

27.
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROGRAMADOS
FAC. DE QUIMICA

“CUERO SINTETICO ESPUMADO FLEXIBLE A BASE DE PLASTISOLES DE PVC PARA APLICACIONES EN LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ, TAPICERIA Y VESTIDO”

TRABAJO MONOGRAFICO DE
ACTUALIZACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA
CLISERIO GALVAN CARDIEL



MEXICO, D. F.

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

76953



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. ANA E. DOMINGUEZ PEREZ

Vocal: Prof. HELIO FLORES RAMIREZ

Secretario: Prof. CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS

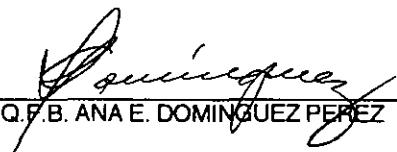
1er. Suplente: Prof. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

2o. Suplente: Prof. ESPERANZA MARTINEZ CAYRO

Sitio donde se desarrolló el tema:

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

Asesor:



Q.F.B. ANA E. DOMINGUEZ PEREZ

Sustentante:



CLISERIO GALVÁN CARDIEL

DEDICATORIA

A la memoria de mi padre Mario Galván Hernández †

... por los valores que me sembró, el reto alcanzado y su complicidad.

Con todo el cariño a mi madre Rosenda Cardiel Flores

... que aunque lejos siempre estuvo presente y ha sido una referencia en mi vida.

A mis hermanos: Agustín, Lucía, Ernesto y Gerardo. A mis sobrinos.

... para que continúen sembrando los valores del éxito

A mi pueblo, mi gente. Ocuila, Dgo.

... porque aún viene mucho más.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a :

- Anita Dominguez :

... por su profesionalismo, su paciencia y real interés que prestó a éste trabajo.

Deseo expresar mi mas profundo reconocimiento a las familias .

- Cardiel Casas (Chucho †, Gume, Juan, Elena, Eliseo, Pancho y Maribel)
- Maldonado García (Sr. Florentino, Doña Rosa, Dany, Esther, Jorge, Chela y Tino)
- Galván Cardiel (La Tía Paz, Male, Gonzalo y Mayela. A todos)

... por su apoyo y, sobre todo, su generosidad y solidaridad en los tiempos difíciles.

A los compañeros de la Facultad de Química que me brindaron su amistad

- Daniel M. G., Cesar D. J., Laura T. M., Nieves L. V., Paty D. M., Javier R. L. y Ana L. R. H.

... a todos mi gratitud y afecto.

Y por último, a mi mentor :

- "Montecristo"

... porque busca lo que yo busco.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. LOS POLÍMEROS.

CAPÍTULO 2. EL POLICLORURO DE VINILO (PVC)

CAPÍTULO 3. COMPUESTOS DE PVC FLEXIBLE O PLASTIFICADO

CAPÍTULO 4. LOS PLASTISOLES DE VINILO

CAPÍTULO 5. ESPUMAS FLEXIBLES DE PLASTISOLES DE VINILO

CAPÍTULO 6. CUERO SINTÉTICO ESPUMADO FLEXIBLE

COMENTARIOS

GLOSARIO

BIBLIOGRAFÍA Y HEMEROGRAFÍA GENERAL

INTRODUCCIÓN

El objetivo primordial para la realización de esta investigación documental, es presentar un panorama de los procesos que actualmente se usan para la elaboración del cuero sintético espumado flexible a base de plastisoles de vinilo en la industria del plástico

El interés por realizar este estudio surgió a partir de la observación de una serie de problemas que se presentan en la industria del ramo plásticos por lo cual se decidió hacer un trabajo monográfico con el fin de tener una visión general acerca de los procesos de obtención de polímeros de policloruro de vinilo o PVC para luego estudiar sus aplicaciones.

La orientación del estudio es hacia la parte técnica, pues se piensa que sería una aportación para quienes se desempeñan profesionalmente en el ramo, específicamente en el campo de las imitaciones de cuero en donde la industria manufacturera en México se encuentra formada por empresas altamente desarrolladas junto a empresas medianas y pequeñas.

Se presenta un panorama general de los polímeros de PVC y se orienta principalmente a los plastisoles de vinilo o PVC. En los seis capítulos se trata de desarrollar el marco conceptual de los polímeros y se busca dar una visión general de su clasificación, propiedades y nomenclatura, así como los procesos de obtención y polimerización del monómero de cloruro de vinilo. Se presta atención especial al proceso de los plastisoles espumados, porque esto da la base para la producción de los productos en estudio, es decir, el cuero sintético espumado flexible que se usan principalmente en aplicaciones en la industria automotriz, tapicería del hogar, accesorios y vestido.

Con el aumento significativo de la población mundial y su tendencia hacia la urbanización, se ha incrementado la demanda de ropa, calzado y otros artículos de aplicación del cuero, requiriéndose un incremento en la producción de cuero y sus substitutos.

Durante los últimos años se ha visto una evolución significativa en todas las áreas relacionadas con los plásticos de PVC por lo cual se consideró importante realizar el trabajo de revisión y compilación en bibliografía especializada y hemerografía de la última década y la actual, referente a los procesos de producción de polímeros de PVC, sus propiedades y sus aplicaciones.

Se espera que este trabajo pueda resultar de utilidad para los profesionales de la Ingeniería Química involucrados en el desarrollo de esta rama.

CAPÍTULO 1.

LOS POLÍMEROS

1.1	Importancia de los Polímeros	3
1.2	Definiciones Básicas de Polímeros	4
1.3	Procedencia de los Polímeros	4
1.4	Reacciones de Formación de Polímeros	5
1.4.1	Procesos de Polimerización	7
1.5	Clasificación de los Polímeros	8
1.5.1	Comportamiento Térmico - Mecánico	8
1.5.2	Composición Química	9
1.5.3	Relación Producción - Costo	10
1.6.	Estructura Macromolecular Básica de los Polímeros	11
1.6.1	Configuración de los Polímeros	12
1.6.2	Caracterización Estructural de los Copolímeros	13
1.7	Propiedades de los Polímeros	14
1.8	Nomenclatura de los Polímeros	15
1.8.1	Polímeros de Cadena Sencilla Lineal	15
1.9	Abreviaturas de Polímeros y Materiales Poliméricos	18
	Bibliografía y Hemerografía	22

LOS POLÍMEROS

1.1 IMPORTANCIA DE LOS POLÍMEROS.

La historia de la Humanidad se suele dividir en eras definidas por los materiales empleados, así decimos edad de piedra, de bronce, o de hierro. Ahora podemos hablar de la edad de los polímeros, base de los plásticos. Pues es evidente la importancia fundamental que tienen en el desarrollo tecnológico y socioeconómico de nuestra época.

Los polímeros o sustancias macromoleculares son de gran importancia fundamental para nuestra existencia y nuestra cultura. El cuerpo humano, todos los tejidos de plantas y animales y la mayoría de las sustancias constituyentes en la naturaleza orgánica, tales como proteínas y madera, consisten de materiales poliméricos o macromoleculares.

Las sustancias macromoleculares son de muchos tipos y difieren en sus propiedades, pero todas tienen en común la presencia de largas cadenas moleculares, que pueden variar en longitud, composición química, ramificación de cadena, reticulación, disposición geométrica espacial de los grupos. Todo esto se refleja en una diversidad de propiedades y aplicaciones prácticamente ilimitada.

El polímero base se compone y mezcla con otras sustancias, que pueden ser o no poliméricas, para dar lugar al material técnico que se lleva al comercio, que luego es procesado en una o varias operaciones para dar el producto final, generalmente en forma de plástico moldeado, de fibra o película, o de hule más o menos elástico. Hoy día debe desecharse la idea del material polimérico como un sustituto barato de los llamados materiales nobles. En la realidad los materiales poliméricos pueden compararse favorablemente con otros materiales estructurales clásicos y pueden ofrecer combinaciones de propiedades de gran calidad, junto con ventajas significativas en los métodos de procesamiento.⁽¹⁾

La secuencia de operaciones desde la producción de monómero hasta el producto acabado implica una serie de cambios irreversibles en el material macromolecular. La pureza del monómero afecta al mecanismo y cinética de la polimerización y las condiciones de ésta afectan a las características del polímero; el método de composición y formulación con aditivos afectan a la temperatura y morfología y el procedimiento de fabricación tiene influencia en las propiedades de aplicación y, naturalmente, el diseño del producto depende de toda la historia anterior.

Los polímeros no se utilizan en forma pura, por razones prácticas las formulaciones contienen muchos aditivos, como antioxidantes, estabilizantes, rellenos, pigmentos, retardantes de flama, plastificantes, lubricantes, agentes de acoplamiento, además de otros polímeros posibles para formar mezclas y aleaciones. Puede decirse que la simplicidad de fabricación ha sido el factor simple más importante en el crecimiento de la industria de polímeros. Es fundamental apreciar y comprender las contribuciones de todas las disciplinas implicadas en la formación de un producto polimérico.

Como en la actualidad la materia prima para los polímeros procede del petróleo principalmente, las cambiantes demandas sobre la industria petroquímica afectan fuertemente a la disponibilidad de los monómeros base. Es claro que debe mantenerse un adecuado suministro de monómeros para que no se vea afectada seriamente la producción y empleo de los polímeros. Es importante mencionar que también otras materias primas para la fabricación de plásticos son algunas sustancias naturales como la madera y el algodón de donde se obtiene la celulosa.

El siglo XX puede considerarse como el inicio de "La Era del Plástico", ya que en esta época la obtención y comercialización de los plásticos sintéticos ha sido constantemente incrementada y el registro de patentes en número creciente.

1.2 DEFINICIONES BÁSICAS DE POLÍMEROS.

SUSTANCIAS MACROMOLECULARES. "POLÍMEROS"

Todas las sustancias naturales, artificiales o sintéticas, cuyo peso molecular es superior a 10,000 aproximadamente, reciben el nombre general de **Sustancias Macromoleculares**.^(2,3) Se dividen en dos grandes grupos:

1. Sustancias Macromoleculares Inorgánicas

A este grupo pertenecen el diamante, el grafito, el cuarzo, numerosos silicatos complejos, la mayoría de las rocas, así como también una serie de productos industriales transformables, de estructura macromolecular, como el vidrio, el cemento, la porcelana, etcétera.

2. Sustancias Macromoleculares Orgánicas

En este grupo se incluye a los productos naturales del reino vegetal y animal de elevado peso molecular (como proteínas, grasas, polisacáridos, ácidos nucleínicos, poliprenos, alcaloides y colorantes naturales), así como los productos técnicos derivados de ellos, y los numerosos productos orgánicos macromoleculares totalmente sintéticos.

Los productos macromoleculares orgánicos en cuyas moléculas se repiten con regularidad ciertos principios estructurales genéricos reciben el nombre de **Polímeros** (Polímeros es una palabra de origen griego que significa poli=muchos y meros=partes). Se entiende pues por **Polímeros** toda una serie de materiales orgánicos (naturales, artificiales o sintéticos) de elevado peso molecular, compuestos por moléculas caracterizadas por la repetición múltiple de una o más especies de átomos o grupos de átomos (**Unidades Constitucionales**) unidas entre sí por enlaces químicos primarios (covalentes), en cantidades suficientes para proporcionar un grupo de propiedades que no varían marcadamente al añadirle o quitarle una o varias de las unidades constitucionales.⁽⁴⁾ El **Monómero** es un compuesto que contiene moléculas cada una de las cuales puede proporcionar una o más unidades constitucionales.⁽⁵⁾

El término **Polymerización** se refiere al proceso de formación de moléculas grandes a partir de moléculas pequeñas, con o sin la formación de productos, tales como agua. La forma y tamaño de las macromoléculas depende, aparte de las condiciones de reacción, de la **Funcionalidad** de los monómeros de partida, es decir, del número de sitios de enlace (uniones) que contienen. El número de unidades constitucionales contenidas en el polímero recibe el nombre de **Grado de Polymerización**.

