo en productos que se descompongan rápidamente.
- 3) Cuanto más estable es el material plástico, mayor es su inalterabilidad (resistencia a la descomposición), por lo que no puede constituir un factor contaminante al no atacar las faldas acuíferas o los ciclos biológicos de la naturaleza.
- 4) La biodegradabilidad representa una pérdida de recursos.
- 5) En los tiraderos, los plásticos degradables no se descomponen más rápido que los productos comparables no-degradables y agregan volumen extra debido al material adicional que requieren para compensar el efecto de debilitamiento de su agente degenerativo.
- 6) Muchos en la industria de plásticos sostienen que los productos degradables podrían ser perjudiciales a una solución real como el reciclaje, pues si se infiltran dentro de materiales para ser reciclados pueden comprometer seriamente la calidad de los productos, ya que los aditivos usados contaminan su contenido, se prenden durante el procesamiento, producen productos finales inferiores y pueden en forma última cerrar a los recicladores.

A pesar de esto, el mercado para aditivos y otros productos que hacen a los plásticos degradables parece estar creciendo. Varias firmas de procesamiento de alimento ya han decidido dejar el uso de empaquetado de plástico espumado no-biodegradable y por ejemplo, con respecto al PEBD, Procter and Gamble ha anunciado la intención de fabricar 25% de sus recipientes plásticos

degradables.

En 1988 se produjeron cerca de 131,000 ton de plásticos degradables en Estados Unidos y para el año 2003 podrían llegar a 2.13 MM ton.⁶⁸

La demanda para plásticos degradables en Norteamérica (E.U.A y Canadá) se proyecta para expandirse más de 75%/año hasta 1992, a 385,500 ton.

La demanda será fuertemente dependiente de factores de mercado como actitudes del consumidor y acciones legislativas y regulatorias. Se espera que estas variables estimulen la demanda, de tal manera que cercanamente 15% de los desperdicios plásticos post-consumidor serán degradables en 1992, comparado a cerca de 1% en 1987.

La tabla 8.1 muestra el mercado para plásticos degradables en Norteamérica para 1987 y el proyectado para los años 1992 y 2000.

ARTICULO:	(Millones de lbs)			Crecim. Anual
	1987	1992	2000	(%)
Película	5	450	1,110	146.0
Presillas para bebidas	46	120	210	21.1
Desechables de PS	--	230	415	--
Otros mercados	neg.	60	215	--
TOTAL	51	850	1,950	75.5

Fuente: Hydrocarbon Processing - Marzo 1989

La perspectiva para la industria de los degradables podría sin embargo ser alterada substancialmente si los principales fabricantes de plásticos cambian sus políticas con respecto a la degradabilidad. Así por ejemplo, el COPPE (Council on Plastics and Packaging in the Environment) de los Estados Unidos se resiste a plásticos foto- y bio-degradables porque son, por diseño, no reciclables.

68. Ampacet calculó un crecimiento de 10-20% para plásticos fotodegradable y 70-100% para biodegradables.

8.3 - INCINERACION

Otra alternativa para el problema del desperdicio sólido es la incineración, con el uso del calor generado para producir energía en forma de vapor o electricidad. La mayoría de los polímeros tienen un valor de calentamiento excepcionalmente alto de 11,000 - 20,000 BTU/lb (3 a 4 veces el valor promedio para desperdicio municipal combustible), por lo que pueden proporcionar un componente de combustible útil para la incineración o pirólisis de la basura. Una libra de PE contiene 43,600 BTU; una de carbón contiene 25,400 BTU.

La tabla 8.2 compara los valores equivalentes de energía con las entalpías de combustión para algunos plásticos comunes cuando estos plásticos son quemados como combustibles.

PLASTICO:	Equivalente de Energía (MJ/kg)	Entalpia de Combustión (MJ/kg)
Poliétileno	69-72	43
Polipropileno	73	44
Poliestireno (transparente)	80	40
Poliestireno (alto impacto)	81	40
ABS	84	87
Poli(cloruro de vinilo)	53	18
Nylon-6,6 o -6	154-156	29
PET	84	31
Policarbonato	107	29

Fuente: Kirk-Othmer Encyclopedia - 1981

Los tres asuntos ambientales principales asociados con la incineración de los plásticos por los que es temida son:

- 1) Emisiones de cloruro de hidrógeno.
- 2) Emisiones de dioxina.
- 3) Metales pesados en la ceniza⁶⁹.

69. Para la ceniza del fondo del incinerador, la industria del plástico está encontrando substitutos para Pb y Cd y su uso en la fabricación de plásticos disminuirá en los 90's.

Los aditivos más dañinos son los metales pesados en colorantes y estabilizadores al calor, particularmente los basados en Pb o Cd y los ftalatos de plastificantes.

Sin embargo, la industria de depósito de desperdicio considera que si los incineradores son operados a temperaturas apropiadas (arriba de 1200°C) y cuentan con modernos sistemas de tratamiento de gas, la contaminación del aire puede controlarse a niveles razonables.

TABLA 8.3 METODOS GLOBALES DE DESECHO POR REGION EN 1989

REGION:	E.U.A	(X) EUROPA OCC.	JAPON
Tiradero ⁷⁰ / otros	85	55	25
Reciclaje/reuso	10	15	5
Incineración	5	30	70
TOTAL	100	100	100

Fuente: Hydrocarbon Processing - Agosto 1989

8.4 - RECICLAJE

Los plásticos se producen en su mayor parte a partir de alimentaciones de hidrocarburos⁷¹, por lo que deben ser reciclados como un medio de conservación de energía. Aunque la mayoría de los plásticos pueden incluirse fácilmente en combustibles derivados de desperdicio, una mayor conservación de energía puede lograrse reciclándolos como materiales plásticos. Por esta razón el reciclaje es favorecido sobre otras alternativas.

De todas las tecnologías de depósito de desperdicio, el reciclaje es la única que es impulsada por el mercado. Cuando la basura es reciclada, debe primero ser recolectada, luego clasificada en varios reciclables y finalmente procesada para venta.

70. Por lo que respecta a los tiraderos, actualmente existe una disminución del espacio de tiradero, con elevación de sus costos.

71. Actualmente los plásticos usan cerca de 2/3 partes de todas las alimentaciones petroquímicas producidas en los Estados Unidos.

Los programas de reciclaje para vidrio y aluminio ya están bien establecidos en los Estados Unidos y ahora la atención se centra en el plástico y el papel⁷².

Los plásticos tienen la peor tasa de reciclaje para cualquier material en la corriente de desperdicio; sólo 1% (100 M ton) de los plásticos fué reciclado en los Estados Unidos en 1984 y para 1988 la cifra fué aún menor.

Un estudio en Estados Unidos de la EPA (Environmental Protection Agency) determinó que cerca de 1/3 de todos los plásticos producidos son vendidos como productos desechables y que la mitad de la corriente de desperdicio plástico es desperdicio de empaquetado. El plan de la EPA para manejar desperdicios sólidos recomienda que Estados Unidos recicle 25% de tales desperdicios por 1992. Sin embargo, una reducción del 25% del mercado de empaquetado por 1995 es más realista. El empaquetado representa 31% del mercado total para plásticos, si esta meta se logra, esto contaría para una tasa de reciclaje de plásticos total de poco menos del 8%. A una tasa de crecimiento de 4% al año para 1995, las ventas totales de plásticos serán 33.4 MM ton; 8% de estas ventas es 2.7 MM ton que serán recicladas.

Con este escenario, la tasa de crecimiento para producción de plásticos vírgenes (PET, PEAD, PEBD, PS y PVC) declinará a 2.56% por año debido a material de reciclaje desplazando material virgen.

El reciclaje puede ser siempre atractivo como una fuente suplementaria de alimentaciones. Si la infraestructura del reciclaje se desarrolla plenamente, el consumo de resinas recicladas en E.U.A. podría llegar a 4,800 MM de libras para el año 2000. El consumo de varios plásticos reciclados crecerá durante 1990-1995 cerca de 8%/año; sin embargo, aún para el año 2000, ningún material reciclado representará más del 10% en cualquier mercado de resina virgen.

72. La industria del papel no puede manejar todos sus productos reciclados. Las fábricas de reciclaje cuestan cientos de millones de dólares.

Actualmente el reciclaje de plásticos, alguna vez una operación oculta para pequeñas compañías de manejo de desperdicio, está tomando las características de un gran negocio; se construyen nuevas plantas, se formalizan nuevos canales de distribución y materia prima y las compañías químicas más importantes establecen sus coinversiones. No obstante, el principal impulso para el crecimiento es la incrementada legislación más que una economía fuerte. Los principales abastecedores de resina han iniciado la mayor parte de la actividad, en parte para desarrollar tecnología y mercados para el reciclaje de plásticos y en parte parece para asegurar una porción de los materiales reciclables disponibles antes que la competencia por esos abastecimientos se vuelva más intensa. Las compañías más pequeñas se concentran en el campo de plástico mezclado (commingled) donde los costos de materia prima son más bajos. El gran reto para los recicladores de estos plásticos que salen de la corriente de desperdicio es reutilizarlos como fundición o material extruido homogéneo, o desarrollar métodos económicos para separarlos.

Para llevar a cabo un reciclaje exitoso los cuatro criterios esenciales son:

- 1) Una fuente continua de fragmentos-residuos adecuados.
- 2) Tecnología para reciclaje.
- 3) Aplicaciones y mercados para productos basados en los desperdicios.
- 4) Una empresa económica.

8.4.1- FUENTE CONTINUA

De entre los pasos necesarios para reciclaje (recolección, clasificación y procesamiento), el mayor obstáculo es sin duda conseguir un suministro suficientemente grande de material recolectado y separado listo para ser reciclado. Actualmente no existe un procedimiento automatizado que pueda separar a los plásticos de otros materiales, por lo que los reciclables

plásticos son reunidos por comunidades con planes de recolección *curbside*⁷³, recolectores privados, centros de reciclaje, sistemas voluntarios para comprar de vuelta recipientes o legislación de depósito de recipiente.