Cuando se usa sólo una especie de monómero para construir una molécula el producto es llamado **Homopolímero**, normalmente referido simplemente como un polímero. Los **Copolímeros** son polímeros constituidos con más de una unidad estructural derivadas de monómeros con diferente composición química. **Terpolímero**, resulta si tres monómeros diferentes se incorporan en una cadena. El tercer monómero es un dieno, es decir, contiene dos enlaces dobles.^(6,7,8)

Las **Mezclas** son materiales poliméricos que resultan de la combinación de dos polímeros o copolímeros químicamente diferentes para obtener un producto con propiedades definidas.⁽³⁾ Las **Aleaciones** son mezclas que presentan propiedades que ninguno de los componentes tiene por separado.

1.3 PROCEDENCIA DE LOS POLÍMEROS

De acuerdo a la procedencia de los altos polímeros, estos pueden ser :

1. Polímeros Naturales

Los polímeros naturales son los que se presentan en la Naturaleza (reinos vegetal y animal). El desarrollo histórico de los plásticos comenzó cuando se descubrió que las resinas naturales podían emplearse para elaborar objetos de uso práctico. Las resinas como el betún, la gutapercha, la goma iaca y la celulosa se extraen de ciertos árboles y la caseína, una proteína que se extrae de la leche. En América se conocía otro material utilizado por sus habitantes antes de la llegada de Colón conocido como hule o caucho natural.

2. Polímeros Artificiales o Semisintéticos

Son polímeros obtenidos por transformación química o física, derivados de los altos polímeros naturales sin que se destruya de modo apreciable su naturaleza macromolecular. Ejemplos de esta clase son la nitrocelulosa o la seda artificial que se obtienen a partir de la celulosa, la goma y la ebonita que provienen del caucho natural y el hule vulcanizado (Charles Goodyear 1839) al hacer reaccionar azufre con la resina natural caliente, etcétera.

3. Polímeros Sintéticos

Los polímeros sintéticos son los que se obtienen por vía puramente sintética a partir de sustancias de bajo peso molecular. Ejemplos, los productos derivados del petróleo: policloruro de vinilo, polietileno, nylon, etc.

Los altos polímeros sintéticos y semisintéticos reciben generalmente el nombre de **Plásticos** o **Materias Plásticas**, aunque no todos ellos presentan la característica de la plasticidad. Algunas veces se usa el término **Resinas Sintéticas** por su semejanza en estructura y propiedades a las resinas naturales⁽²⁾

Plásticos es una palabra que deriva del griego "Plastikos" que significa "Capaz de ser Moldeado". Técnicamente los plásticos son sustancias orgánicas de alto peso molecular (macromoléculas o polímeros) que normalmente se sintetizan a partir de compuestos de bajo peso molecular. También se pueden obtener por modificación química de materiales naturales de alto peso molecular (en especial la celulosa). Las materias primas más frecuentes son el petróleo, el gas natural y el carbón^(9,10)

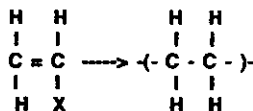
1.4 REACCIONES DE FORMACIÓN DE POLÍMEROS.

Los polímeros son el resultado de la modificación de productos naturales o bien de reacciones de síntesis partiendo de las materias primas más elementales.

Las reacciones químicas llevadas a cabo con un iniciador, calor o luz, en las cuales dos o más moléculas relativamente sencillas (monómeros) se combinan para producir moléculas muy grandes (polímeros) se llaman polimerizaciones sin reparar en el tipo de grupos funcionales involucrados o el mecanismo por el cual procede la reacción. Desde el punto de vista químico, los polímeros se pueden clasificar ampliamente en dos tipos según el mecanismo de reacción química usado para formar la estructura básica:

1. Polimerización por Adición.

Las polimerizaciones por adición para monómeros (bi, tri o multifuncionales) olefinicos, son reacciones de cadena que convierten a los monómeros en polímeros por el rompimiento del doble enlace con un radical libre o iniciador iónico y sin que se separen en estos procesos moléculas sencillas. Los iniciadores, en su mayoría radicales libres, son moléculas que contienen electrones no apareados. Para obtener radicales libres se pueden tratar los compuestos adecuados por calor, luz ultravioleta, descarga eléctrica u otras sustancias llamadas promotoras. Los peróxidos son los principales productores de radicales libres. El producto de la reacción se conoce como **Polímero de Adición**. El polímero de adición tiene los mismos átomos en el monómero y en la unidad de repetición:⁽¹¹⁾



El doble enlace "se abre interiormente", formando enlaces para otros monómeros en cada extremo. Podemos generar reacciones de adición consecutivas hasta que toda la molécula se ha eslabonado para formar una molécula de cadena larga y de peso molecular significativamente alto.

Los polímeros por adición más importantes se forman de derivados insaturados del tipo $\text{CH}_2 = \text{CHX}$. Estos se conocen también comúnmente como polímeros de vinilo y son: policloruro de vinilo (PVC), polietileno, polipropileno, poliestireno, poliacrilonitrilo, polimetilacrilato, polimetilmetacrilato, entre otras.

Reacciones Principales en la Polimerización por Adición.

En la polimerización por adición existen tres tipos principales de reacciones:

a) Reacción de Iniciación.

En la etapa de iniciación se forma el radical libre y se activan las moléculas del monómero. Es importante notar que el radical libre acompaña a todas las especies de polimerización y por tanto no debe ser llamado catalizador, aunque a menudo se utiliza este término para referirse a él.

b) Reacción de Propagación.

En la etapa de propagación se efectúa la reacción entre los monómeros activados y se produce la polimerización.

c) Reacción de Terminación.

La terminación de las cadenas de radicales libres en crecimiento se produce normalmente por acoplamiento de dos macrorradicales. La terminación también puede producirse por desproporción. Este proceso de terminación incluye la transferencia de un átomo de hidrógeno del extremo de una cadena al radical libre del extremo de otra cadena en crecimiento, quedando uno de los polímeros "muerto" con un extremo de la cadena insaturado.

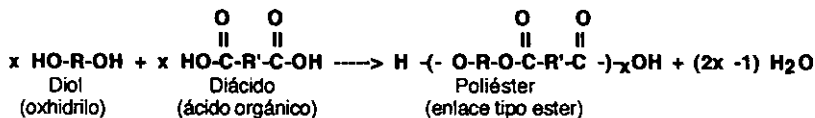
2. Polimerización por Condensación

Este tipo de reacción de formación de polímeros se usa para unir monómeros con grupos funcionales orgánicos (grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupo amino, entre otros) y normalmente es una sucesión de reacciones de condensación. El producto de la reacción se conoce como **Polímero de Condensación**.⁽¹¹⁾

En la reacción típica de condensación orgánica tiene lugar el enlace químico entre los monómeros que deben tener al menos dos grupos reaccionantes (monómeros bi, tri o multifuncionales) con la separación del polímero durante síntesis de alguna molécula simple de bajo peso molecular, tales como H₂O, HCl, NH₃, etc.; así, la mayoría de los polímeros formados de esta manera difieren ligeramente de los monómeros originales (la celulosa, las proteínas, etc.). Entre los polímeros más importantes obtenidos por condensación están: los poliésteres, las poliamidas y los policarbonatos.

Las reacciones de policondensación no necesitan reacción de iniciación, se producen, bien por simple calentamiento, bien bajo la acción de catalizadores empleados para las reacciones análogas entre moléculas monofuncionales. Las reacciones de policondensación son reacciones por etapas donde las moléculas crecen todas progresivamente en conjunto, la interrupción de la reacción muestra la presencia de macromoléculas cuyo grado de polimerización aumenta continuamente con el grado de avance de la reacción. Todas las moléculas puestas en juego participan prácticamente en la reacción de policondensación desde su principio y el peso molecular de las macromoléculas podría alcanzar teóricamente un valor extremadamente grande, función únicamente de la duración de la reacción y del desplazamiento de los equilibrios por eliminación, por ejemplo de agua formada. El peso molecular del sistema total aumenta lentamente y de manera escalonada pero se lleva a cabo en forma desordenada.

En general, la policondensación de "x" moléculas reactivas de un diol con "x" moléculas de un diácido para dar un molécula de **poliéster** se representa como:



$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

El grupo -OH en el alcohol y el HO - C - en el ácido se conocen como **Grupos Funcionales**; aquellas partes de una molécula que participan en una reacción. En la polimerización por condensación la funcionalidad es igual al número de grupos funcionales en el monómero. La cantidad x es el **Grado de Polimerización**.⁽¹¹⁾

1.4.1 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN.

Muchos factores influyen en la elección de un método particular para producir un polímero. En muchos casos, la naturaleza de la reacción química dicta el método específico que se debe usar. Desde el punto de vista de ingeniería de proceso, los principales métodos para la producción de polímeros se describen en seguida y cada uno tiene sus propias ventajas que casi siempre dependen del tipo de polímero y de su uso final. Algunos de los criterios para el uso de estas técnicas están relacionados con efectos de temperatura.

1. Polimerización en Masa.

En la polimerización en masa, también llamada polimerización en volumen o en bloque, se hacen reaccionar el monómero puro y el iniciador, que son los únicos componentes, en un reactor con agitación provisto de un sistema de calentamiento y/o enfriamiento.

La polimerización en masa se recomienda para reacciones de polimerización por condensación, porque en éstas el calor desprendido es bajo. En las reacciones de adición la cantidad de calor es mayor y es difícil de eliminar del reactor por lo que se corre el riesgo de que se pierda el control sobre la reacción. La rapidez de reacción es difícil de controlar debido al calor de polimerización y a la autoaceleración. La alta viscosidad y la baja conductividad térmica impiden la eliminación del calor. La eliminación de las trazas del monómero no reaccionado del producto final, es difícil debido a la baja rapidez de difusión. por la misma razón es difícil la conversión de todo el monómero.

2. Polimerización en Solución.

La polimerización en solución puede disminuir la velocidad de reacción y así es posible controlar mejor la temperatura, para ello, el monómero se disuelve en un solvente inerte adecuado con el catalizador. La ventaja principal de usar un diluyente es porque se puede sacar el calor de polimerización por una elevación en temperatura o por vaporización. Este método tienen el inconveniente de presentar riesgos en el manejo de solventes, entre los que se encuentran la toxicidad y la inflamabilidad.

El polímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar a partir de cierto grado de polimerización. En este último caso, la polimerización en solución da polímeros con buena homogeneidad desde el punto de vista de los grados de polimerización. Este método exige, sin embargo, una cantidad de disolvente bastante importante para limitar la viscosidad del medio. El disolvente debe ser eliminado en seguida del polímero y recuperado cuidadosamente para evitar un precio de coste de fabricación muy elevado. Este método tiene la ventaja de permitir limitar la temperatura de reacción con el punto de ebullición del disolvente, y operando con disolventes de punto de ebullición bajo, obtener polímeros de pesos moleculares muy elevados en el caso de polimerizaciones muy exotérmicas. En este proceso la temperatura se puede elevar demasiado por lo que es necesario un reactor con agitación.

3. Polimerización en Suspensión.

El monómero se dispersa en un medio acuoso, pero en gotitas relativamente gruesas, utilizándose como únicos agentes accesorios un estabilizador (alcohol polivinílico) que impide la coalescencia de las gotitas y un agente tensoactivo que regulariza su dimensión. Al contrario que la polimerización en emulsión, el iniciador debe ser soluble en las gotas de monómero. Se utilizan principalmente peróxidos orgánicos y la polimerización no difiere, en principio, de una polimerización en bloque, pero la dispersión en la fase acuosa facilita la eliminación del calor desprendido. La viscosidad de de las gotas crece hasta que se hacen sólidas, más o menos elásticas. El polímero se presenta finalmente en forma de perlas fáciles de lavar y que retienen pocas impurezas debido a su pequeña superficie específica.

4. Polimerización en Emulsión

Los monómeros, al ser generalmente insolubles en agua o muy poco solubles, son emulsionados con agentes tensoactivos (jabones alcalinos, oleato amónico, etc.), eventualmente en presencia de coloides protectores (alcohol polivinílico), reguladores de tensión superficial (alcoholes alifáticos o aromáticos) y un iniciador soluble en el medio acuoso.

El resultado de la polimerización es un látex, emulsión acuosa del polímero, que se puede emplear directamente para ciertas aplicaciones. Es posible, igualmente, coagular este látex y obtener un polímero sólido, eventualmente en forma en forma pulverulenta..