Como los mercados para plástico reciclado están creciendo aún cuando los programas para recolectar plástico postconsumidor son inadecuados, el COPPE (Council on Plastics and Packaging in the Environment) de E.U.A. quiere un sistema de recolección *curbside* para todos los plásticos⁷⁴; mientras que la SPI (Society of the Plastics Industrie) propone un código de envase para ser impreso sobre todos los envases de plástico para facilitar la separación⁷⁵.

A futuro aún se tiene que desarrollar una infraestructura más sofisticada que permita una conveniente separación de fuente *curbside* y recolección de reciclables, esto es, encontrar caminos para motivar al consumidor a regresar todos los plásticos. El éxito depende de educación y compromiso.

8.4.2 - TECNOLOGIA PARA RECICLAJE

Una vez separado de la corriente de desperdicio el material termoplástico debe ser calentado para ser reformado. Los termoplásticos contienen estabilizadores que evitan degradación o descomposición excesiva en el procesamiento inicial y formación subsecuente; sin embargo, algunos plásticos son más inestables termicamente y requieren la adición de más estabilizador de calor antes de reciclarse.

73. El consumidor debe separar la basura en botellas de vidrio, latas de aluminio, botellas de plástico, papel periódico y todos los otros en la "curb".

74. El sistema por código de COPPE ayuda a separar los recipientes de acuerdo a su material de construcción.

75. Los recipientes son etiquetados usando un sistema instituido por la SPI; los símbolos moldeados con códigos numéricos indican la resina primaria en estos recipientes.

La tecnología para el reciclaje se puede dividir en tecnología para recolección y clasificación, y tecnología de procesamiento.

A.- TECNOLOGIA DE RECOLECCION Y CLASIFICACION

Varios reciclables pueden ser separados y preparados economicamente para reventa en una instalación de recuperación de material (MRF). Para maximizar el volumen de reciclables recolectados es conveniente recolectarlos regularmente de casas; estos reciclables incluyen papel periódico, vidrio, aluminio, latas de estaño y recipientes plásticos que son recogidos por diferentes camiones de recolección y llevados a la MRF.

En una MRF típica los periódicos de los vehículos de recolección son puestos en una correa de transmisión y llevados directamente a una máquina de empacado y preparados para envío. Los reciclables mezclados son vaciados encima de otra correa que los lleva a través de una serie de pasos de separación.

Primeramente, un paso de separación magnética remueve latas de acero laminadas de estaño y otros materiales ferrosos y en seguida un paso de separación por remolino remueve aluminio y otros metales no ferrosos.

Los recipientes de plástico y de vidrio (ambos separados en forma manual), son entonces separados de acuerdo a su densidad a través del uso de una cortina en cadena sobre un plano inclinado. El vidrio es separado de acuerdo a tres colores diferentes y los plásticos son separados de acuerdo a tres categorías: PEAD no pigmentado, PET transparente y verde que se vende en forma directa, y los plásticos *curbside talling*⁷⁶ los cuales son depositados en tiraderos.

PLASTICOS MEZCLADOS (COMMINGLED)

La fácil identificación visual del PEAD, PET y PEAD/PET los hace relativamente fáciles de separar. Los demás recipientes

76. Los *curbside talling* son los recipientes de plástico que quedan después de la remoción de los recipientes de bebidas de PET y PEAD no pigmentado.

plásticos no son fácilmente identificables; sus colores, formas y materiales son a menudo especificados por los fabricantes para aplicaciones específicas. Sería difícil y costoso separarlos por tipo de resina, el valor del plástico resultante sería menor de aquel de materiales de resina genéricos debido a las variadas pigmentaciones y aditivos que son usados en la fabricación.

Los sistemas de separación que se desarrollan pueden facilitar la clasificación, división y posteriormente el reciclaje de los materiales

Los métodos usados para separar los plásticos difieren considerablemente:

1) En una planta comercial en el *Reino Unido* una mezcla de papel y plástico obtenida por tamizado de desperdicio sólido municipal se separa mediante un sensor que sopla las piezas de película plástica fuera de una cinta transportadora. El sensor trabaja mediante reflexión de un rayo laser.

2) En dos plantas de procesamiento de desperdicio en *Suecia* una mezcla de papel y plásticos obtenida por tamizado y clasificación por aire se calienta, con lo que las piezas de plástico se encogen y son separadas del papel por un ciclón.

Procesos experimentales o pilotos:

3) *Método francés*: separación de plástico y papel en una cinta transportadora húmeda sesgada por diferencias en adhesión de las varias piezas.

4) *Método japonés*: mezclas de papel y plásticos son humedecidas y el papel húmedo es empulpado a través de agujeros de tamiz, dejando atrás una fracción rica en plásticos. Existe un método similar en *Francia*.

5) *Método holandés*: se moja una mezcla de papel y plásticos antes de la clasificación por aire, de tal manera que el plástico seco

de baja densidad pueda ser soplado del papel húmedo.

6) En otro método, después de concentrar una mezcla de papel y plásticos mediante técnicas electrodinámicas, la mezcla se pasa a través de un artefacto que impone una carga electrostática causando que el plástico se separe en un tambo apoyado en tierra.

Los procesos antes descritos producen una mezcla de varios tipos de plástico.

Un método de separación involucra la *flotación-hundimiento* (float-sink) de las partículas en líquidos de diferentes densidades. Esta separación por flotación simplemente se apoya en diferencias de densidad para distinguir entre los plásticos, manteniendo a flote los materiales ligeros mientras que los pesados se hunden en el medio líquido. El método tiene el inconveniente que puede no tomar en cuenta cargas y espumas. Un ejemplo de este método es la separación de películas para agricultura (PE de PVC o PVF (polifluoruro de vinilo)).

Un método un poco más avanzado fué desarrollado para desperdicio plástico industrial o el reprocesamiento de artículos industriales de plástico obsoleto. La técnica es similar a la flotación por espuma de los minerales.

SEPARACION POR FLOTACION CON ESPUMA

Los residuos plásticos obtenidos de picar fragmento de alambre y cable para recuperación del conductor de metal o el residuo de las películas base después de la recuperación de plata a partir de placas de rayos X obsoletas, son cortados a piezas de aproximadamente 0.5 cm de diámetro y pasados a través de una serie de celdas de flotación por espuma que contienen mezclas acuosas propias de surfactantes. Al mismo tiempo se burbujea aire a través de las soluciones de agua para formar una espuma. La separación ocurre debido a diferencias de densidades de las piezas de plástico y su capacidad de humedecerse en los diferentes baños.

Los plásticos generalmente no son adecuados para flotación con aire en un medio líquido debido a la hidrofobicidad de los polímeros, la cual consiste en que las burbujas de aire se unen

demasiado fácilmente a las partículas de los plásticos, flotándolos a todas partes. Sin embargo, usando un par de agentes humectantes apropiados, se pueden alterar selectivamente las características de humectación del plástico, volviendo al polímero hidrofílico, de manera que las burbujas de aire no se puedan adherir. Aún plásticos con idéntica densidad pueden separarse con un alto grado de precisión. Una unidad puede recuperar PVC de una mezcla con otros plásticos, PP de PE, alta densidad de baja densidad, poliésteres de triacetato de celulosa y numerosos plásticos de no-plásticos. El grado de separación es alto y las propiedades de los plásticos separados indican que pueden ser usados a nivel comercial. El método parece ser más adecuado para corrientes de desperdicio industrial de plásticos.

B.- TECNOLOGIA DE PROCESAMIENTO

METODOS MECANICOS

La tecnología para reciclar plástico de fuente segregada (corrientes relativamente puras de composición uniforme) ha estado bien establecida por varios años; material comprimido por compresión machacado o embalado es molido y lavado en varios pasos; el PET es separado por flotación en agua o aire y el papel, aluminio y PEAD por técnicas electrostáticas. Los plásticos puros son luego peletizados y vendidos, extruidos a productos, o vendidos a compañías que reutilizan PET para hacer polioles, poliuretanos o hilo de fibra poliéster. El PEAD a través de la misma ruta puede ser reciclado directamente a envases.

La tecnología usada para fabricar productos a partir de los plásticos *curbside tallings* es la tecnología de procesamiento para plásticos *commingled* los cuales no son fácilmente reutilizados.

El método de reciclaje más popular es un proceso de moldeo por extrusión con el cual plástico mezclado granulado es fundido y moldeado en material en barra o tablonés.

En los métodos mecánicos varias extrusoras especiales y

artefactos similares han sido desarrollados para procesar mezclas de plásticos de desperdicio para reciclaje.

Una máquina para tal caso es la *Mitsubishi Reverzer* (Japón) que mezcla en forma íntima una mezcla fundida de plásticos para obtener propiedades físicas finales aceptables. Varios criterios para usar esta máquina han sido definidos; el principal es que la alimentación no debe ser de mezclas muy diversas de plásticos. La mezcla debe ser sujeta por un corto tiempo a una alta tasa de corte a alta temperatura para lograr mezclado intensivo a una viscosidad mucho menor que aquella de la masa fundida del plástico normal. Después de la homogenización, la masa fundida debe ser transformada directamente en el producto terminado para evitar un paso de procesamiento adicional. Para producción eficiente, la materia prima para reciclaje debe tener una composición aproximadamente constante.

Otra máquina para la extrusión de mezclas de desperdicios de plástico es la *Klobbie* (Suiza). Esta máquina ofrecida por Rehsif S.A. es una extrusora adiabática que homogeniza y plastifica la alimentación e introduce la mezcla fundida dentro de un molde enfriado externamente. La máquina acepta desperdicios industriales que contienen hasta 15% en peso de materiales no-termoplásticos. Algunas veces se añade 5% en peso de papel como un agente de reforzamiento. El contenido de PVC en la alimentación es mantenido abajo de 15%. La función de la máquina puede compararse más al moldeo por inyección-extrusión que a una extrusión continua.

Otro artefacto para mezclar y extruir termicamente plásticos mezclados a partir de varias fuentes ha sido desarrollado en Bélgica. El tiempo de residencia para el plástico procesado es muy corto lo que permite procesar aún a los materiales menos estables termicamente como el PVC.