1.5 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS.

El estudio de cualquier materia tan vasta y compleja como lo es la de los polímeros se simplifica clasificando en categorías los varios miles de ejemplos que se conocen. Los criterios de clasificación deben evaluar a los distintos plásticos según sus propiedades, comportamiento en la transformación o su aplicación, es decir, aspectos que pueden usarse en la práctica.^(12,13)

1.5.1 COMPORTAMIENTO TÉRMICO - MECÁNICO

El estado normal de los altos polímeros a temperatura ordinaria es el sólido y este es también el estado técnicamente más importante. En la industria de los plásticos, el procesado o comportamiento a altas temperaturas constituye un factor importante en el uso económico y en la estabilidad del uso final del producto

Las diferencias en la estructura química básica de diferentes polímeros causan diferentes características en las propiedades físicas lo que hace posible separar estos materiales en tres clases. Debe destacarse que las propiedades características de estos grupos son dependientes de la temperatura sobre extensas regiones.

1. Termoplástico

El término termoplástico se aplica a aquellos materiales poliméricos que se ablandan y fluyen de manera reversible por la aplicación de calor y presión sin sufrir cambio químico alguno. Al enfriarlos recobran su naturaleza sólida o elástica. El calentamiento excesivo de los termoplásticos conduce a la degradación, pero éstos generalmente se ablandan a temperaturas por abajo de su punto de degradación.

Los polímeros termoplásticos están constituidos con estructuras generalmente lineales y modestamente ramificadas pero no contienen retículos que se extiendan por regiones macroscópicas; son solubles en muchos líquidos tales como los disolventes orgánicos. Ejemplos típicos de termoplásticos incluye polímeros como: ABS, PVC, Poliestireno, Polipropileno, Poliamidas, Poliactales, Polietileno, etc. Los termoplásticos se subdividen en:

a) Amorfo.

Los termoplásticos amorfos se caracterizan porque sus moléculas filamentosas y ramificadas están en completo desorden; este arreglo molecular permite el paso de la luz, razón por la cual los plásticos amorfos son generalmente transparentes o translúcidos.⁽¹⁰⁾

b) Semicristalinos.

El orden molecular de los plásticos semicristalinos es relativamente bueno. En él se aprecia cierto paralelismo dentro de los filamentos moleculares y sus ramificaciones más cortas. El ordenamiento en los tramos de macromoléculas paralelas equivale al ordenamiento de átomos o moléculas en forma de cristales, los cuales se oponen al paso de la luz provocando una apariencia lechosa o translúcida.

2. Termofijos o Termoestables. Duroplastos

Los termofijos son materiales poliméricos que una vez calentados, reaccionan irreversiblemente, de manera que las aplicaciones subsecuentes de calor y de presión, no originan que se ablanden y fluyan por debajo de su temperatura de descomposición, ya que tienen estructuras reticulares que no se modifican por estos medios. El calentamiento adicional de estos polímeros conduce sólo a la degradación. Están constituidos por macromoléculas reticuladas que, durante la etapa de endurecimiento se reticular aún más. Ejemplos de éstos son: los fenol - formaldehído, poliésteres, resinas epóxicas, etc.

3. Elastómeros

Generalmente se usa el término **elastómero** para describir las sustancias macromoleculares de elasticidad similar al caucho, constituidas generalmente por macromoléculas lineales unidas transversalmente (débilmente entrecruzadas) por puentes de enlace químicos. Los entrecruzamientos del caucho natural o del sintético se producen durante los procesos de curado o de vulcanización.⁽⁹⁾

Los elastómeros son materiales elásticos que recuperan casi totalmente su forma original después de liberar una fuerza sobre ellos. Son insolubles y debido a su carácter entrecruzado, no pueden fundir mediante aplicación de calor, es decir, pueden descomponerse químicamente cuando se calientan mas allá de su temperatura máxima de servicio.

El comportamiento de estos materiales se debe a que las macromoléculas de elastómero, en contraste con las de los termoplásticos, están entrecruzadas por enlaces químicos. La deformación reversible grande es la propiedad que caracteriza a los elastómeros. Los elastómeros deben ser amorfos y deben estar por encima de su temperatura de transición vítrea para poder ser elásticos. Entre los elastómeros principales tenemos: hule natural, hule estireno-butadieno, neopreno, uretano, nitrilo, silicones, etc.

Comparación de las Diferentes Clases de Plásticos.

Además de la elasticidad, el comportamiento frente al calor y la solubilidad son propiedades que se pueden utilizar para diferenciar a los termoplásticos, termofijos y elastómeros entre sí. No obstante, no es posible identificar siempre a los materiales poliméricos en base a estos criterios. La tabla siguiente muestra las características más importantes de estos tres grupos de materiales poliméricos.

Clase	Estructura	Aspecto Físico	Comportamiento al Calor	Comportamiento a los Disolventes.
Termoplásticos	Macromoléculas lineales o ramificadas	Parcialmente cristalino, flexible a tipo vaina rígida, traslucido lechoso u opaco, sólo los filmes delgados son transparentes. Amorfos incoloros, claros y transparentes sin aditivos duros a elásticos (por adición de plastificantes)	Materiales blandos, funden y se hacen transparentes al fundirse, con frecuencia las fibras pueden estirarse a partir del fundido sellado por calor (existen excepciones)	Pueden hincharse normalmente difíciles de disolver en disolventes fríos pero suelen disolverse en disolventes calientes. ej. polietileno en xileno. Solubles (con algunas excepciones) en ciertos disolventes orgánicos, normalmente después de un hinchamiento inicial
Termoestables (después del procesado)	(Normalmente) macromoléculas muy entrecruzadas	Duros, normalmente contienen cargas y son opacos. Sin cargas son transparentes.	Permanecen duros, dimensionalmente estables hasta casi la descomposición química.	Insolubles, no se hinchan o a lo sumo ligeramente.
Elastómeros	(Normalmente) macromoléculas entrecruzadas ligeramente	Elasticidad tipo caucho y capacidad para ser estiradas	No fluyen hasta temperaturas próximas a la de descomposición química	Insolubles pero suelen hincharse.

Tabla 1.1. Comparación de Diferentes Clases de Plásticos.(9)

1.5.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA.

Desde el punto de vista de su composición química elemental, los polímeros se dividen en:(2)

1. Carbopolímeros.

Están constituidos por macromoléculas que contienen exclusivamente Carbono e Hidrógeno.

2. Carboxipolímeros.

Las macromoléculas de los carboxipolímeros contienen en la cadena principal Carbono, Oxígeno e Hidrógeno.

3. Carboazopolímeros.

Los carboazopolímeros están formados por cadenas con Carbono, Nitrógeno, Hidrógeno, y a veces también Oxígeno.

4. Carbotiopolímeros.

Las macromoléculas de los carbotiopolímeros están constituidas por Carbono, Azufre e Hidrógeno, encontrándose a veces también Oxígeno y Nitrógeno.

5. Siloxipolímeros.

Las cadenas principales de los siloxipolímeros están formadas por Silicio, Oxígeno e Hidrógeno.

Composición	Designación	Tipo de Polímero	Comportamiento Físico
Carboplastos	Compuestos polivinílicos Polioléfinas Poliacrilatos	Polimerizados lineales	Termoplastos o elastómeros
	Poli-butadienos	Polimerizados Vulcanizados	Elastómeros
Carboxioplastos	Fenoplastos	Policondensados reticulados	Duroplastos
	Derivados de la celulosa	Policondensados lineales	Termoplastos
	Poliésteres	Policondensados lineales o reticulados	Termoplastos o duroplastos
	Poliéteres (epoxioplastos)	Poliaductos reticulados	Duroplastos
Carboazoplastos	Aminoplastos	Policondensados reticulados	Duroplastos
	Proteínas transformadas	Policondensados reticulados	Duroplastos
	Poliámidas	Policondensados y polimerizados lineales	Termoplastos
	Poliuretanos	Poliaductos lineales o reticulados	Termoplastos o duroplastos o
Carbotioplastos	Tioplastos	Policondensados vulcanizados	Elastómeros
Siloxioplastos	Siliconas	Policondensados no reticulados y reticulados	Termoplastos, duroplastos o elastómeros

Tabla 1.2. Polímeros Artificiales y Sintéticos. (Materias Plásticas).⁽²⁾

1.5.3 RELACIÓN PRODUCCIÓN - COSTO.

Aunque resulta un poco subjetiva, la clasificación por consumo agrupa a los plásticos de acuerdo a su importancia comercial y sus aplicaciones en el mercado. Esta clasificación se basa en la relación "volumen de producción/costo" y se encuentran cuatro grandes grupos:

1. Polímeros de Gran Tonelaje.

Los plásticos de gran tonelaje, también denominados "commodities", son los polímeros básicos de gran volumen de consumo y de precio bajo. El procesamiento y equipo utilizado son relativamente simples, requieren de asistencia técnica mínima; los principales son el polietileno de alta y baja densidad, polipropileno, poliestireno y policloruro de vinilo.⁽³⁾

2. Polímeros Versátiles

Existe también un grupo de plásticos intermedio en consumo que se caracteriza por requerir alta creatividad para el diseño de productos, principalmente en aspectos de apariencia, color y forma. Acrílico, poliuretano y el grupo de plásticos termofijos como el silicón, resinas poliéster y epoxicas.

3. Polímeros de Ingeniería

El término "Técnicos" o de "Ingeniería", se usa para los plásticos que presentan un alto desempeño funcional. Los polímeros que se utilizan en ingeniería son materiales procesables que pueden ser transformados en productos de dimensiones precisas y estables, con propiedades mecánicas altas a temperaturas superiores a 100°C, resistencia tensil por arriba de los 40 MPa. (6000 psi) y con una relación, bajo volumen de producción/alto precio, que los diferencia de la relación, alto volumen/bajo precio correspondiente a los polímeros de gran tonelaje.

Ejemplos de materiales de este tipo son: ABS, PET y el grupo conocido como los "cinco grandes": poliacetales, poliamidas, policarbonato, poliésteres y polióxido de fenileno.

4. Polímeros de Especialidad.

Los plásticos de especialidad son polímeros de ingeniería normalmente asociados con una o más propiedades especiales de superficie, optoelectrónicas, conductividad eléctrica, etc. Tienen una relación (producción/alto costo), inferior a los plásticos de ingeniería antes mencionados. Ejemplos de materiales de este tipo son: poliétersulfona, poliamida-imida, polisulfona, polisulfuro de fenileno y poliarilato.

1.6 ESTRUCTURA MACROMOLECULAR BÁSICA DE LOS POLÍMEROS.

Una vez que se han definido y clasificado los polímeros, se analiza su estructura, es decir, como se encuentran enlazadas las unidades que lo constituyen. Los diferentes estudios acerca de los polímeros han demostrado que su estructura es en forma de cadena, integrada por unidades estructurales repetitivas unidas entre sí por medio de enlaces covalentes. Si se considera la forma de las macromoléculas, la estructura de las cadenas poliméricas puede ser:

1. Polímeros Lineales

Los altos polímeros lineales están formados por largas cadenas de macromoléculas no ramificadas ordenadas de manera más o menos paralela o constituyendo una especie de ovillo.

2. Polímeros Ramificados

Los altos polímeros ramificados están constituidos por macromoléculas en las que la cadena principal presenta una serie de ramificaciones laterales resultantes de procesos de polimerización en algunos de los monómeros de la cadena principal.

Si se tiene una cadena lineal pueden introducirse intencionalmente y en puntos al azar uno o más grupos funcionales a partir de los cuales se puede tener ramificaciones y esto tendrá influencia en las propiedades de los polímeros que se manifiestan en los efectos estéricos (geométricos).

3. Polímeros Reticulados o Polímeros Red (Entrecruzados)

Los altos polímeros reticulados están formados por macromoléculas con cadenas y ramificaciones entrelazadas en las tres dimensiones del espacio, constituyendo el polímero en conjunto una especie de red tridimensional.

A medida que la longitud y la frecuencia de las ramificaciones en una cadena del polímero aumentan, éstas alcanzan otras ramificaciones en la misma cadena conectándose entre sí en tres dimensiones y la masa del polímero llega a ser muy grande. En una masa de polímero reticulado, todos los átomos están conectados el uno al otro por enlaces covalentes. Los polímeros reticulados se pueden formar por dos caminos: (1) Comenzando con masas de reacción que contienen cantidades suficientes de monómero funcional tri o mayor y, (2) Creando químicamente retículos entre moléculas lineales o ramificadas previamente formadas.

Los tres tipos de estructuras que se encuentran en los polímeros no forman tres clases separadas y distintas. Pueden ser una transición gradual de un tipo a otro y hay generalmente algunas partes de la estructura que pueden contener ciertas cantidades de la otra.

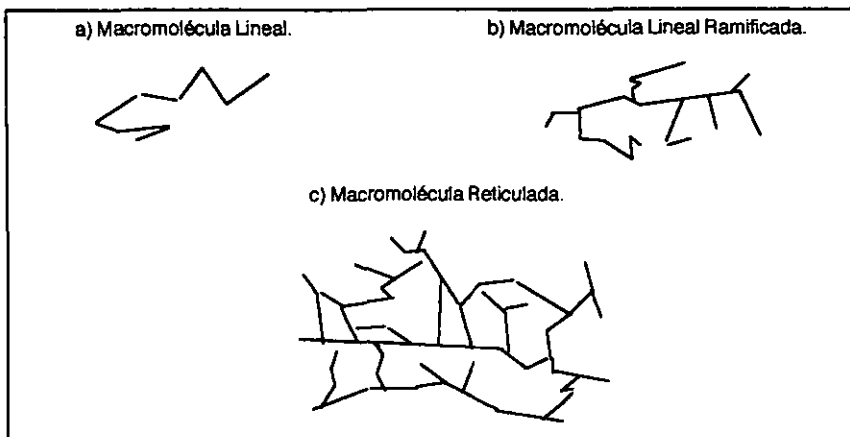


Figura 1.1. Representación Esquemática de Macromoléculas Estructurales. (14)

1.6.1 CONFIGURACIÓN DE LOS POLÍMEROS.

La formación de las cadenas provoca muchas irregularidades estructurales. Dado que en una molécula de un polímero pueden existir grupos unidos químicamente y dado que pueden existir varios o infinidad de ellos en una misma cadena nos lleva al hecho de que la localización de estos grupos en el espacio nos produce que un mismo polímero pueda tener diferentes **Configuraciones** y/o **Conformaciones**.

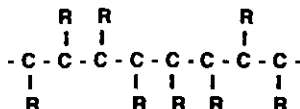
En general, los cambios en estructura que se originan por la rotación de grupos de átomos alrededor de enlaces químicos simples se denominan **Conformaciones** y los isómeros que pueden intercambiarse sin romper enlaces, se denominan **Configuraciones**.⁽¹⁵⁾ Los **Polímeros Isoméricos** son polímeros que tienen esencialmente el mismo porcentaje de composición pero difieren con respecto al arreglo de los átomos individuales o grupos de átomos en las moléculas. Los isómeros configuracionales son realmente estereoisómeros y se denominan de acuerdo a la forma y orden del monómero en la cadena principal.⁽¹⁶⁾

Configuraciones con un Átomo de Carbono Asimétrico. Tacticidad

Si la cadena del polímero tiene átomos de carbono con dos sustituyentes diferentes, el carbono es **asimétrico** puesto que las dos partes de la cadena con las que está conectado, también son diferentes. Cuando encontramos un monómero con dos dobles enlaces (bifuncional) del tipo general ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$), podemos generar tres tipos de estructura de polímero.

1. Polímero Atáctico

Es un polímero donde los grupos sustituyentes "R" están situados en todos los lados de la cadena principal de una molécula de cadena larga en una manera completamente al azar.



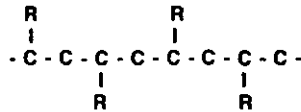
2. Polímero isotáctico

Se dice que un polímero es isotáctico cuando todos los grupos sustituyentes "R" están en el mismo lado del plano de la cadena principal.



3. Polímero Sindiotáctico

Polímero donde los grupos sustituyentes R (son asimétricos y ordenados en tal forma que) se concentran alternativamente por encima y por debajo del plano de la cadena principal



1.6.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS COPOLÍMEROS

Los copolímeros preparados de monómeros bifuncionales se subdividen en 4 categorías principales:

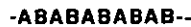
1. Copolímeros Estadísticos o al Azar

Polímeros que consisten de cadenas que contienen un arreglo al azar de dos monómeros separados y distintos. Este se conoce sencillamente sólo como un **copolímero**.⁽⁷⁾ El grado de "azaridad" depende de las cantidades relativas y reactividades de los monómeros **A** y **B**, se representa como:



2. Copolímeros Alternantes

Es el copolímero más ordenado, con una posición de la unidad repetitiva espaciada alternativamente junto a la cadena. Tiene exactamente la estructura siguiente:



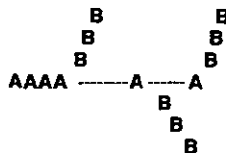
3. Copolímeros de Bloque

Es un copolímero el cual consiste de segmentos o bloques largos de dos o más unidades monoméricas eslabonadas por valencias químicas a lo largo de la cadena macromolecular. La representación típica es:



4. Copolímeros Injertados

Copolímeros en los que bloques de un monómero se injertan en la cadena de otro bloque como ramas. Estos copolímeros se hacen en dos etapas: (a) Haciendo el espinazo de una clase dada de un monómero o fijación de monómeros y, (b) Bajo condiciones especializadas, se injertan ramificaciones de otra clase de monómero al espinazo formado en la primera etapa para producir un producto multifase.



1.7 PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS.

Las propiedades características y especiales de los polímeros se deben a sus estructuras químicas y morfológicas.

1. EN CUANTO A SU CONSTITUCIÓN QUÍMICA.

a) Enlaces

Tanto las sustancias orgánicas macromoleculares como las micromoleculares están formadas, según los mismos principios constitutivos, por dos tipos de fuerzas de enlace: el **enlace covalente** que generalmente tienen las grandes moléculas de los polímeros; 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**". En general, los enlaces covalentes gobiernan la estabilidad fotoquímica y térmica de los polímeros. Por otra parte, las fuerzas secundarias determinan la mayoría de las propiedades físicas que asociamos con compuestos específicos.

2. DESDE EL PUNTO DE VISTA FÍSICO.

Las propiedades físicas de los polímeros dependen, principalmente de su estructura química. Sin embargo, es necesario considerar otros parámetros como el peso molecular y la distribución de pesos moleculares, orden en el estado sólido y comportamiento térmico, para entender mejor los cambios, ya que estos tienen gran influencia sobre las características del proceso y las propiedades finales.

a) Peso Molecular y su Distribución.

El peso molecular es una función del grado de polimerización, el cual corresponde al número de unidades repetidas estructuralmente en la cadena, cada una con su propio peso molecular específico.

Los polímeros lineales son discretos, aunque moléculas enmarañadas y sus tamaños se pueden expresar en términos de peso molecular. Para un polímero reticulado, el término peso molecular no tiene ningún significado. El material no existe en la forma de moléculas discretas pero, teóricamente al menos, es como una inmensa red de pescar de tres dimensiones, esto es, una molécula masiva interconectada de tamaño indeterminado.

b) Orden en el Estado Sólido. Cristalinidad.

Según el grado de ordenamiento de las macromoléculas en el estado sólido es posible distinguir entre polímeros **Parcialmente Cristalinos**, que consiste en que entre regiones amorfas de la sustancia aparecen zonas cristalinas, formadas por ordenación paralela de segmentos de las cadenas macromoleculares, que constituyen una especie de fibrillas, y **amorfos**, en su mayor parte desordenados. Este grado de orden afecta también el comportamiento del polímero frente al calor y su solubilidad.

Los **polímeros cristalinos** típicos son aquellos cuyas moléculas son química y geoméricamente regulares en estructura. Las irregularidades ocasionales, tales como la ramificación de la cadena o la copolimerización limitan el alcance de la cristalización pero no evitan su ocurrencia. Los **polímeros amorfos**, por otro lado, incluyen aquellos en los que se produce la irregularidad de estructura: copolímeros con cantidades significativas de dos o más monómeros constituyentes muy diferentes o los polímeros atácticos. Cuando los caracteres de desorden de la configuración atáctica y los grupos laterales voluminosos se combinan con fuerzas intensas entre cadenas, el polímero puede tener una estructura que es intermedia entre la cristalina y la amorfa.

c) Comportamiento Térmico

Transiciones de Fase

Otra propiedad física característica de los altos polímeros es que no presentan un punto de fusión definido, sino una zona de fusión o de reblandecimiento, lo que se debe a que están formados por macromoléculas de diferentes tamaños, y por presentar diversos tipos de fuerzas secundarias de enlace (fuerzas de Van der Waals) se producen interacciones complejas entre las moléculas del polímero y origina su comportamiento térmico especial.

En el polímero, los cambios en propiedades físicas tales como volumen específico, capacidad calorífica y viscosidad ocurren sobre un rango de temperatura. Esencialmente, el **Punto de fusión (T_m)** de un polímero es aquella temperatura a la cual las regiones cristalinas pierden su orden. (7)

Transición Vítrea

Las propiedades de un polímero pueden cambiar sobre un rango de temperatura debido también a otro mecanismo, la **Temperatura de transición vítrea (T_g)**. (9,17) Este punto se manifiesta a sí mismo en el material como un cambio en las propiedades de una sustancia vídriosa, quebradizo y duro a aquellas de un material suave y flexible.

Con pocas excepciones, la estructura del polímero afecta de modo similar a la transición vítrea T_g y el punto de fusión cristalino T_m .

d) Solubilidad.

Los polímeros se disuelven mediante un proceso de hinchado seguido de un proceso de dispersión o desintegración de las partículas hinchadas. Cuando se disuelve un polímero, el primer paso es un hinchamiento lento llamado solvatación en el que el tamaño de la molécula del polímero se multiplica por un factor δ que depende de la densidad de energía de cohesión (DEC) (energía de vaporización molar por unidad de volumen). Los polímeros lineales y ramificados se disuelven en una segunda etapa, pero los polímeros de red se mantienen en una situación de hinchamiento

En las macromoléculas lineales o poco ramificadas es posible su solvatación por las moléculas del disolvente, dando disoluciones que por el tamaño de las macromoléculas del soluto serán coloidales, pues equivalen a las micelas de los coloides corrientes. A medida que aumenta la ramificación o reticulación del polímero es menos probable su solvatación por las moléculas del disolvente, lográndose solamente una solvatación parcial externa o intersticial que produce una disolución incompleta y una cierta hinchazón del polímero por disolución parcial del soluto en el disolvente en ciertas zonas de la macromolécula polimérica y del disolvente en el soluto en otras.

1.8 NOMENCLATURA DE LOS POLÍMEROS.

El método menos ambiguo para nombrar un polímero se basa en los monómeros que se utilizan en su producción, es decir, en sus materias primas. Sin embargo, hay una gran variedad de nombres comerciales que se usan comúnmente. El prefijo "poli" se coloca al nombre del monómero en polímeros de adición, así el polietileno, poliácridonitrilo y poliestireno indican polímeros preparados de estos monómeros sencillos. Cuando el monómero tiene nombre con múltiples palabras o tiene un nombre principal substituido, se encierra en paréntesis y se antepone el prefijo "poli", ejemplo, poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), etc. Los polímeros preparados por condensación propia de un monómero sencillo tal como ácido laurico ω -amino, se nombran de una manera similar. (6)

1.8.1 POLÍMEROS DE CADENA SENCILLA LINEAL.

Clasificación de Polímeros de Cadena Sencilla Lineal.

La IUPAC ha intentado formalizar la nomenclatura de polímeros de cadena sencilla lineal en una clasificación en la cual caben todos los polímeros de cadena sencilla lineal existentes y esta diseñada para incluir a cualquiera de las nuevas estructuras de este tipo.