Actualmente la máquina más utilizada para procesar plásticos commingled es la *máquina de extrusión ET-1*. Esta es básicamente una extrusora que usa un tornillo adiabático para fundir y moldear estos plásticos y es capaz de procesar la mayor parte de los tipos

de materiales termoplásticos mezclados densificados, incluyendo muchos desperdicios plásticos altamente contaminados. Puede moldear a una tasa de 400 lb/hr objetos de cualquier sección transversal continua o ahusada de hasta 6 x 6 pulgadas y hasta 12 pies de largo. La masa fundida se vacía dentro de formas de 12 pies que pueden ser diseñadas en una variedad de figuras estructurales incluyendo tablonos o láminas. La unidad⁷⁷ puede manejar PET o PEAD puros así como plásticos mezclados contaminados hasta con 10% de metal o vidrio.

Otra alternativa reciente para extruir plásticos commingled ha sido presentada por la *Plastics Recycling Inc. (Iowa)*. La máquina trabaja con una alimentación de 1000 a 1,500 lb/hr aún.

METODOS QUIMICOS

Un acercamiento diferente para el reciclaje es intentar producir materiales de alto valor agregado a partir de desperdicio plástico mezclado usando métodos químicos reactivos. Además de separar plásticos mezclados en la basura, el proceso puede, a diferencia de otras tecnologías, separar diferentes polímeros genéricos unidos físicamente en un producto. El principal problema de estos métodos son los altos costos de producción.

En un proceso se muele primero en forma ordinaria desperdicio de plástico que contiene tantos como 6 diferentes polímeros y luego se descargan de golpe dentro de un recipiente que contiene un solvente (xileno). Elevando la temperatura en forma precisa se pueden disolver selectivamente los polímeros uno por uno. El secreto es que la disolución se lleva a cabo a una baja concentración de polímero. A la fecha, el proceso está siendo demostrado en el laboratorio.

La conversión química experimental y comercial de los plásticos es de mucho interés; unos cuantos polímeros (en forma notable el polimetil metacrilato) se desligan para *regenerar monómero* cuando

77. El proceso ET/1 aún no está optimizado.

son calentados. Este método ha sido usado a nivel comercial para producir monómero a partir de ciertas fuentes de fragmento expedito adecuado. El teflón (PTFE) también genera monómero cuando es calentado al vacío.

Los plásticos de desperdicio pueden ser reciclados a una variedad de productos químicos mediante *pirólisis*; el desperdicio plástico podría ser pirolizado a un combustible gas o líquido. Han habido propuestas y algunos datos experimentales para la acetilación, hidrogenación y eterificación. La termodinámica y cinética de varias posibles reacciones de poliolefinas, PS y PVC han sido calculadas. Se han publicado datos experimentales para la oxidación catalizada con metal de PE con oxígeno u ozono; los productos reportados son similares a azúcares y podrían ser usados como alimentación para conversión biológica o como un intermediario químico.

La pirólisis de ciertos plásticos de desperdicio, particularmente PE, forma ligaduras olefinicas; esta puede realizarse en presencia de una molécula reactiva como es en la pirólisis de PE en presencia de anhídrido maleico para formar copolímeros que contienen grupos carboxilos. La pirólisis de PVC produce ácido hidroclicórico; el plástico de desperdicio de este tipo puede ser una fuente de HCl.

Un ejemplo del craqueo de los plásticos para convertirlos a químicos valiosos es un estudio de planta piloto usando un reactor de lecho fluidizado de arena; el producto recuperado depende en gran medida de la naturaleza del plástico usado y la temperatura aplicada:

- PE craqueado a 740°C; los principales productos fueron: 16.2% de metano, 25% de etileno, 29% de BTX más otros aromáticos y 7% de cera.
- PS a 740°C: se recuperó 71.6% de estireno.

Un reporte de la *República Popular de China* describe la conversión química de desperdicio textil o residuo de fibra de policaprolactama (nylon-6) y poliacrilonitrilo. El nylon-6 es craqueado termicamente para formar caprolactama y el residuo de

pollacrilonitrilo es saponificado con NaOH, acidificado para formar poli(ácido acrílico) y separado mediante extracción con alcohol. El mismo reporte menciona la recuperación de ácido tereftálico a partir de PET por hidrólisis alcalina, decolorización con carbón activado y acidificación.

8.4.3 - APLICACIONES Y MERCADOS PARA LOS PRODUCTOS

Han habido varias propuestas de nuevas aplicaciones para plásticos reciclados, de las cuales pocas, si alguna, han sido comercializadas, usualmente porque el usuario no ha reconocido la naturaleza química de los plásticos según la afecta el reciclaje; como un ejemplo, botellas de leche de PE fueron cortadas y alimentadas dentro de una máquina de moldeo o extrusora; cuando el plástico era calentado producía olores nocivos insoportables, probablemente por la quema de los residuos de leche.

La clave para el uso extendido de plásticos separados de desperdicio es satisfacer las especificaciones para usos comunes y no depender de unos pocos clientes para aplicaciones de especialidad.

En el reciclaje de cualquier material las especificaciones de los usuarios deben ser cumplidas y, en su turno, las especificaciones determinan la tecnología de separación y procesamiento de reciclaje a usarse. Cuando los plásticos son separados de una mezcla de materiales, especialmente de una mezcla de diferentes tipos de plásticos, las propiedades finales deben ser predecibles dentro de un rango consistente y útil.

Una característica de los plásticos es que generalmente no pueden ser usados en mezcla ya que cada tipo genérico tiene al ser fabricado un rango de propiedades mecánicas que al mezclarse con otro, la mezcla no tiene las propiedades ni de uno ni de otro siendo a menudo endeble. Se han hecho varios intentos por diversos métodos para superar este problema, añadiendo por ejemplo un compatibilizador para obtener una colección consistente de

propiedades.

Algunos primeros estudios han mostrado por ejemplo, que mezclas de PS y PEAD virgen presentaron propiedades mecánicas superiores en comparación con aquellas de PE. Las investigaciones revelaron propiedades mecánicas consistentes de productos fabricados a partir de mezclas "commingled" no lavadas⁷⁸; su extrusión a perfiles o contornos lineales resulta en productos de un bajo módulo de naturaleza relativamente flexible.

En un estudio se combinó remolienda de planta de espuma de PS repetitizada con las mezclas "commingled". Estos experimentos mostraron que el PS podía ser fácilmente incorporado dentro de ciertas mezclas y el resultado de esta incorporación es un material con propiedades mecánicas mejoradas.

El CPRR (Center for Plastics Recycling Research) que llevó a cabo el estudio, encontró que la adición de PS a la mezcla incrementó enormemente las propiedades mecánicas⁷⁹ del producto "commingled". Parece que la adición hasta de un 35% en peso de PS puede mejorar todas las propiedades compresivas sacrificando la ductilidad.

Una posible explicación de este fenómeno es que el PS, el cual es un polímero brillante a temperatura ambiente, reforza la matriz de la mezcla en una forma similar a aquella de cargas que son usadas en materiales compuestos, aún cuando el PS y las poliolefinas se consideran generalmente incompatibles.

En la combinación de plásticos diversos no es fácil lograr una mezcla para un producto compatible; sin embargo, la mezcla puede ser fácilmente procesada a artículos de gran sección transversal que tienen fuerza significativa y utilidad de servicio.

Así por ejemplo, la *máquina ET/1* es capaz de fabricar postes y pilares, palos largos, estacas, tabloncillos, tablillas y otros productos cuyas longitudes sobrepasan grandemente sus dimensiones de sección transversal, así como productos cuyas secciones

78. La mezcla de plásticos "commingled" no lavada y no separada esta compuesta en su mayoría de poliolefinas (principalmente PE);

79. Las propiedades mecánicas probadas fueron: el módulo, el esfuerzo al rendimiento, y la resistencia a la compresión.

transversales relativamente grandes (una pulgada o más) son constantes o ahusadas en una sola dirección.

Los productos posibles de la *Klobbie* son estacas, postes para valla, etc.

La máquina de la *Plastics Recycling* se utiliza para estructuras de relleno de espacio (postes artificiales de vallado y conexiones de ferrocarril, tabloncillos decorativos, etc.), para uso en agricultura y para decoración de jardines (bancas para parques).

Otros productos que se obtienen por el método de moldeo por extrusión son: jergones, cunetas para soportar rollos de acero, componentes para construcción de diques y estructuras relacionadas.

La composición de los plásticos mezclados de desperdicio postconsumidor se espera varíe ligeramente debido a la naturaleza de la corriente de desperdicio plástico. La variación afecta la composición, pero se ha encontrado que tiene poco efecto sobre las propiedades físicas de los productos moldeados resultantes.

Los materiales "commingled" reciclables están limitados a aplicaciones de este tipo, lo que trae consigo el problema del mercado limitado de estos usos. Un problema adicional está relacionado a su abreviatura de la cadena de reciclaje; los productos no son factibles de ser reciclados por segunda vez debido a sus características físicas inferiores. Al mismo tiempo, estos productos es poco probable que sean regresados para reciclaje porque los artículos tienden a ser usados predominantemente en aplicaciones comerciales o industriales.

Por esta situación, el único método de reciclaje para plásticos que limita la producción de plásticos vírgenes (ahorro de recursos no renovables) es el reciclaje de resina sencilla. Los plásticos de resina sencilla son reciclables en aplicaciones similares a sus originales.

Por ello es mejor intentar separar mezclas de acuerdo a tipos genéricos, aunque esto no es siempre posible.

8.4.4 - EMPRESA ECONOMICA

La mayoría de las plantas para reciclaje apuntan hacia dos materiales de alto consumo ampliamente usados: PET (botellas) y PEAD (empaquetado).

La economía del reciclaje indica que materiales reciclables

TABLA 8.4 ECONOMIA DEL RECICLAJE DE PLASTICOS	
	Centavos/libra
Desglose de costos:	
Costo de la materia prima	0
Recolección del plástico	5-6
Clasificación por tipo de plástico (PET, PEAD, agua, jugo de naranja y botellas de leche, PEAD botellas de detergente, PEAD copas base y PEAD botellas de blanqueador.)	2-3
Remolinado	4-6
Lavado y secado	6-10
Costo del reciclador	17-25
Utilidad del reciclador	3-6
Precio de mercado para la hojuela de resina	20-31
Peletización	8
Entrega en carros recolectores	2
Costo de mercado para pelets no reforzadas	30-41

Fuente: Hydrocarbon Processing - Mayo 1990

mezclados deben ser recolectados en sus fuentes (casas). La economía para PET y PEAD reciclados se ve atractiva siempre y cuando mantengan diferencias en los precios de polímeros reciclados y vírgenes⁸⁰ (gracias a programas de recolección "curbside" obligatorios).

Suministros escasos y altos precios de mercado para muchos plásticos de alto consumo están creando hoy en día un mercado favorable para plásticos reciclados; sin embargo, nuevas plantas de resinas se ponen en marcha, incrementando la disponibilidad de los plásticos y dejando caer los precios. A pesar de ello, la demanda de materias primas vírgenes decrecerá debido a la cantidad de material reciclado regresado al mercado.

80. La mayoría de los compradores en los Estados Unidos sienten que el material reciclado debe venderse con un descuento de cerca de 10 centavos/libra por abajo del material virgen.

Las principales diferencias de calidad entre el material reciclado y el virgen son:

- 1.- Las variaciones lote-a-lote pueden ser más amplias.
- 2.- El contenido de suciedad puede ser mayor.
- 3.- El color puede estar ligeramente fuera.
- 4.- Puede haber impurezas en productos reciclados que no se encuentren en material virgen
- 5.- El material no satisface estándares de la FDA (Food and Drug Administration) para aplicaciones en contacto con alimento.

A continuación la tabla 8.5 muestra las principales conversiones hechas a la fecha entre compañías químicas para el reciclaje de los plásticos.

TABLA 8.5:	COINVERSION	CAPACIDAD DE PLANTA	PRODUCTO(S)	COMENTARIOS
1)	Du Pont (1) + Waste Management (2) (1) Usará material reciclado. (2) Colectará y separará desperdicio.	40 MM lbs/año	PET Y PEAD → Otros	Du Pont modificará y elevará de grado el material para un amplio rango de usos de alto-valor agregado.
2)	Wellman* (1) + Browning Ferris Ind. (2) (1) Reciclaje. (2) Recolección.		PET Y PEAD	Tecnología de separación: Flota/Hunde de Dow. Proceso de flotación para separar PET de PEAD y contaminantes.
3)	Dow Chemical (1) + Domtar (2) (2) Fabricará empaquetado industrial y materiales para construcción.	50 - 75 MM lbs/año	PET Y PEAD	
4)	Dow Chemical (1) + wTe Corp. (2) (3) BF Goodrich participará en el proyecto tomando el PVC separado de los otros plásticos y vendiendo el producto final.	Proyecto de Investigación (No negocio)	PET Y PEAD → Otros	Proceso para aislar automáticamente productos específicos, especialmente PET y PEAD de una mezcla de plásticos rígidos. Abarcará todos los plásticos incluyendo película (primero en los E.U. en incluir desperdicio de PS generado en casa).
5)	Procter and Gamble (1) + Plastipak Packaging, Inc. (2) (1) y (2) Introdujeron una botella hecha de PET 100% reciclado.	30 MM lbs/año	Productos de empaquetado de PEAD	Introdujo las primeras botellas comerciales que incorporan PEAD post-consumidor reciclado. (P & G trabajó con 3 procesadores).
6)	ITC Corp. (1) + AKW (2) (2) Proceso llamado PolySource.	1 ton/h	PEAD	El sistema recupera solo PEAD, el plástico restante no es procesado.
7)	Amoco Chemical (1) + wTe Corp. (2) (1) Amoco Foam Products. (2) Diseñó y opera la planta.	1 MM lbs/año Inicialmente 1000 lbs/h. 700-1000 lbs/día de PS	PS	Solo 5-8% del desperdicio es PS, el resto es papel y alimento. Polímero a partir de recipientes de alimento regresado para uso en construcción.
8)	Mobil Chemical + Genpak Corp.	3 MM lbs/año	Empaquetado de PS a pellets de resina.	Utiliza copas y charolas de espuma de PS y cubertería de PS de cafeterías.
9)	Occidental Chemical	20 MM lbs/año	PVC	Iniciará hasta dentro de 3 años (1992).
10)	General Electric Plastics ^b (1) + Luria Bros. (2) (3) + T.Colonel.		Plásticos de Ingeniería	Recuperará los plásticos de ingeniería usados en defensas e interiores de autos.

* Wellman es el mayor reciclador en Estados Unidos.

^b Para fines de esta tabla se habían convertido 2 MM de libras de plástico a toneladas.

Notas adicionales respecto a la tabla 8.5 de coinversiones:

1) *Du Pont* ha desarrollado aditivos y modificadores para aumentar de grado a resinas de calidad los plásticos reciclados y ha demostrado que pueden procesarse con tecnología existente. *Du Pont* tiene muchas maneras de compatibilizar plásticos mezclados como es adaptando modificadores de reología o endurecedores a las corrientes post-consumidor mezcladas. Las modificaciones podrían incluir polímeros injertados por reacción y terpolímeros que actuen como un agente de atadura para otros dos polímeros.

5) *Procter and Gamble* dice que las botellas de PEAD son difíciles de reciclar debido a sus diferentes colores y tendencia a absorber contaminantes. Aunque los sistemas de lavado de hojuela de PEAD reciclado han sido mejorados, las botellas de PEAD absorben cantidades considerables de trazas de material de sus contenidos que son muy difíciles de remover totalmente. Estos problemas llevaron a las estructuras coextruidas, en las cuales la capa interna (20% del grosor de pared) es de PEAD virgen no-pigmentado para proteger los productos.

Para uniformidad de color y buena apariencia de superficie, la capa externa (25% del grosor) es de PEAD virgen pigmentado. Todo el reciclado va a la capa central (55% del grosor) de la cual 20-30% es desperdicio post-consumidor y el resto rebaba de planta

Para botellas coloreadas más oscuras, la compañía está experimentando con una estructura de dos-capas que consiste en una capa interna virgen no pigmentada y una capa externa pigmentada de material virgen reciclado y remolinado.

6) El proceso *PolySource* de *AKW* (comercialmente avanzado) utiliza hidrociclones para clasificar por humedad plástico lavado, granulado. El proceso usa además un avanzado sistema de clasificación alemán, el cual acepta desperdicios de plásticos postconsumidor y los separa de acuerdo a tipo específico para el procesamiento subsecuente. A diferencia de otros sistemas, el proceso *PolySource* es completamente mecánico y no usa solventes.

El PEAD recuperado es luego extruido a pellets para usarse como

remolienda. El producto tiene pocas ppm de impurezas, por lo que puede venderse al mismo precio que el material virgen.

7) Descripción del proceso wTe:

El desperdicio mezclado se envía a través de una instalación donde se abren las bolsas y se libera el material, exponiéndolo al proceso. Posteriormente el material pasa a través de un tamiz rotatorio que separa el material más grande del resto. En ese punto, plásticos, papel y otros materiales grandes van a un sistema de clasificación por aire que separa el material ligero (PS) del material pesado. El PS y papel pasan luego a través de un proceso de formación de pulpa y lavado; como el PS no se transforma en pulpa como el papel, puede ser tamizado. El PS limpiado continúa a través del sistema pasando a un granulador y secador, terminando en forma de hojuela. Al final es enviado fuera de la planta para peletización.

El Ps sale del proceso en forma de hojuelas que pueden ser secadas, formadas en pelets y usadas para bandejas de plástico y materiales para construcción. El papel es recuperado como una pulpa seca, mientras que el resto del material es formado a pelets de combustible derivado de desecho densificado (dRDF), para usarse en quemadores de desperdicio sólido.

El material reciclado mediante este proceso puede ser ofrecido a un costo 20-25% menor que el PS virgen.

10) *General Electric Plastics* (Polymerland Inc.) va más allá de partes automotrices⁸¹ y resinas G.E. estrictamente, para incluir todos los tipos de plásticos como fuentes post-productor, post-procesador y post-consumidor.

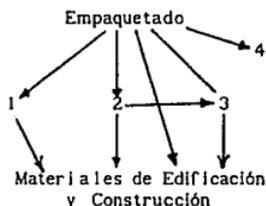
Los materiales para construcción sirven como un lugar razonable para enterrar plásticos reciclados porque cuando se empleen ahí, tendrán una vida útil medida en años o décadas. Los materiales de alto desempeño usados primero en aplicaciones de vuelta-rápida como empaquetado para consumidor podrían luego moverse a aplicaciones de vuelta más lenta, menor desempeño como en aparatos

81. La recuperación de plásticos para la industria automotriz está todavía en la etapa piloto.

o mercancías para el hogar y finalmente podrían ser usados en forma mezclada (commingled) para materiales de construcción donde la vuelta es medida en muchos años.

De esta forma el plan de reciclaje de General Electric contempla la reutilización múltiple de plásticos:

- 1^{er} Uso:
Mercados de rápido cambio.
- 2^o Uso:
Mercados de cambio de medio rango.
- 3^{er} Uso:
Mercados de cambio de largo rango.



1: Aparatos para el hogar.

2: Usos automotrices.

3: Equipo de cómputo.

4: Equipo industrial.

Fuente: Chemical Engineering - Noviembre 1987

Otra manera de atacar el problema es combinar componentes de plástico de tal forma que se facilite el reciclaje. Un ejemplo son los componentes de plástico de partes delanteras hechos de materiales que son miscibles entre sí.

El residuo triturado de autos forma una buena alimentación para procesos de moldeo o extrusión (1 MM de ton/año en E.U.) y podría reemplazar ABS virgen.

Para 1994 los termoplásticos de G.E. serán reciclados como resinas GEABX para competir con el ABS virgen.

8.5 - PRINCIPALES POLIMEROS A RECICLAR

Los polímeros con mayores perspectivas para ser reciclados son: PET, PEAD, PS, PEBD y PVC. A la fecha existen algunos recicladores de estirenos, acrílicos, PVC y otros plásticos pero el grueso del reciclaje está enfocado definitivamente al PET y PEAD; esto debido a que son fácilmente distinguibles de otros recipientes por lo que son las únicas resinas recolectadas en cierta cantidad para el reciclaje de resina sencilla.