La clasificación consiste en establecer un esquema jerárquico para nombrar a los polímeros de acuerdo con la constitución química de las unidades que se repiten en la cadena principal. Se puede aplicar a homopolímeros, copolímeros alternantes y otras sustancias macromoleculares en las que se pueden identificar las unidades repetitivas constitucionales. Actualmente el esquema se limita a polímeros orgánicos e inorgánicos de cadena lineal sencilla y es consistente con las recomendaciones de la IUPAC. Se usan cuatro niveles jerárquicos, en orden de importancia decreciente son: (4)

1. Clases.

Los polímeros se dividen en dos clases principales en base de la constitución de la cadena principal:

a) Polímeros de homocadena.

Son aquellos en los cuales las cadenas principales están echas a partir de átomos de un sólo elemento.

b) Polímeros de heterocadena.

Son aquellos en los que las cadenas principales estan hechas a partir de átomos de dos o más elementos diferentes.

2. Subclases.

Cada clase de polímeros puede dividirse en varias subclases según cual sea la naturaleza de los elementos en la cadena principal

3. Grupos

Cada subclase puede además dividirse en grupos que tengan estructuras químicas similares.

4. Polímeros Individuales

El nivel jerárquico más bajo es el de los polímeros individuales que se denominan de acuerdo con las normas aceptadas para la nomenclatura por la IUPAC.

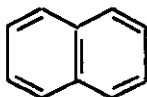
Reglas para Nombrar los Polímeros.

1. Los polímeros de homocadena se denominan colocando el nombre o el símbolo del elemento en la cadena principal inmediatamente antes de la expresión "Polímero de cadena ". Ejemplos: polímero de cadena de carbono o polímero de cadena de C; polímero de cadena de azufre o polímero de cadena de S.

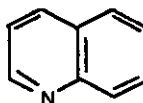
2. a) Los polímeros de heterocadena se nombran colocando los nombres o símbolos de todos los elementos en la cadena principal, en paréntesis, inmediatamente antes de la expresión "Polímero de cadena". Ejemplo: polímero de cadena de (oxígeno, carbono) o polímero de cadena de (O, C); polímero de cadena de (oxígeno,nitrógeno,carbono) o polímero de cadena de (O,N,C)

2. b) El orden para citar a los elementos en polímeros de heterocadena es el utilizado convencionalmente en la nomenclatura inorgánica. Para los elementos comunes el orden de cita es el siguiente: O, S, N, P, C, Si, B. En todos los casos en que la cadena principal tiene enlaces en común con estructuras cíclicas debe considerarse a todos los átomos en los anillos para fines de clasificación:

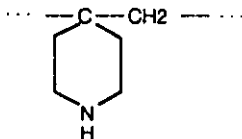
Polímero de homocadena



Polímero de heterocadena



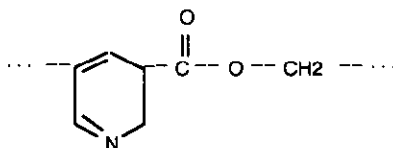
Un polímero en el cual la cadena principal no tiene enlaces en común con la estructura cíclica, se clasifica como un polímero de homocadena, por ejemplo:



3. a) La presencia grupos laterales específicos o elementos específicos en los grupos laterales se indica poniendo el nombre del grupo lateral o del elemento en el grupo lateral inmediatamente antes de la expresión "Polímero con grupo lateral".

3. b) Cuando hay que especificar más de un elemento o más de un grupo lateral se ponen entre paréntesis los nombres de los elementos o de los grupos laterales. Ejemplos: polímero de grupo lateral - oxígeno; polímero de grupo lateral -hidróxilo (para poli(1-hidróxietileno).

Debe observarse que para los polímero de estructura compleja es a veces posible asignarlos a más de una subclase y/o grupo. Por ejemplo, el polímero que se muestra se puede clasificar de la siguiente manera: clase: heterocadena; subclase: polímero de cadena (O,N,C) y grupos: policarboxilato y/o polímero de cadena de piridina.



Nomenclatura de Polímeros de Cadena Sencilla.

El conjunto de procedimientos propuestos por la IUPAC para tratar de formalizar la nomenclatura de polímeros de cadena sencilla se describen brevemente como sigue:^(4,6)

Primero se selecciona la unidad repetitiva constitucional (URC) la cual puede contener una o más subunidades. El nombre del polímero es el nombre de la "URC" entre paréntesis precedida del prefijo "poli". Antes de nombrar la "URC" se debe orientar correctamente; esto implica colocar las partes constituyentes por orden de lugar que ocupa con el más alto a la izquierda. En orden descendiente será: cadenas cerradas hetrocíclicas, cadenas con átomos hetero, cadenas cerradas carbocíclicas y cadenas con solo átomos de carbón si tal orden es químicamente posible. Así $-(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})-$ es poli (etilen óxido) en vez de $-(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-})-$ poli(óxido de etileno). Si existe un sustituyente en parte de la "URC", la orientación coloca al sustituyente cercano a la izquierda de la porción substituida, Así $-(\text{-O-CHCH}_3\text{-CH}_2\text{-})-$, poli(oxi 1-metil etileno) se prefiere en lugar de $-(\text{-O-CH}_2\text{-CHCH}_3\text{-})-$.

CLASE	SUB-CLASES	GRUPOS	POLÍMERO INDIVIDUAL		
			Nombre	Estructura	Nombre Comercial
Polímeros de Homocadena	Polímeros de cadena de C	Poliálquilenos y polialquilidenos (-C-C-C-)	Poli (1,1-dimetiletileno)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(C-CH}_2\text{-)}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Poliisobutileno
			Poli (1-cloroetileno)	$\text{-(CH-CH}_2\text{-)}_n$ Cl	Poli (cloruro de vinilo)
		Poliálquilenos (-C=C-)	Poli (1-cloro-1-butenileno)	$\text{-(C=CHCH}_2\text{CH}_2\text{-)}_n$ Cl	Policloropreno
Polímeros de Heterocadena	Polímeros de cadena -de (O, C)	Poliéteres -O-C-	Poli (oxi-1,4-fenileno)	$\text{-(O-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-)}_n$	Poli (óxido de fenileno)
	Polímeros de cadena de (N,C)	Poliámidas -N-C- O	Poli (iminoadipolímimo hexametileno)	$\text{-NHC(CH}_2\text{)}_4\text{C(=O)NH(CH}_2\text{)}_6\text{-}_n$	Poli (hexametilen adipamida)

Tabla 1.3. Ejemplos de Clasificación y Nomenclatura de Polímeros de Cadena Sencilla.^(4,6)

1.9 ABREVIATURAS DE POLÍMEROS Y MATERIALES POLIMÉRICOS.

Los nombres químicos de los polímeros con frecuencia son muy largos y difíciles de utilizar. Para aligerar este problema se introdujeron las "siglas" o abreviaturas.

A continuación se presenta la lista de abreviaturas para los nombres químicos o técnicos de polímeros y materiales poliméricos recomendados por la comisión IUPAC en Nomenclatura Macromolecular 1974, y que han sido incorporadas en el plan estándar internacional por las normas ASTM, DIN e ISO 1043 - 1986.

ABREVIATURA	NOMBRE QUÍMICO o TÉCNICO
ABR	Caucho de acrilato - butadieno
ABS	Acrilonitrilo - butadieno - estireno
ACM	Caucho de acrilato
AES	Copolímero de acrilonitrilo - etileno - propileno - estireno
AMMA	Copolímero de acrilonitrilo - metacrilato de metilo
ANM	Caucho de acrilonitrilo - acrilato
APP	Polipropileno atáctico
ASA	Terpolímero de acrilonitrilo - estireno - acrilato
A/EPDM/S	Acrilonitrilo/etileno - propene - dieno/ estireno
BIIR	Caucho de isobuteno - isopreno (butílico) bromado
BR	Caucho de cis - 1, 4 butadieno (cis - 1, 4 - polibutadieno)
BS	Copolímero de polibutadieno - estireno (véase también SB)
CA	Acetato de celulosa
CAB	Acetato - butirato de celulosa
CAP	Acetato - propionato de celulosa
CF	Resina de cresol - formaldehído
CHC	Caucho de epiclorhidrina - óxido de etileno
CHR	Caucho de epiclorhidrina (véase también CO)
CMC	Carboximetil celulosa
CN	Nitrato de celulosa (véase también NC)
CNR	Caucho carboxinitros (terpolímero de tetrafluoretileno - trifluorometano - monómero insaturado)
CO	Poli ((clorometil)oxiranol); caucho de epiclorhidrina (véase también CHR)
CP	Propionato de celulosa
CPE	Polietileno clorado
CR	Caucho de cloropreno
CS	Caseína
CSM	Polietileno clorosulfonado
CTA	Triacetato de celulosa
CTFE	Poli(clorotrifluoretileno); (véase también PCTFE)
EAA	Copolímero de etileno - ácido acrílico
EAM	Copolímero de etileno - acetato de vinilo
EC	Etil celulosa
ECB	Mezclas de copolímero de etileno con betunes
ECTFE	Copolímeros de etileno - clorotrifluoretileno
EEA	Copolímero de etileno - acrilato de etilo
EMA	Copolímero de etileno - ácido metacrílico o copolímero de etileno - anhídrido maleico
EP	Resina epoxi

Tabla 1.4. Abreviaturas de Polímeros y Materiales Poliméricos.

ABREVIATURA	NOMBRE QUÍMICO o TÉCNICO
E/P	Copolímero de etileno - propileno (véase también EPM, EPR)
EPDM	Terpolímero de etileno - propileno - dieno no conjugado (véase también EPT)
EPE	Ester de resina epoxi
EPM	Caucho de etileno - propileno (véase también E/P, EPR)
EPR	Caucho de etileno - propileno (véase también E/P, EPM)
EPS	Poliestireno expandido; espuma de poliestireno (véase también XPS)
EPT	Terpolímero de etileno - propileno - dieno (véase también EPDM)
ETFE	Copolímero de etileno - tetrafluoretileno
EVA, E/VAC	Copolímero de etileno - acetato de vinilo
EVE	Copolímero de etileno - vinil éter
FE	Elastómero que contiene flúor
FEP	Caucho de tetrafluoretileno - hexafluorpropileno (véase PFEP)
FF	Resina de furano - formaldehído
FPM	Caucho de fluoruro de vinilideno - hexafluorpropileno
FSI	Caucho de silicona fluorada
GR - I	Caucho butílico (antiguas siglas US) (véase también IIR, PIBI)
GR - N	Caucho nitrílico (antiguas siglas US) (véase también NBR)
GR - S	Caucho de estireno - butadieno (antiguas siglas US: véase PBS, SBR)
HDPE	Poliétileno de alta densidad
HEC	Hidroxietil celulosa
HIPS	Poliestireno de alto impacto
HMWPE	Poliétileno de elevado peso molecular
IIR	Caucho de isobuteno - isopreno; caucho butílico (véase también GR - I, PIBI)
IPN	Red de polímero interpenetrado
IR	Cis - 1, 4 - poliisopreno sintético
LDPE	Poliétileno de baja densidad
LLDPE	Poliétileno lineal de baja densidad
MABS	Metacrilato de metilo - acrilonitrilo - butadieno - estireno
MBS	Terpolímero de metacrilato de metilo - butadieno - estireno
MC	Metilcelulosa
MDPE	Poliétileno de densidad media (0.93 - 0.94 g/cm ³)
MF	Resina de melamina - formaldehído
MPF	Resina de melamina - fenol - formaldehído
NBR	Caucho de acrilonitrilo - butadieno; caucho nitrílico; GR - I
NC	Nitrocelulosa; nitrato de celulosa (véase también CN)
NCR	Caucho de acrilonitrilo - cloropreno
NIR	Caucho de acrilonitrilo - isopreno
NR	Caucho natural (cis - 1, 4 - poliisopreno)
OER	Caucho extendido con aceite
OPR	Caucho de óxido de propileno
PA	Poliamida
PPA	Poliácido acrílico
PAI	Poliamida - imida
PAMS	Poli (α - metil estireno)
PAN	Poliacrilonitrilo (fibra)
PARA	Poli(aramida)

Tabla 1.4. Abreviaturas de Polímeros y Materiales Poliméricos. (Continuación)