En 1988 cerca de 175 MM lbs de PET y 90 MM lbs de PEAD fueron recicladas en los Estados Unidos; en 1989, 20% del PET producido fué reutilizado y sus fabricantes esperan que por 1992 llegue al 50%.

Las botellas regresadas para reciclaje comunmente consisten de un cuerpo hecho de PET y algunas veces una copa de PE media densidad; incluyen una tapa de aluminio y un papel o etiqueta de hoja delgada de metal unidas en forma adhesiva; estos componentes deben ser separados antes de que los plásticos puedan ser reutilizados. El método general de separación consiste en cortar la botella en piezas pequeñas y usar técnicas flotar-hundir, separación por aire, o ambas.

8.5.1 - POLIETILEN TEREFALATO (PET)

Es poco probable que el PET sea adecuado para reutilización como un recipiente de bebida debido a la posible contaminación que podría interferir con el moldeo por soplado o con la limpieza requerida para un paquete de envase de alimento. Por ello, el PET recuperado es usado para objetos moldeados, para hacer fibra de bajo grado⁸², para formar nuevos plásticos termoestables y en conversiones químicas para moldeo de resinas de poliéster

82. El mayor uso para PET reciclado es en el hilado para fibra como entrecapa en vestimenta o para tapicería.

insaturado. Para la conversión química del PET, un paso idóneo sería la reacción con un glicol para formar un poliéster líquido y la incorporación subsecuente de una difuncionalidad para reacción posterior a una resina termoestable.

Los más recientes desarrollos para PET involucran:

PET reprocesado se moldea a botellas para aceite de motor (recolección de estas mismas para hacer nuevas) y de la industria química para el hogar.

1) *Proceso de Reko BV*, unidad de DSM para PET:

La mollienda y el sistema de clasificación propio produce PET reciclado con tan poco como 5 ppm de material no soluble y contaminación de poliolefina de menos de 50 ppm; sin embargo, depende de límites altamente específicos en los tipos de diseño de botellas aceptados, sin contaminación de PVC o tapas de aluminio.

2) *Proceso Goodyear Tire and Rubber*:

Convierte PET postconsumidor a químicos intermedios (no revelados), que producen PET virgen que cumple requerimientos grado alimento. El proceso puede regresarse a etilenglicol y ácido tereftálico si esto es económicamente favorable.

También se han estado desarrollando aplicaciones de termoformado para material reciclado:

3) *Trio Products* extruye lámina a partir de botellas PET redemandadas para termoformarlas en cartones transparentes para huevo.

4) *Desmacon (Holanda)* y *Montplas (Canadá)* usan fragmento de botella de PET para fabricar copas base termoformadas para nuevas botellas.

8.5.2 - POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD)

La resina de PEAD reprocesada ha sido mezclada con ayudantes de proceso y modificadores de flujo para su reuso en copas de base negra. Otros grados de PEAD redemandado son coloreados o llenados con vidrio o talco para uso en cestos, tubería y partes moldeadas por inyección. Otros fragmentos pueden ser mezclados con resina virgen para hacer botellas opacas no utilizables para alimento.

Las botellas de PEAD redemandadas podrían incrementar en los E.U.A. de 50 MM de libras en 1987 a más de 500 MM por 1992. La tabla 8.6 presenta los mercados de uso final para el PEAD redemandado.

TABLA 8.6 MERCADOS DE USO FINAL PARA PEAD REDEMANDADO		
Artículo:	(Millones de libras)	
	1987	1992
Botellas	--	115
Tambores y cubetas	20	90
Juguetes	--	15
Tubería	30	80
Lámina	--	25
Cajas y envolturas	--	105
Otros	4	130
TOTAL	54	560

Fuente: Chemical Economics Handbook - Mayo 1989

8.5.3 - POLIESTIRENO (PS)

Actualmente se ha prohibido el uso del PS en muchas aplicaciones, principalmente en la espuma para empaquetado de alimento. Algunas de ellas han sido convertidas a productos de papel y otras nuevas no han progresado. Por esta situación, los productores líderes de PS en Estados Unidos formaron la NPRC

(National Polystyrene Recycling Co.)⁸³ con cuatro instalaciones de reciclaje de PS planeadas para 1990 con una capacidad para procesar 13 MM lbs/año.

La meta de la NPRC es reciclar 25% de todos los productos de PS desechables para 1995, una cantidad que excede la tasa actual de reciclaje del papel y el vidrio.

El proceso de reciclaje de PS maneja copas, platos, cajas para comida rápida, materiales de empaquetado, utensilios plásticos para alimento, recipientes claros de plástico para alimento y otros materiales de PS. El proceso comienza con la clasificación a mano para remover artículos como papel y popotes; el PS es luego molido en piezas pequeñas, lavado con químicos para remover residuos de alimento, calentado hasta fundirse y luego reformado en nuevas pelets sólidas de resina de PS. Esta resina es luego transportada de la planta de reciclaje a compañías que transforman las resinas en productos finales como accesorios para oficina, artículos para el hogar (que no tengan contacto con alimento) y muchas otras aplicaciones. Estos productos pueden todavía volver a reciclarse cuando su vida útil termina.

El uso de PS reciclado es limitado solamente por la disponibilidad de material reciclado listo para procesamiento. Actualmente la mayor parte de los sistemas de reciclaje, aún aquellos que recolectan recipientes de plástico, no recolectan PS; sin embargo, este debe estar disponible para recicladores en grandes cantidades partiendo de fuentes como los restaurantes de comida de servicio rápido.

La clave económica para el PS es recolectar el plástico con otros materiales, pues de esa forma el costo incremental para separar espuma de PS no es importante, con lo que sería posible procesar una resina de PS reciclado a un costo altamente competitivo con material virgen.

83. Los participantes de la NPRC son Fina Oil, Amoco, ARCO, Dow USA, Huntsman, Mobil y Polysar.

8.5.4 - POLICLORURO DE VINILO (PVC)

El uso de recipientes y empaquetado basados en PVC también ha sido restringido.

Las rutas de reciclaje apuntan a recuperar PVC ya sea por sí mismo o compuesto con aditivos. El desperdicio de la fabricación para tapizado de carros respaldado en tejido ofrece los mayores incentivos para reciclaje de PVC.

Todos los procesos para PVC vinculan cortar el residuo de alimentación, disolver materiales no-fibrosos en un solvente y recuperar estos materiales (después de filtrarlos fuera de las fibras) por evaporación y secado.

1) *Gerwain Chemical Corporation (proceso de Horizons Research):*

El producto de PVC sale en forma compuesta, muy adecuado para recubrimientos de cable.

Comercialmente, además de tratar vinilo respaldado en tejido, Gerwain ha puesto a prueba el proceso para residuo de PVC apoyado en poliuretano y para la recuperación de poliésteres a partir de desperdicios de película fotográfica y de rayos X.

2) *Hafner Industries:* El método ofrece control de proceso en factores como color, composición y peso molecular del plástico reciclado. La ruta puede recuperar PVC en forma de compuesto con plastificantes y estabilizadores; o como una simple resina con una producción separada de ingredientes de composición que pueden ser reutilizados. Se piensa que el método aceptará en forma final cualquier mezcla de desperdicios industriales u orgánicos de basura municipal.

El PVC es un problema para la composición de plástico mezclado pues si hay muy poco tiende a descomponerse durante la extrusión, liberando gas hidroc্লórico ácido corrosivo. Una solución es llevar el material por la extrusión a una concentración más elevada, realizando la extrusión a una temperatura más baja. Una

tecnología alterna ocupa plástico mezclado con una porción de 50% de PVC o PE; esto se calienta a 160°C y luego se tritura en una máquina de amasamiento, la mezcla homogeneizada es luego inmediatamente moldeada por compresión en láminas, canalones, mosaicos de piso u otras formas.

CONCLUSIONES

Hablando específicamente del comportamiento en el desarrollo de las resinas plásticas, podemos afirmar que son en realidad los mercados los que marcan las propiedades de los polímeros; los requerimientos técnicos del mercado afectan la planeación y la selección del proceso cuando se desarrolla la estrategia para hacer modificaciones en las líneas existentes, para la expansión al agregar nuevas líneas, o para el diseño de nuevas plantas.

El problema de sobrecapacidad que cubrió la industria de las poliolefinas a inicios de los 80's comenzó a superarse en 1986. Durante 1987 y 1988 los mercados se estiraron, las tasas de operación aumentaron y los precios se recuperaron; por ello se puso en marcha la construcción de nuevas plantas para fabricar PP y la amplia familia de PEs. Sin embargo, tantos nuevos proyectos fueron anunciados y llevados a cabo en todo el mundo en este período, que para inicios de los 90's se ha vuelto a presentar el problema de sobrecapacidad, reduciéndose los márgenes de utilidad a niveles de 1986.

Durante este mismo período, por lo que hace al PVC y al PS, solamente se realizaron trabajos menores de expansión en líneas, debido a que ambos materiales estuvieron en sobreoferta.

El problema de la sobrecapacidad se genera cuando la nueva capacidad, anunciada con fecha de inicio a corto plazo, se basa en proyecciones de venta y no en demanda real, dando como resultado algunas clausuras, puesto que, las ya de por sí bajas ganancias para algunas unidades de alto costo, podrían no existir.

Con esta situación, la industria podría asentarse a cinco o más años de estabilidad relativa, durante los cuales los bajos márgenes de ganancias limitarán la inversión para nueva capacidad.

Sin embargo, la demanda de resinas plásticas es fuerte y continúa creciendo sin existir señales de una tendencia inversa. La sustitución de la madera, vidrio y otros materiales, la cual tiende a detenerse cuando los precios de las resinas plásticas están subiendo, aumentará en el mercado actual más favorable.

Durante los últimos años también han surgido materiales nuevos, afirmándose el uso de aleaciones, mezclas y compuestos.

En adición al reemplazo de materiales tradicionales, muchos de los grados especiales de las resinas plásticas commodities pueden reemplazar polímeros de ingeniería, particularmente donde las aplicaciones han sido sobreespecificadas. Los nuevos polímeros de ingeniería y elastómeros formados a partir de la copolimerización de comonomeros commodities, deberán encontrar algunos mercados completamente nuevos.

Los polímeros de alto consumo se substituyen entre sí, principalmente por motivos de precio. El PS por ejemplo, que depende fuertemente de la industria de empaquetado, está siendo reemplazado en muchas aplicaciones por los más baratos PEAD, PP o en algunos casos el PET.

La sobreoferta actual provoca mayor competencia entre los productores de resina que buscan innovaciones en la tecnología de procesos para asegurar bajos costos de producción, fomentando la investigación y el desarrollo. Grandes esfuerzos se harán para desarrollar procesos más racionales y últimos o definitivos, catalizadores de alto desempeño y alta función, y procesos de polimerización para satisfacer las diversas necesidades de mercado, especialmente en los nichos de mayor valor agregado.

Se proyecta que el crecimiento de las resinas plásticas pernezca positivo durante los próximos cinco años; 1%-3%/año en el caso del PVC y PS; 3%-6%/año para las poliolefinas. Los grados de PEBD son los de movimiento más lento, pero los nuevos grados lineales y el PP todavía muestran fuerte crecimiento, 7%-10%/año.

Mientras que este aumento en consumo es guiado por los países en desarrollo, el consumo de resinas plásticas clásicas en los países industrializados se ha estabilizado o decrece. Son los nuevos materiales los que sostienen el crecimiento del consumo de las resinas plásticas, siendo un claro ejemplo el caso del homopolímero de PP vs los copolímeros.

La tecnología para PVC se ha desarrollado rápidamente en los últimos años. Se ha tratado de establecer un rango en el cual se obtengan los beneficios de la tecnología de reactor grande y se elimine cualquier problema operacional, para de esta manera substituir por completo la tecnología que emplea reactores pequeños.

Los desarrollos en el área de cinética de polimerización y química coloidal y de superficie están guiando a un mayor entendimiento de la morfología interna y la formación del ensuciamiento. También se han mejorado los sistemas de limpieza de pared, los procedimientos de confinamiento de VCM y la eficiencia de agotamiento del mismo.

El proceso de polimerización en suspensión, el más usado mundialmente, ha experimentado una revolución tecnológica. Las propiedades de porosidad de la resina han sido mejoradas hasta 300% y el contenido residual de VCM en la resina a sido reducido de 1000 ppm a 10 ppm. El concepto de operación a reactor cerrado a llevado a modificaciones técnicas que han dado como resultado un proceso de reactor limpio. Estos cambios, escasamente concebidos en los 70's, se convirtieron rápidamente en tecnologías maduras durante los 80's. Estos cambios han tendido a ser interactivos y han dado como resultado un aumento en el conocimiento fundamental de la ciencia de los polímeros.

Por lo que hace al poliestireno, la polimerización por radical libre principalmente en masa o en solución son de mayor importancia comercial, comparadas con los procesos en suspensión que han declinado en importancia.

Para la polimerización continua, en masa o en solución se utilizan los dos tipos de reactores, el CSTR y el LFR,

predominando los primeros.

EL PS de uso general se fabrica mediante un proceso continuo, mientras que el PS impacto por un proceso continuo o uno intermitente en suspensión; aunque debido a los menores costos de producción, la tendencia aquí también es hacia el proceso continuo en masa. Por otra parte el PS expansible se fabrica mediante un proceso en suspensión intermitente, pues el agente de soplado puede distribuirse y absorberse más equitativamente en una solución acuosa que en una mezcla estireno-poliestireno.

Cabe mencionar que la diferencia entre el proceso en masa y en solución radica en la cantidad de diluyente que se añade para evitar el problema de viscosidad y facilitar la transferencia de calor.

Actualmente, la industria está comenzando a tratar a las resinas de PE como un solo producto en el mercado, donde la oferta es administrada como un negocio global. La llegada de la tecnología opcional PEAD/PELBD creó una oferta de PE más homogénea y reemplazó a la alguna vez distinta capacidad (alta presión y baja presión) para cada familia de PE. Así por ejemplo, basándose solamente en el índice de fluidez y la densidad, e ignorando las propiedades ópticas, el proceso en fase gas cubre la mitad de los requerimientos de aplicación del PE.

Los tres polímeros básicos de PE (convencional de baja densidad, alta densidad y lineal) han llegado a diversificarse tanto que están penetrando en territorio de uno y otro, haciendo borrosas las líneas tradicionales de demarcación, e incrementando la complejidad global del negocio de esta resina.

Como los precios para todos los tipos de PE están muy cercanos, cada grado continuará moviéndose hacia nichos de mercado protegidos donde puede ofrecer una ventaja de costo sostenible sobre los demás polímeros.

EL nacimiento del PELBD ha alterado significativamente el panorama global del PEBD convencional. Especialmente en los países industrializados, el PELBD ha penetrado de manera substancial los mercados de gran volumen del PEBD convencional

como es el de película, donde ofrece propiedades ampliamente mejoradas. Sin embargo, el PEBD convencional mantendrá su fortaleza en nichos de mercado importantes y seguirá siendo fuertemente consumido en el resto del mundo en los mercados tradicionales mientras no se modernice la tecnología de empaque.

Ante la introducción de la tecnología para la elaboración de PELBD, la cual se debió a los grandes avances en catálisis, las tecnologías de proceso de producción de PEBD convencional, específicamente las que emplean reactor tubular, más económico y enfocado a mercados de mayor volumen, han reaccionado favorablemente modernizando y readaptando plantas, y creando nuevos productos más competitivos.

Por otra parte, los procesos de lecho fluidizado en fase gas, principalmente el Unipol, no han tenido rival en cuanto al licenciamiento a nivel mundial. Estos procesos tienen ventajas económicas considerables contra los procesos tradicionales para PEBD.

En cuanto al panorama global de los procesos de baja presión, los de fase gas en lecho fluidizado al parecer son los más flexibles, ya que, con solo cambiar la composición de la fase gaseosa se obtendrá un polímero de alta o baja densidad, y cambiando el tipo de catalizador se controlarán las propiedades del mismo. Estos procesos también tienen ventajas económicas, aunque no tan claras, contra los procesos de solución y suspensión.

A inicios de la década de los 50's, los catalizadores hechos a partir de los metales de transición, cromo y titanio, permitieron el surgimiento del PEAD. El desarrollo posterior de estos permitió mejorar su actividad hasta eliminar la necesidad de limpiar el producto, y controlar las propiedades del polímero producido simplemente mediante el catalizador y las condiciones de operación. Los desarrollos más recientes buscan la mejora en la capacidad de copolimerización de los centros activos.

Al principio solamente se contaba con los procesos en solución y suspensión, sin embargo, a fines de los 60's se desarrolló el proceso en fase gas. Varias compañías desarrollaron procesos propios basados en diferentes sistemas catalíticos. En la

actualidad, los procesos en suspensión de reactor tubular y tanque agitado dominan equitativamente la oferta mundial, teniendo en cuenta que el proceso en fase gas de lecho fluidizado ha tenido un crecimiento importante en los últimos años. En términos generales cada proceso tiene un rango característico de grados de producto para el que es más adecuado.

En el caso del polietileno, los procesos con la habilidad inherente de controlar las propiedades de la resina dentro del reactor, sin afectar la productividad, serán recomendables sobre aquellos con una capacidad más limitada; es decir, los procesos versátiles en la fabricación de un amplio rango de productos.

Los catalizadores, la transferencia de calor y la capacidad de planta son tópicos muy importantes para valorar fuerzas y debilidades de un proceso. Sin embargo, es difícil comparar directamente diferencias en productividad debido a la diferencia en catalizador usado y calidad de producto. Las comparaciones de costo son también difíciles de hacer debido a las muchas variables y el mercado altamente competitivo.

En un futuro próximo, debido a las pequeñas diferencias económicas entre los procesos, la selección del mismo estará basada en la calidad del producto deseado y la flexibilidad de producción más que en la economía.

Así por ejemplo, con el mismo precio de monómero, los costos de producción mediante el proceso en fase gas para PE son casi idénticos a aquellos para PP. Esto es una condición sin precedente en la industria de poliolefinas y podría en un momento dado llegar a cambiar las posiciones de competitividad relativa de estos dos polímeros.

En el caso específico del PP, los nuevos catalizadores permitieron que la estructura, el rendimiento, la selectividad (isotacticidad) y la morfología del polímero fueran controlados en la etapa de reacción. Los procesos de producción fueron simplificados drásticamente reduciendo la secuencia de producción para el PP a aquella usada para el PE, con lo que el conocimiento ganado en 20 años de producción de PE pudo entonces ser aplicado

directamente para fabricar PP, resultando en rápida madurez y ajuste fino de los procesos.

El control completo sobre la catálisis dió como resultado mejoras sobresalientes de calidad y una ampliación del rango de productos. Los nuevos catalizadores hicieron posible la eliminación de secciones completas de planta: remoción de residuo de catalizador; separación de polímero atáctico no deseado; purificación de los monómeros no reaccionados y tratamiento de efluentes. Además, abrieron la posibilidad de explotar nuevas técnicas de producción no factibles o escasamente útiles con catalizadores convencionales. Esto, aunado al granulado en-línea en grandes extrusoras, creó ventajas económicas manifiestas para los procedimientos de PP más recientes, en masa y fase gas, los cuales compiten muy cercanamente entre sí.

La información detallada de las fuerzas y debilidades respectivas de un proceso en particular están disponibles usualmente solo bajo un acuerdo secreto con el licenciador potencial. La capacidad de rango de producto es un factor menos tangible en la selección de un proceso de lo que es la economía del mismo, pero es probablemente la mayor determinante en cualquier decisión de licenciamiento final.

Aunque los licenciadores generalmente proclaman un amplio rango de capacidad de producto, procesos particulares hacen ciertos rangos de productos más fácilmente que otros por sus condiciones de polimerización específicas y catalizadores.

Además del grave problema de la sobrecapacidad, la presión "ecológica" continua siendo uno de los mayores dolores de cabeza para la industria de las resinas plásticas. Se hacen intentos para la prohibición completa en ciertas resinas plásticas o para el uso de materiales reciclables en algunas aplicaciones como es en empaquetado para consumidor. Más y más productores están despertando a la importancia de demostrar la reciclabilidad de los materiales plásticos y desarrollar los procesos necesarios.