ABREVIATURA	NOMBRE QUÍMICO o TÉCNICO
PB	Poli (1- buteno)
PBI	Poli(benzimidazoles)
PBMA	Poli (n - butil metacrilato)
PBR	Copolímero de butadieno - vinil piridina
PBS	Copolímero de butadieno - estireno (véase también GR - S, SBR)
PBT; PBTP	Poli(butilen tereftalato)
PC; PCO	Policarbonato
PCD	Poli(carbodiimida)
PCTFE	Poli(clorotrifluoretileno)
PDAP	poli(dialil ftalato)
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
PE	Poli(etileno)
PEA	Poli(acrilato de etilo)
PEC	Poli(etileno clorado (véase también CPE)
PEEK	Poli(aniléter cetona)
PEI	Poli(éter imida)
PEO; PEOX	Poli (óxido de etileno)
PEP	Polímero de etileno - propileno (véase también E/P, EPR)
PEPA	Copolímero de bloque poliéter - poliamida
PES	Poli(éter sulfona)
PET; PETP	Poli(etilen tereftalato)
PF	Resina de fenol - formaldehído
PFA	Resina perflúor alcoxi
PFEP	Copolímero de tetraflúor etileno - hexaflúor propileno; FEP
PI	Poliimida
PIB	Poliisobutileno
PIBI	Copolímero de isobuteno - isopreno; caucho butílico; GR-I, IIR
PIBO	Poli(óxido de isobutileno)
PIP	Cis-1,4-polisopreno sintético; (véase CPI, IR)
PIR	Poliisocianurato
PMA	Poli(acrilato de metilo)
PMI	Polimetacrilimida
PMMA	Poli(metacrilato de metilo)
PMMI	Polipiromelitimida
PMP	Poli(4-metil-1-penteno)
PO	Poli(óxido de propileno); o poliolefinas; o resinas fenoxi
POM	Polióxido de metileno; poliformaldehído
PP	Polipropileno
PPC	Polipropileno clorado
PPE	Poli(éter de fenileno)
PPMS	Poli(parametil estireno)
PPO	Poli(óxido de fenileno) (también PPO/PPE)
PPOX	Poli(óxido de propileno)
PPS	Poli(sulfuro de feníneo)
PPSU	Poli(fenilén sulfona)
PPT	Poli(propilén tereftalato)

Tabla 1.4. Abreviaturas de Polímeros y Materiales Poliméricos. (Continuación)

ABREVIATURA	NOMBRE QUÍMICO o TÉCNICO
PS	Poliestireno
PSB	Caucho de estireno - butadieno (véase GR-S, SBR)
PSF; PSO	Polisulfona
PSU	Poli(fenilen sulfona)
PTFE	Poli(tetraflúor etileno)
P3FE	Poli(trifluor etileno)
PTMT	Poli(tetrametilen tereftalato) = poli(butilen tereftalato) (véase también PBTP)
PUR	Poliuretano
PVA, PVAC	Poli(acetato de vinilo)
PVAL	Poli(alcohol de vinilo) (También PVOH)
PVB	Poli(vinil butiral)
PVC	Poli(cloruro de vinilo)
PVCA	Copolímero de cloruro - acetato de vinilo (también PVCAC)
PVCC	Poli(cloruro de vinilo) clorado
PVDC	Poli(cloruro de vinilideno)
PVDF	Poli(fluoruro de vinilideno)
PVF	Poli(fluoruro de vinilo)
PVFM	Poli(vinil formal) (También PVFO)
PVI	Poli(vinil isobutil éter)
PVK	Poli(N-vinil carbazol)
PVP	Poli(N-vinil pirrolidona)
RF	Resina de resorcinol-formaldehído
SAN	Copolímero de estireno-acrilonitrilo
SB	Copolímero de estireno-butadieno
SBR	Caucho de estireno-butadieno (véase también GR-S)
SCR	Caucho de estireno-cloropreno
S-EPDM	Terpolímeros de etileno-propileno-dieno sulfonados
SHIPS	Poliestireno de impacto superelevado
SI	Silicona
SIR	Caucho de estireno-isopreno
SMA	Copolímero de estireno-anhídrido maleico
S/MS	Estireno/ α - metilestireno
UF	Urea-formaldehído
UHMW-PE	Poli(etileno) de peso molecular ultraelevado (También UHMPE)
UP	Poliéster insaturado
VC/E	Cloruro de vinilo/etileno
VC/E/MA	Cloruro de vinilo/etileno/acrilato de metilo
VC/E/VAC	Cloruro de vinilo/etileno/acetato de vinilo
VC/MA	Copolímero de cloruro de vinilo/acrilato de metilo
VC/MMA	Copolímero de cloruro de vinilo/metacrilato de metilo.
VC/OA	Cloruro de vinilo/acrilato de octilo
VC/VAC	Copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo
VC/VDC	Cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno
VF	Fibra vulcanizada
XLPE	Poli(etileno) entrecruzado
XPS	Poliestireno expandido (véase también EPS)

Tabla 1.4. Abreviaturas de Polímeros y Materiales Poliméricos. (Continuación)

BIBLOGRAFÍA Y HEMEROGRAFÍA.

1. Guzman, Martin G. Nuevas Tendencias en el Campo de Polímeros. Hule Mexicano y Plásticos. Vol. 44 No. 503, p. 5-12. Junio, 1988.
2. Martinez de las Marias, P. Química y Física de los Altos Polímeros y Materia Plásticas. Secc. III Fisico - química (15). Editorial Aihambra. Madrid, 1972.
3. Angulo Sanchez, Jose Luis. Caracterización Fisicoquímica de Polímeros. 1ª Edición. Limusa. Noriega Editores. México, 1994.
4. Metanowski, W.V. Compendium of Macromolecular Nomenclature. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1991.
5. Ramos Carpio M.A; De María Ruiz M.R. Ingeniería de los Materiales Plásticos. Ediciones Díaz de Santos, S.A. Madrid, 1988.
6. Cowie, J. M. G. Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials. 2nd. Ed. Chapman & Hall, New York, 1991.
7. Shwartz, Seymour S. and Goodman, Sidney H. Plastics Materials and Processes. Van Nostrand Reinhold Company Inc. 1982.
8. Athey, Robert D. Jr. Emulsion Polymer Technology. M. Dekker. New York, 1991.
9. Braun, Dietrich. Metodos Sencillos de Identificación de Plásticos. 2ª Edición. Munchen: C. Hanser, 1989.
10. IMPI. Enciclopedia del Plástico. Instituto Mexicano del Plástico Industrial S.C. (IMPI). México, 1997.
11. Rosen, Stephen L. Fundamental Principles of Polymeric Materials, Wiley-Interscience. New York. 1982.
12. Rodriguez, Ferdinand. Principios de Sistemas de Polímeros. El Manual Moderno S.A. de C.V. México. 1984.
13. Baltzer, Hans and Lohse, Friedrich. Introduction to Macromolecular Chemistry. 2nd. Edition. John Wiley & Sons. U.S.A. 1979.
14. Winding, Charles C. Polymeric Materials. McGraw - Hill Book Company, Inc. New York, 1961.
15. Billmeyer, F. W. Jr. Ciencia de los Polímeros. Editorial Reverte. Madrid, 1978.
16. Kirk - Othmer (eds.). Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 16. 4th Edition. John Wiley & Sons. New York, 1993.
17. D.H. Morton - Jones. Procesamiento de Plásticos. Editorial Limusa S.A de C.V. Grupo Noriega Editores. México, 1993.
18. Uribe Velasco, Miguel. Los Polímeros: Síntesis y Caracterización. Ed. Limusa. México, 1980.
19. Battista, Orlando Aloysius. Fundamentals of High Polymers. Reinhold Publishing Corporation. New York, 1958.
20. Driver, Walter E.. Química y Tecnología de los Plásticos. Editorial Continental. México, 1991.

CAPÍTULO 2.

EL POLICLORURO DE VINILO (PVC)

2.1	Breve Historia del PVC	24
2.2	Obtención del Monómero de Cloruro de Vinilo	25
2.2.1.	Procesos Directos	25
2.2.1.1	Cloruro de Vinilo Obtenido Directamente de Acetileno	25
2.2.1.2	Cloruro de Vinilo a partir de Etileno	26
2.2.1.3	Cloruro de Vinilo a partir de Etano	31
2.2.2	Procesos Balanceados	31
2.2.2.1	Proceso Balanceado Usando Acetileno, Etileno y Cloro	31
2.2.2.2	Proceso Balanceado usando una Etapa de Oxidación Separada	32
2.2.2.3	Proceso Balanceado Usando Oxidación de HCl	33
2.2.2.4	Proceso Balanceado Usando Mezcla de Acetileno y Etileno con Cloro	34
2.2.3	Almacenaje y Manejo del Cloruro de Vinilo	35
2.2.4	Especificaciones del Cloruro de Vinilo	35
2.2.5	Propiedades del Cloruro de Vinilo	36
2.2.6	Aspectos Ambientales, de Salud y Seguridad	37
2.2.7	Usos y Aspectos Económicos	38
2.3	Polimerización del Cloruro de Vinilo	39
2.3.1	Polimerización en Suspensión de Cloruro de Vinilo	39
2.3.2	Polimerización en Masa de Cloruro de Vinilo	41
2.3.2.1	Cinética de Polimerización	42
2.3.3	Polimerización en Emulsión de Cloruro de Vinilo	44
2.3.4	Polimerización en Solución	46
2.3.4.1	Copolimerización	47
2.3.5	Estructura del Polímero PVC	47
2.3.6	Propiedades del Polímero PVC	49
2.4	Las Resinas de PVC y su Morfología	50
2.4.1	Propiedades y Métodos de Prueba para las Resinas de PVC	52
2.4.1.1	Resina de PVC de Propósitos Generales	52
2.4.1.2	Resina de Dispersión	54
2.4.2	El Medio Ambiente y las Resinas de PVC	56
2.4.3	Productores de Resinas de PVC y sus Usos	58
	Bibliografía y Hemerografía	59

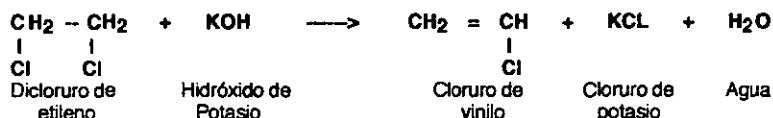
EL POLICLORURO DE VINILO (PVC)

2.1 BREVE HISTORIA DEL PVC

El Policloruro de vinilo conocido por las siglas en inglés **PVC (Polyvinyl chloride)**, es un homopolímero termoplástico preparado a partir del **Monómero de Cloruro de Vinilo (VCM, del inglés "Vinyl chloride monomer")**. Al igual que cualquier otro polímero, el proceso para elaborar el PVC consta de dos partes claramente definidas:

- a) **Obtención del Monómero Cloruro de Vinilo**
- b) **Polimerización del Monómero Cloruro de Vinilo.**

En 1835 el sabio francés V. Regnault fue el primero en preparar el cloruro de vinilo monómero de la reacción de dicloruro de etileno (1,2 - Dicloroetano) con una solución alcohólica de hidróxido de potasio.⁽¹⁾



En 1872, el científico alemán E. Baumann, al encapsular cloruro de vinilo (VCM) en un tubo sellado y dejándolo expuesto a la luz solar, descubrió la formación de un polvo blanco: el policloruro de vinilo (PVC). En un principio no tuvo idea de la composición del nuevo producto, pero al realizarle algunas pruebas, demostró que aquel polvo se mantenía estable ante una amplia variedad de solventes. Este sólido blanco se estudió en 1872 y se describió como Kaperenchorid, se reportó correctamente que el material blanco producido tenía la fórmula empírica (elemental) $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$ y una densidad de 1.406 g/cm^3 .^(1,2)

En 1912 se obtuvo una patente para el uso de cloruro de mercurio como un catalizador para la reacción entre cloruro de hidrogeno y acetileno y así se estableció una ruta industrial efectiva para cloruro de vinilo. La técnica de copolimerización y el uso de peroxidos como iniciadores de polimerización fueron introducidos subsecuentemente

En 1916 Ostromislensky describió los primeros intentos de moldear el policloruro de vinilo (PVC), concluyendo que el PVC al que él llamo cloruro de caupreno no era procesable.