La presión ambiental ha ocasionado un regreso al papel o al

cartón en aplicaciones de empaquetado, en donde ha predominado el PS. El PVC tiene una presión ambiental más intensa, ya que los ecologistas han solicitado una prohibición en la producción de PVC debido al potencial de liberar HCl durante la incineración.

En realidad, los materiales plásticos pueden ayudar a solucionar el problema del depósito de desperdicios sólidos. Eso está ya en parte en marcha con la construcción de plantas para reciclaje. No hay duda de que la industria tiene que unirse en un esfuerzo de reciclamiento y demostrar que el plástico es un material ambientalmente bueno.

APENDICE I
1992

POLICLORURO DE VINILO (PVC)

TONS

	CAPACIDAD	PRODUCCION	IMPORTACION	EXPORTACION	CONSUMO
E.U.	5,480	4,166	80	839	3,407
EUROPA OCC.	5,755	4,772	2,031	1,917	4,840
JAPON	2,374	2,144	120	100	1,980
MUNDIAL	25,545	18,497	3,690	4,711	17,248

POLIESTIRENO

	CAPACIDAD	PRODUCCION	IMPORTACION	EXPORTACION	CONSUMO
E.U.	2,889	2,228	35	141	2,285
MEXICO	174	133	29	50	112
EUROPA OCC.	2,871	2,420	1,262	1,528	2,158
JAPON	1,859	1,389	24	180	1,233
MUNDIAL	12,111	9,462	2,628	3,429	8,754

POLIPROPILENO

	CAPACIDAD	PRODUCCION	IMPORTACION	EXPORTACION	CONSUMO
E.U.	5,031	3,860	40	800	3,100
MEXICO	250	99	44	-	193
EUROPA OCC.	4,907	4,185	2,136	2,653	3,362
JAPON	2,352	2,219	20	230	2,009
MUNDIAL	19,211	15,005	4,232	5,696	13,572

APENDICE I continuación
1992

POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD

TONS

	CAPACIDAD	PRODUCCION	IMPORTACION	EXPORTACION	CONSUMO
E.U.	3,565	3,318	94	600	2,862
EUROPA OCC.	4,818	4,015	2,321	2,296	4,037
JAPON	1,527	1,191	20	180	1,031
MUNDIAL	16,442	13,470	3,533	4,645	11,745

POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD

	CAPACIDAD	PRODUCCION	IMPORTACION	EXPORTACION	CONSUMO
E.U.	3,206	2,019	338	254	2,204
EUROPA OCC.	765 (a)	1,055 (b)	731	868	917
JAPON	943 (c)	508 (d)	50	30	429
MUNDIAL	11,009 (e)	6,591	2,600	2,915	6,933

POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

	CAPACIDAD	PRODUCCION	IMPORTACION	EXPORTACION	CONSUMO
E.U.	4,669	4,522	231	768	4,053
EUROPA OCC.	3,875 (f)	2,580	1,782	1,488	2,847
JAPON	1,155	907	5	150	938
MUNDIAL	20,949 (g)	13,836	3,846	4,730	12,450

(a) Incluye 440 tons del proceso de alta presión.

(b) Incluye 550 tons del proceso de alta presión.

(c) Incluye 130 tons del proceso de alta presión.

(d) Incluye 110 tons del proceso de alta presión.

(e) Incluye 664 tons del proceso de alta presión.

(f) Incluye 8,274 tons de capacidad opcional

(g) Incluye 875 tons de capacidad opcional

FUENTE: WORLD PETROCHEMICALS, SRI, 1993

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Albrigh, Lyle., Bild, Charles., "Designing reaction vessels for polymerization", Chemical Engineering, Septiembre 15, 1975
- 2.- Directory of Chemical Producers, SRI Internacional. VOL 1 y 2. 1989
- 3.- Hatch, Lewis F., Matar, Sami. "Introduction to polymer chemistry". Hydrocarbon Processing. pp. 165-172. Marzo 1979
- 4.- Hatch, Lewis F., Matar, Sami. "Thermoplastics". Hydrocarbon Processing. pp. 175-187. Septiembre 1979
- 5.- Hatch. Lewis F., Matar, Sami. "Thermosetting resins and engineering resins". Hydrocarbon Processing. pp 141-151. Enero 1980
- 6.- HP Impact. "Fast growth seen for PP and HDPE". Hydrocarbon Processing. pp 19. Octubre 1982
- 7.- Kashiwa, Horio, Toyota , Akinori, "Production of Polyolefins with Ziegler-Natta Catalyst". Chemical Economy and Engineering Review. pp 14-19. Octubre 1986
- 8.- Ladipus, Leon., Amundson, Neal., "Chemical Reactor Theory". Prentice Hall, Inc. 1977
- 9.- Modern Plastics Mid-October Encyclopedia. Carley, J. "A plastics primer". McGraw Hill International. pp 4-11, 1990
- 10.- Platzter, Norbert., "Commodity and Engineering Plastics". Chemtech, pp 90-94, Febrero 1981

- 11.- Process Economics Program Yearbook, Standford Research Institute Internacional. 1988
- 12.- Prompt - Predicasts Overview of Markets and technology Inc., Ohio. Vol 72-82. 1980-1990.
- 13.- Rodríguez, F., "Principles of Polymer Systems". McGraw Hill International. New York, 1985.
- 14.- Savage, Peter, Hunter, David, Ushio, Shota, "Polyolefin routes bloom". Chemical Engineering. pp 26-29. Febrero 15, 1988
- 15.- Schlegel, Water., Oringer, Kenneth, "Polymer-Plant Engineering: Reaction, Polymer Recovery", Chemical Engineering, Marzo 20, 1972
- 16.- Sinclair B. Kenneth. "For Polyolefins: Estimate gas phase products costs". Hydrocarbon Processing. pp 81-83. Julio 1985
- 17.- Special Report. "Materials '89". Modern Plastics International. pp 31-44. Enero 1990
- 18.- Witwer E.D. "Plastics: from Pellets to Products". Chemical Engineering. pp 123-128. Septiembre 1989
- 19.- Wood, Andrew, "Plastics 1990: Ready for the rebound". Chemical Week. pp 18-22. Diciembre 20/27, 1989
- 20.- Wood, Andrew., Chynoweth, Emma., "The polyolefin revolution" Chemical Week, pp 52-53, Mayo 13, 1992
- 21.- World Petrochemicals Program, Standford Research Institute, Vol 1, 2, 3 y 4. 1990

PVC

- 22.- Agoos, Alice. "Polyvinyl chloride acts like a growth market". Chemical Week. pp 57-59. Noviembre 4, 1987
- 23.- Brownbill, Dennis, "New PVCs meet the changing demands of the market", Modern Plastics International, pp 33-35, Febrero 1986
- 24.- Cameron, J.B. Lundeen, A.J. McCulley, J.H. "Trends in suspension PVC manufacture". Hydrocarbon processing. pp 39-50. Mayo 1980
- 25.- Cameron, J.B. Lundeen, A.J. McCulley, J.H. "Trends in suspension PVC manufacture". Journal of applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 36, 133-150. 1981
- 26.- Ernst and Whinney. "Polyvinyl chloride catches its breath". Chemical Week. pp 20-22. Noviembre 30, 1983
- 27.- Fisher, Nicolas. Goiran, Louis. "Trends in mass PVC". Hydrocarbon Processing. pp 143-150. Mayo 1981
- 28.- Kirk Othmer Encyclopedia. Davidson, John. Gardner, Keith. Vol 21, "Vinyl Polymers" McGraw Hill International, New York, 1982. pp 886-936, 1982
- 29.- Monsanto Europe S.A., "PVC transformed into '60-cent engineering resin", Modern Plastics International, pp 4,6, Julio 1986
- 30.- Nass, Leonard. Heiberger, Charles. Encyclopedia of PVC, Vol 1 Marcel Denkker, Inc, New York and Basel. pp 27-154, 1986
- 31.- "Polyvinyl Chloride Resins" Chemical Economics Handbook, SRI International. Marzo 1988

- 32.- "Polyvinyl Chloride", Process Economics Program, International, Report 13D. Mayo 1982
- 33.- Society of The Plastics Industry, "Polyvinyl chloride looks like a winner again". Chemical Week. pp 26-27. Mayo 4, 1983
- 34.- Technology News. "New glass-coupling technology may make PVC an engineering plastic". Plastics Technology. pp 13-15, Agosto 1985
- 35.- Terwiesch, B. "Suspension-PVC in large reactors". Hydrocarbon processing. pp 117-121. Noviembre 1976

PS

- 36.- Bishop, Richard B. "Find polystyrene plant costs". Hydrocarbon Processing. pp 137-140. Noviembre 1972
- 37.- Edwards, Peter. "Improved grades move polystyrene toward engineering plastics status". Modern Plastics International. pp 66-70. Mayo 1988.
- 38.- "Expandable Polystyrene Improved, BASF Reports". Chemical Marketing Reporter. pp 5. Abril 2, 1990
- 39.- Kirk-Othmer, Vol 21, "Polystyrene" McGraw Hill International, New York. pp 801-804, 1982
- 40.- Modern Plastics Encyclopedia. Schwarz, Richard A. "Introduction to polystyrene". Barile, George, Orem, William "Crystal PS". Poloso, Anthony "Impact PS". Klepic, John G. "Expandable PS". McGraw Hill International. pp. 106 110, 1990

PEBD convencional

- 41.- ECN New Projects. "Imhausen unveils new process for LDPE to compete with LLDPE", European Chemical News, pp 34, Junio 14, 1982
- 42.- De Lesquen, Phillipe., "Low density polyethylene made in tubular reactor", Chemical Engineering, pp 42-43, Mayo 29, 1972
- 43.- Heinz, Karl., Schoffel, Fritz., "Build Larger LDPE Plants", Hydrocarbon Processing, pp 155-159, Noviembre 1976
- 44.- Hippenstiel, J. Newman, P., "A comparison of a modern hig-pressure tubular low-density polyethylene process with gas-phase linear low-density polyethylene technology", Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 36, 1-19, pp 1-18, 1981
- 45.- Kirk-Othmer, Vol 16, "High pressure low and intermediate density polyethylene" McGraw Hill International, New York. pp 402-420, 1982
- 46.- Modern Plastics Encyclopedia. Kaus, M."Introduction to branched polyethylene". McGraw Hill International. pp. 79-80, 1990
- 47.- "Polyethylene", Process Economics Program SRI Internacional, Report 36 A, Marzo 1977
- 48.- Schumacher, John W. "Low-Density Polyethylene Resins" Chemical Economics Handbook, SRI International. Enero 1990
- 49.- Tomura, Y., Nagashima, H., "New Process for LDPE", Hydrocarbon Processing", pp 151-154, Noviembre 1978

PEAD

- 50.- Field, Stanford. "Ethylene profitability trends". Hydrocarbon Processing. pp 47-49. Marzo 1990
- 51.- Heath, Andrew. "Polymer purification made easier in HDPE route". Chemical Engineering. pp 66,67. Abril 3, 1972
- 52.- Kageyama, Akio, Hirotani, Atsushi, "Make HDPE this new way". Hydrocarbon Processing. pp 97,98. Noviembre 1972
- 53.- Kirk Othmer, Vol 16, "Linear high density polyethylene" McGraw Hill International, New York, 1982. pp 421-432
- 54.- Modern Plastics Encyclopedia. Martino, Robert J. "Introduction to linear polyethylene" Taylor, Joseph W. "Linear low-density polyethylene". Bourgeois, J. Rudy, Blackett, Peter W. "HMW-high-density polyethylene". Miller, Richard C., UHMW polyethylene. pp 50-77, 1990
- 55.- Parker Forsman, J. "What's new in HDPE processes". Hydrocarbon Processing. pp 130-136. Noviembre 1972
- 56.- Ponder, Thomas C. "What's ahead for U.S. HD-PE?". Hydrocarbon Processing. pp 231,232. Septiembre 1980
- 57.- Rasmussen, Donald M., "High Density Polyethylene Polymerized in Gas Phase". Chemical Engineering. pp 104,105. Septiembre 18, 1972
- 58.- Schumacher, John W. "High-Density Polyethylene Resins" Chemical Economics Handbook, SRI International. Mayo 1989
- 59.- Stevens, Jacques, "Here's How Solvay Makes HD-PE". Hydrocarbon Processing. pp 179-182. Noviembre 1970

60.- Susa, Ermanno. "New HDPE process". Hydrocarbon Processing. pp 115-116. Julio 1972

61.- Takeda, Akira, "Recent Trends in Technology for High-density Polyethylene". Chemical Economy and Engineering Review. pp 24-27, 40. Junio 1975

62.- UCC, Kirkpatrick Award. "Gas-Phase, High-Density Polyethylene Process". Chemical Engineering. pp 72,73. Noviembre 26, 1973

63.- HP Impact. "Polyethylene overcapacity ahead says new Bonner and Moore analysis". Hydrocarbon Processing. pp 25,27. Agosto 1989

PELBD

64.- Bisio, Attilio., "Unipol, Chemistry and Management", Chemical Engineering Progress, pp 76-78, Mayo 1989

65.- Cipriani, Cipriano., "New catalyst controls LLDPE's particle geometry", Chemical Engineering, pp 66-67, Mayo 17, 1982

66.- CW Technology. "New Process are changing polyethylene", Chemical Week, pp 35-40, septiembre 24 1980

67.- EPN Polyethylene Plant. "A linear future for Enichem", European Plastics News. pp 16, Marzo 1988

68.- Kirk-Othmer Encyclopedia, Vol 16. "Low pressure linear low density polyethylene" McGraw Hill International, New York. pp 385-401, 1982

69.- Kirkpatrick Award. "Gas-Phase Process for Low Density Polyethylene". Chemical Engineering. pp 80-85. Diciembre 3, 1979

70.- Materials Report, "PE becoming a single material", European Plastics News, pp 17-18, Mayo 1988

71.- Mizuma, Hikoji., "Development and Application of Linear Low Density Polyethylene", Chemical Economy and Engineering Review, pp 25-30, Octubre 1982

72.- "Polyethylene", Process Economics Program SRI Internacional, Report 36 B, Agosto 1980

73.- Raufast, C.R., "Process details of BP Chimie's LLDPE", Hydrocarbon Processing, pp 105-108, Mayo 1984

74.- Short, Herb., Bolton, Lois., "Fierce competition is on among LLDPE licensors", Chemical Engineering, pp 34-35, Febrero 18, 1985

75.- Schumacher, John W. "Linear Low-Density Polyethylene Resins" Chemical Economics Handbook, SRI International. Enero 1990

76.- Union Carbide Mexicana, "Aplicaciones del polietileno lineal de baja densidad", Platinoticias, pp 6-7, Marzo 1988

Polipropileno

77.- Brownbill, Dennis, "New PPs for every process; so many, one is tempted to call the choices unlimited". Modern Plastics International. pp 55-58. Octubre 1985

78.- Burdett, Ian D. "Polypropylene: Lowest cost process". Hydrocarbon Processing. pp 75-79. Noviembre 1986

79.- Cipriani C., Trischman Jr. A.C. "New catalyst cuts PP costs and energy requirements". Chemical Engineering. pp 80,81. Abril 20, 1981

- 80.- Di Drusco, Giovanni, Rinaldi, Roberto, "High yield polypropylene". Hydrocarbon Processing. pp 153-155. Mayo 1981
- 81.- Di Drusco, Giovanni, Rinaldi, Roberto, "Polypropylene-Process selection criteria". Hydrocarbon Processing. pp 113-117. Noviembre 1984
- 82.- ECN Market Report."Healthy outlook for low cost PP producers", European Chemical News, pp 12, Febrero 8, 1988
- 83.- Hattori, Nobutaka, "Gas-Phase Polypropylene Process". Chemical Economy and Engineering Review. pp 21-26. Marzo 1986
- 84.- Johnson, Erik, Hunter, David, Short, Herbert, "A European puzzle: PP tabs" Chemical Week, pp 7,9. Marzo 23, 1988
- 85.- Johnson, Eric, "PP Action Plan". Chemical Engineering. pp 30-37. Mayo 1990
- 86.- Kirk-Othmer Encyclopedia, Vol 16."Polypropylene". McGraw Hill International, New York. pp 455-467, 1982.
- 87.- Leaversuch, Robert D., "Resin-making revolution that will make polypropylene the future star of the 1990s is well under way". Modern Plastics International. pp 21-25. Enero 1989
- 88.- Matsuyama, K., Shiga, A., Kakugo, M., Hashimoto, H., "Use BPP for polypropylene". Hydrocarbon Processing. pp 131-134. Noviembre 1980
- 89.- Mikielski, Raymond, "PP: síntesis de conocimientos actuales". Informations Chimie. pp 211-217. Noviembre 1985
- 90.- Modern Plastics Encyclopedia. Scales, R.E. "PP homopolymer". Vernon, William D. "PP impact copolymers". Davies, J. Kim "PP random copolymers". pp 98-102, 1990

- 91.- Sawin, Steven P., Baas, Case J. "Unipol PP: A gas-phase route to polypropylene". Chemical Engineering. pp 42,43. Mayo 27, 1985
- 92.- Short, Herb, Price, Wilma, "Hard task: Choosing a route for making polypropylene". Chemical Engineering. pp 22-27. Julio 8, 1985
- 93.- Short, James N., "Polypropylene: processes, catalysis, economics". Chemtech. pp 238-243. Abril 1981
- 94.- Soder, Sara L., Cox, W., Tsuchiya, K. "Polypropylene Resins" Chemical Economics Handbook, SRI International. Junio 1987
- 95.- Stone, Michael. "Catalyst breakthroughs drive PP developments". European Chemical News. pp 23,24. Julio 1986
- 96.- Strobel, W. "Polipropileno (PP)". Plásticos Universales 32 No. 1. pp 36-38. 1988
- 97.- Technology News."Quantum Leap' in Processibility Claimed for New PP Spheres". Plastics Technology. pp 28,30. Junio 1989
- 98.- Ushio, Shota "Japan's strategy: Close ranks, expand". Chemical Week. pp 50,51. Enero 6/13, 1988

RECICLAJE

- 99.- Basta, Nicholas, Johnson, Eric, "Plastics recycling picks up momentum". Chemical Engineering. pp 30-33. Julio 1989
- 100.- Basta, Nicholas, MacKerron, Conrad, "Plastics recycling grows up". Chemical Engineering. pp 22-27. Noviembre 23, 1987
- 101.- HP Impact. "Demand for degrauable plastics may grow 75%/yr through 1992". Hydrocarbon Processing. pp 15. Marzo 1989

102.- HP Impact. "Plastics recycling business appeals to HPI companies; plants underway". Hydrocarbon Processing. pp 23,25. Agosto 1989

103.- Iammartino, Nicholas R., "New routes tackle tough plastics-recycling jobs". Chemical Engineering. pp 54-58. Febrero 16, 1976

104.- Industry News. "Recycling Activity Starts to Snowball". Plastics Technology. pp 105-109. Junio 1989

105.- Kirk Othmer Encyclopedia, Vol 19, "Recycling (Plastics)" McGraw Hill International, New York. pp 993-1001, 1982

106.- Kuhlke, William C., "Recycle your plastic waste". Hydrocarbon Processing. pp 89,91. Mayo 1990

107.- Newsfront."Update on plastics recycling". Chemical Engineering. pp 38. Octubre 10, 1988

108.- Nosker, Thomas J., Renfree, Richard W., Morrow, Darrell R., "Recycle Polystyrene, Add Value to Commingled Products". Plastics Engineering. pp 33-36. Febrero 1990

109.- "Plastics Analysts Spy An Ogre in Solid Waste". Chemical Marketing Reporter. pp. 5,23. Abril 2, 1990

110.- Rotman, David, "Solid Waste is a Mushi Problem". Chemical Week. pp 24-30. Diciembre 20/27, 1989

111.- Zanetti, Richard, "Recycling solid wastes". Chemical Engineering. pp 5. Julio 1989