En 1926, el Dr. Waldo L. Semon solucionó el problema de la flexibilización y de la reducción de temperatura del procesado del PVC, al dehidroclorar el PVC por calentamiento en disolventes de alto punto de ebullición, tales como fosfato de tricresilo, el producto al enfriarse dio lugar al PVC plastificado al cual Goodrich denominó Koroseal, que significa protector contra la corrosión. Dando inicio al desarrollo comercial. Hacia finales de 1930, B.F. Goodrich y General Electric desarrollaron en los Estados Unidos una formulación de PVC plastificado para su utilización como aislante eléctrico en cable y alambre. Durante los años treinta el desarrollo industrial corrió paralelo en los Estados Unidos y Alemania.

La llegada de la II Guerra Mundial y la subsecuente escasez de hule impulsó enormemente la producción de PVC para la fabricación de artículos de guerra y domésticos, sustituyendo así a los fabricados con hule. Sin embargo, no fue hasta después de la Segunda Guerra Mundial que la producción de cloruro de vinilo creció rápidamente como resultado del incremento en volumen de productos de PVC para el mercado del consumidor.

En México se comercializa el PVC desde 1947. En 1953 y 1955 se instalaron las primeras plantas productoras de esta resina en el país, sin embargo, el mayor desarrollo tecnológico y la comercialización a nivel internacional se dio con el comienzo de la década de los ochentas. Con el uso de plastificantes y debido a su alta eficiencia de energía, el PVC se ha convertido en uno de los polímeros industriales más importantes.

2.2 OBTENCIÓN DEL MONÓMERO CLORURO DE VINILO

El **Monómero Cloruro de Vinilo**, también llamado **Cloroeteno**, se abrevia como **VC** o **VCM** según su ortografía en inglés ("Vinyl chloride monomer") y tiene la estructura química $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$. Su uso principal es como un monómero básico para la producción de policloruro de vinilo. (3)

En la estructura $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ se puede observar la presencia de una doble ligadura y un átomo de cloro unido a un carbono insaturado. El átomo de cloro atrae a los electrones de la doble ligadura dando como resultado una estructura más reactiva, comparada con una molécula de etileno.

En los años treinta, la primera producción comercial del monómero de cloruro de vinilo fue a partir de la reacción de ácido clorhídrico con acetileno derivado de la reacción de agua y carburo de calcio el cual se obtiene del calentamiento de cal y carbón. Como el costo del acetileno era caro y al aumentar la demanda de cloruro de vinilo, se buscaron materias primas más económicas; así, el etileno llegó a ser abundante a principios de los cincuenta, por lo cual se desarrollaron procesos comerciales de obtención de cloruro de vinilo a partir de etileno y cloro.

Debido a consideraciones económicas, en la mayor parte de la producción de PVC actualmente se usa al **etileno** como material precursor básico. La obtención de cloruro de vinilo a partir de **acetileno**, es un proceso de etapa única relativamente simple, pero el costo de acetileno es alto. El **etano** es significativamente más barato que el etileno, el cual a su vez es mucho más barato que el acetileno, pero el etano no se puede convertir a cloruro de vinilo con alta selectividad.

En México, la obtención del monómero para la producción de PVC comienza con la refinación del petróleo, del cual se extrae el **etileno** que al clorar directamente produce el 1,2 dicloroetano. Al someter este último a una pirólisis entre 300 y 600°C se descompone en cloruro de vinilo y ácido clorhídrico (4)

Todas las plantas actuales para producción de cloruro de vinilo (VCM) usan como materia prima varias combinaciones de acetileno, etileno, cloro y oxígeno. El 43% del peso de la molécula de PVC procede del petróleo y el 57% de la sal común.

Fuente	Proceso	Corriente de alimentación
Gas natural	Planta de gas	Etileno
Petróleo	Destilación Catalítica	Etileno Acetileno
Piedra caliza	Reactor	Acetileno
Salmuera	Electrólisis	Cloro
Aire	Destilación de aire	Oxígeno

Tabla 2.1. Fuentes de las Corrientes de Alimentación. (2)

2.2.1 PROCESOS DIRECTOS

2.2.1.1 CLORURO DE VINILO OBTENIDO DIRECTAMENTE DEL ACETILENO

La primera ruta industrial para la producción de cloruro de vinilo de acetileno y ácido clorhídrico se basó en el proceso de **hidrocloración de acetileno**. Este proceso es relativamente simple y tiene un bajo costo de capital. Actualmente es de poca importancia comercial en los países donde el costo del etileno es más barato que el del acetileno. (5,6)

La hidrocloración catalítica del acetileno es posible en la fase gaseosa o en la fase líquida, pero la reacción en la fase gaseosa domina en los procesos industriales. En la gran mayoría de los casos, el catalizador para la reacción es cloruro de mercurio depositado sobre carbón activado; el cloruro de mercurio es volátil y esto representa un problema para uso del procedimiento por lo que mucho de este proceso se orienta a la solución de dicho problema.

La reacción por la cual el VCM se produce a partir de acetileno es la siguiente:



Además de la reacción principal (1), pueden ocurrir las siguientes reacciones secundarias:



Proceso Típico para la Preparación de Cloruro de Vinilo a partir del Acetileno.⁽⁷⁾

El acetileno gas se comprime a aproximadamente 2 atmósferas absolutas (15 lb/pulg²) y después se seca con ácido sulfúrico como agente de secado. El acetileno seco se pasa a través de un lecho de carbón activado para remover venenos comunes del catalizador. Es importante que la corriente de gas este seca y libre de arsina, fosfina o sulfuro; luego se mezcla con ácido clorhídrico purificado (que puede obtenerse a partir de la combustión de hidrógeno con cloro) en proporciones equimolares (relación molar 1:1), en un mezclador alimentado con vapor.

No se usan altas presiones debido a que el acetileno puede ser peligrosamente explosivo. Las precauciones para prevenir la presencia de cloro debido al peligro de formación de compuestos de cloroacetileno explosivo son: el tanque mezclador debe estar provisto de un dispositivo que detecte cualquier cambio repentino de ascenso de temperatura. Bajo dichas circunstancias, el ácido clorhídrico debe ser dispersado a la atmósfera.

Posteriormente la mezcla gaseosa se alimenta a una presión de aproximadamente 1.5 - 1.6 atm a los reactores multitubulares de lecho fijo empacados con cloruro de mercurio en bolitas o "pellets" de carbón activado como catalizadores efectivos. Los gases producidos se enfrían y se elimina el exceso de HCL con un lavado cáustico, produciendo agua, la cual se elimina con un lavado de metanol. Después de que el agua entrante se remueve, los gases se comprimen a aproximadamente 7 atm (absolutas) y se enfrían. La mayoría del cloruro de vinilo, cloro e hidrocarburos se condensan. La purificación final usa una combinación de columnas de absorción y destilación para separar el cloruro de vinilo, subproductos clorados y el acetileno sin reaccionar, el cual se recicla.



Figura 2.1. Proceso del Acetileno.

2.2.1.2 CLORURO DE VINILO A PARTIR DE ETILENO

El etileno se puede convertir directamente a cloruro de vinilo por una etapa única, por ejemplo, sin aislar el dicloruro de etileno intermedio, por rutas de cloración u oxiclорación a temperaturas altas.

El proceso de cloración directa requiere una temperatura alta (300 - 500°C) y un gran exceso de etileno para minimizar la formación de hollín. Se recomienda el uso de lechos fluidos inertes y gases diluidos en las alimentaciones. Si se opera un reactor de oxiclорación por encima de 350°C, se forman cantidades substanciales de cloruro de vinilo. Se prefieren las aluminas de área de superficie baja (ejemplo α-alumina) para el soporte de catalizador para reducir coque y desactivación.⁽³⁾

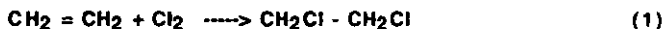
Existe al menos un proceso el cual se realiza en una escala industrial por Atochem, Francia, donde las corrientes de subproductos se convierten en nuevas unidades de procesamiento para producir productos vendibles en el mercado tales como cloruro de vinilideno, 1,1,1- tricloroetano, tricloroetileno y percloroetileno. Se dice que el proceso es suficientemente flexible para responder a la variedad de demanda del mercado para cloruro de vinilo y los diferentes coproductos.

RUTA DEL ETILENO.

Al inicio de los años sesenta, al ser abundante el etileno, se desarrollaron procesos comerciales para producir cloruro de vinilo a partir de cloro y etileno vía 1,2 dicloroetano (dicloruro de etileno, DCE). La ruta normal basada en etileno para producir cloruro de vinilo vía dicloruro de etileno, el cual se coloca como uno de los químicos de tonelaje más alto del mundo, aunque una proporción muy grande de este se usa para fabricar cloruro de vinilo, es el proceso llamado "balanceado" el cual produce cloruro de vinilo de etileno y cloro vía las etapas de reacción separadas de:⁽⁶⁾

1. CLORACIÓN DIRECTA DEL ETILENO PARA PRODUCIR 1,2-DICLOROETANO (DCE).

La cloración del etileno que produce el 1,2 dicloroetano (DCE) es una de las etapas de reacción usada en numerosas plantas para la producción de cloruro de vinilo. El etileno primero se clora para producir 1, 2 - dicloroetano (reacción 1), el cual se piroliza para producir cloruro de vinilo y ácido clorhídrico (reacción 2).



La reacción de cloración del etileno puede llevarse a cabo en la fase líquida o en la fase vapor.

Proceso de Cloración en Fase Líquida.

La cloración directa del etileno a dicloruro de etileno implica el uso de 1,2 - dicloroetano líquido como solvente para los reactivos cloro y etileno los que se disuelven por burbujeo a través del líquido. La reacción solo procede después de que los gases se han disuelto en el medio líquido. La reacción es de catálisis homogénea bajo condiciones típicas de proceso, la velocidad de reacción se controla por la transferencia de masa con absorción de etileno como el factor limitante. El cloruro férrico es un catalizador altamente selectivo y eficiente para esta reacción y se usa en la mayoría de los procesos comerciales.



El control de temperatura se mantiene por la circulación de DCE a través de los enfriadores externos o permitiendo la vaporización de DCE del envase de reacción, el cual se condensa externamente y se retorna para mantener el inventario de líquido. En la fase líquida son posibles dos mecanismos de reacción:

a) Adición Polar (Iónica).

Es la reacción predominante y solamente conduce a la formación de DCE. La reacción de adición procede a través de un mecanismo polar, por el cual el catalizador metálico (FeCl_3) puede polarizar al cloro como se muestra en la siguiente ecuación:⁽¹⁾

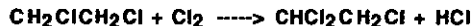


La molécula de cloro polarizada actúa como un reactivo electrofílico para atacar el doble enlace de etileno, facilitando la adición de cloro:



b) Reacciones de Radical Libre.

Esta reacción produce inicialmente DCE pero también subproductos altamente clorados, principalmente 1,1,2 - tricloroetano. Una pequeña proporción de cloro puede sufrir disociación homolítica para producir radicales cloro, que reaccionan con etileno para formar radicales cloroetileno ($\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2$), los cuales a su vez reaccionan con moléculas libres de cloro para formar DCE. Los radicales cloro también pueden reaccionar con moléculas de DCE para producir el subproducto 1,1,2 - tricloroetano acorde a la ecuación estequiométrica



El oxígeno que con frecuencia se presenta como una impureza en cloro, tiende a incrementar la selectividad del DCE por la inhibición de reacciones de radical libre que producen 1,1,2 - tricloroetano

Otros factores importantes que influyen en el grado de sustitución son: temperatura, concentración de cloruro férrico, exceso estequiométrico de etileno y el orden de distribución de las mezclas de alimentación.

Proceso de Cloración a Temperatura Baja (Subenfriado)

La baja formación de subproductos es una ventaja de este proceso. Por encima del nivel de 100 mg Fe/kg de DCE, para la pureza del producto no es benéfico aumentar la concentración de cloruro férrico en los procesos a temperatura baja, por lo que es normal dejar que el hierro se genere a partir de la corrosión lenta de las paredes de acero del recipiente de la reacción, de los tubos de circulación y de los tubos del intercambiador.

Proceso de Cloración a Temperatura Alta

El proceso requiere materiales de aleaciones para todo el equipo en contacto con el líquido, especialmente el recipiente del reactor donde la agitación vigorosa da origen al fenómeno de corrosión y erosión. Generalmente se añade hierro como polvo de cloruro férrico anhidro disuelto en DCE. El proceso a temperatura alta tiene la ventaja sobre el proceso a temperatura baja de que el producto DCE por lo general no se tiene que lavar para remover el hierro, evitando el subsecuente secado azeotrópico.

Proceso de Cloración en Fase Vapor.

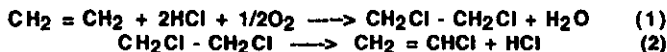
Frecuentemente se usa un intercambiador de calor de tubo y coraza como reactor y los gases pasan por tubos de enfriamiento. El cloro y el etileno reaccionan a temperaturas que van de 90 -130°C y a presiones de 7 a 10 atm.^(1,6) La reacción es muy exotérmica por lo que se debe mantener excelente control de temperatura para prevenir fugas y reacciones explosivas. Las provisiones que se usan en el proceso fase vapor para mantener buen control de temperatura incluye:

- La presencia de un gas inerte o exceso de etileno en la corriente de alimentación al reactor.
- Mezclado rápido de las corrientes de cloro y etileno al combinarse
- Usar sólidos granulares como empacamiento en los tubos del reactor.

Los procesos en fase líquida tienen varias ventajas importantes comparados con los procesos en fase vapor: se obtiene mejor control de temperatura debido a la cantidad grande de líquido presente y no es necesario un exceso de etileno o el uso de gases inertes por razones de seguridad. En los procesos de fase líquida, el calor de reacción se utiliza para precalentar los reactivos y vaporizar al 1, 2 - dicloroetano. El reactor opera de manera que el producto vaporice tan rápido como se produce.

2. OXICLORACIÓN DE ETILENO PARA PRODUCIR 1,2-DICLOROETANO.

En este proceso, el etileno, el cloruro de hidrógeno anhidro (HCl seco) y aire u oxígeno puro se combinan y reaccionan en la fase gaseosa para producir DCE y agua (reacción 1). El 1,2 - dicloroetano se piroliza para obtener el monómero cloruro de vinilo y como subproducto HCl que se recicla (reacción 2).⁽¹⁾



Los catalizadores que se usan en oxiclорación por lo general contienen cloruro de cobre mezclados con cloruro de potasio (CuCl₂/KCl) como el ingrediente activo principal, también pueden contener numerosos aditivos impregnados en una base porosa (alúmina y sílica - alúmina).

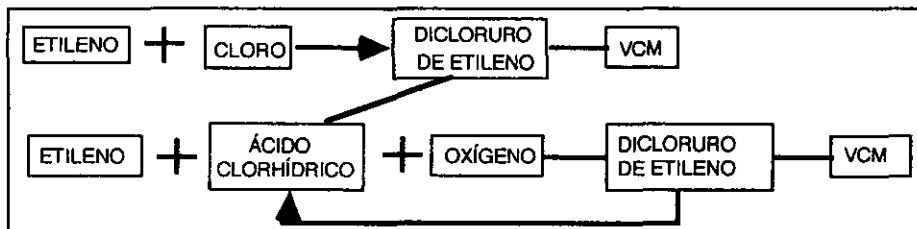


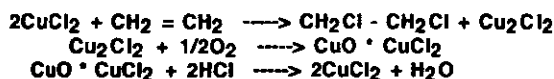
Figura 2.2. Proceso de Oxiclорación.

PROCESOS COMERCIALES DE OXICLORACIÓN

Los diferentes procesos comerciales para oxiclорación en los que se usan reactores de lecho fijo o de lecho fluido se caracterizan por recibir alimentaciones de aire u oxígeno (aire comprimido o gas puro de una planta de licuefacción de aire). Las condiciones de operación, cantidad de alimentación, conversión y productos varían dependiendo de la combinación particular que se use para la producción y los métodos empleados para la recuperación secundaria de material de alimentación y producto.

Es importante la pureza de las alimentaciones a un reactor de oxiclорación. El etileno normalmente es de la misma composición como el que se usa en clорación directa y no presenta problemas. Similarmente, el oxígeno suministrado como aire comprimido o gas puro de una planta de licuefacción no requiere tratamiento adicional.

Para alguna combinación particular de tipo de reactor y oxidante, se cree que los mecanismos de reacción son similares en ambos casos. La química básica en las reacciones de oxiclорación que ocurren en el rango de 250 - 350°C es probablemente como sigue:⁽⁶⁾



La primera etapa es la reducción de cloruro cúprico a cloruro cuproso, seguido por oxidación de la sal cuprosa a un oxiclорuro que a su vez pasa nuevamente al estado cúprico por el HCl. Un buen control de temperatura para esta reacción altamente exotérmica es esencial para la producción eficiente de dicloruro de etileno.

a) Proceso de Oxiclорación Basado en Aire.

En el Proceso de Oxiclорación basado en aire con reactores de lecho fluido o fijo, el etileno y el aire se alimentan con un ligero exceso del requerimiento estequiométrico para asegurar una alta conversión de HCl y minimizar pérdidas de exceso de etileno, que queda en el gas de desahogo después de la condensación del producto. Bajo estas condiciones, las conversiones típicas de alimentación son de 94 - 99% para etileno y de 96 - 99% para HCl con selectividades de DCE de 93 - 96%.⁽¹⁾

b) Proceso de Oxiclорación Basado en Oxígeno.

El uso de oxígeno en vez de aire en el proceso de oxiclорación con reactores de cama fija o fluida permite operar a temperaturas más bajas dando como resultado una mejor eficiencia de operación y obtención de producto. A diferencia del proceso basado en aire, el etileno generalmente se alimenta a un reactor basado en oxígeno con un exceso mayor de los requerimientos estequiométricos.

Una ventaja importante de la tecnología de oxiclорación basada en oxígeno sobre la operación base aire es la reducción drástica del volumen de gas desahogado por el proceso de oxiclорación. Dado que el nitrógeno no está presente en gran cantidad en el vapor de alimentación al reactor, sólo se desahoga una pequeña cantidad de gas de purga.

Reactores de Lecho Fluido o Expandido.

Los reactores de lecho fluido generalmente son recipientes cilíndricos equipados con serpentines de enfriamiento internos para eliminación de calor con ciclones externos o internos para minimizar arrastre de catalizador. El catalizador sólido es fluidizado por los gases reaccionantes y la reacción completa ocurre cuando los gases pasan a través del lecho fluidizado en un tiempo de residencia de varios segundos. La fluidización del catalizador asegura el contacto íntimo entre la alimentación y los vapores del producto, el catalizador y superficies de transferencia de calor, dando como resultado una temperatura uniforme en el reactor. Temperaturas de operación de 220 - 235 °C y presiones en el reactor de 150 - 500 kPa son típicas para oxiclорación con un catalizador fluidizado.^(1,6)

Reactores de Lecho Fijo.

Los reactores de lecho fijo son similares a los intercambiadores de calor multitubular (tubo y coraza) con el catalizador empaçado en los tubos, los cuales se sostienen verticalmente por el haz de tubos colocados en la parte superior y en el fondo. Un empaque uniforme en cada tubo para asegurar flujo de gas y tiempo de residencia uniformes. El proceso opera a temperaturas de 230 - 300°C y presiones de 150 - 1400 kPa.⁽¹⁾

Ventaja y Desventaja de los Reactores

- Difícil control de temperatura en un reactor de lecho fijo comparado con un reactor de lecho fluido debido a que las gotas calientes tienden a desarrollarse en los tubos.
- El reactor de lecho fluido tiene una reducción marcada en costos de capital y operación comparado con el reactor de lecho fijo.

3. PIRÓLISIS DE 1,2 DICLOROETANO (DCE) PARA OBTENER CLORURO DE VINILO

El 1, 2 - Diclouroetano (DCE) usado en el proceso de pirólisis debe ser de pureza alta, debido a que el proceso de desintegración térmica de dicloruro de etileno es sumamente susceptible de inhibición y ensuciamiento por trazas de impurezas. También debe estar seco para prevenir corrosión excesiva corriente abajo de la unidad de pirólisis. Las especificaciones establecidas son: humedad menor de 10 ppm, hierro menor de 0.5 ppm e impurezas totales que no excedan de 0.5 - 0.8 %.

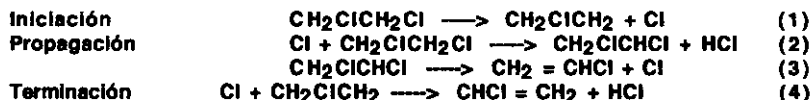
Purificación del DCE para Pirólisis.

Los subproductos contenidos en el DCE de los procesos de cloración directa, de oxiclорación y en el DCE recuperado del proceso de desintegración térmica se deben remover del DCE que se usa para pirólisis. La cloración directa generalmente produce DCE con una pureza mayor de 99.5 % en peso, excepto para remoción del $FeCl_3$ es necesario una pequeña purificación adicional. El cloruro férrico se puede remover por adsorción en un sólido y el DCE destilarse del $FeCl_3$ en un reactor de ebullición. Alternativamente, el cloruro férrico se puede remover lavandose con agua conjuntamente con el DCE del proceso de oxiclорación.⁽¹⁾

El dicloruro de etileno del proceso de oxiclорación por lo general es menos puro que el DCE de cloración directa por lo que se lava con agua y luego con solución cáustica para remover impurezas clorales y otras extraíbles con agua. Las impurezas de ebullición baja y agua se eliminan en una primera columna de destilación de residuos ligeros y después el DCE puro y seco se elimina en una segunda columna de residuos pesados.

El dicloruro de etileno que se recobra del proceso de desintegración térmica contiene un número apreciable de impurezas (triclорoetileno y cloropreno) que son difícil de remover por destilación. Las impurezas pueden removerse sometiendo la corriente de dicloruro de etileno a recirculación en cloración antes de destilación.

La desintegración térmica del 1,2 dicloroetano (DCE) que produce cloruro de vinilo y ácido clorhídrico ocurre como una reacción en cadena de radical libre fase gas homogénea de primer orden a temperatura alta. El mecanismo general aceptado involucra las cuatro etapas que se muestran en las ecuaciones 1 - 4:⁽¹⁾



La secuencia de la reacción empieza con el rompimiento de un enlace C - Cl para formar cloroetil y radicales cloro que reaccionan con moléculas de DCE formando los radicales dicloroetil intermediarios que a su vez eliminan radicales cloro y propagan la cadena. La propagación de la cadena depende de la formación de radicales cloro, entonces, la molécula que los genera actúa como un promotor "cracking". Los promotores de mayor uso son cloro gaseoso y tetracloruro de carbono. La cadena termina por recombinación de radicales.

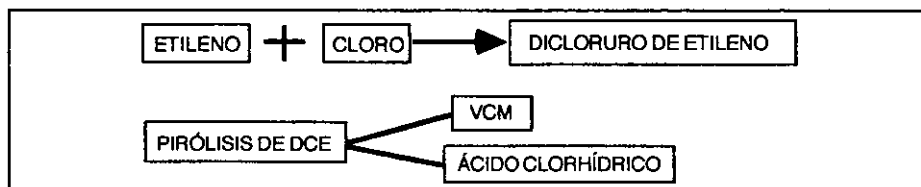


Figura 2.3. Proceso de Pirólisis de DCE.

2.2.1.3 CLORURO DE VINILO A PARTIR DE ETANO

Se han realizado muchos intentos para desarrollar un proceso viable para la producción de cloruro de vinilo a partir de etano; el principal problema con el etano es su simetría molecular, por lo que la adición de cloro da origen a un producto de espectro amplio. Las rutas más promisorias parecen ser aquellas que se basan en oxícloración a temperatura alta con catalizadores especiales para alcanzar una selectividad importante de cloruro de vinilo y una mejor utilidad para los subproductos etileno, cloruro de etilo y DCE.

Proceso Transcat.⁽⁶⁾

Proceso basado en etano, desarrollado por la compañía Lummus y que ha sido operado en planta a demostración a escala. En este proceso, el etano, cloro y cloruro cúprico disueltos en una sal fundida se ponen en contacto para que reaccionen por una serie de etapas complicadas. El cloruro de vinilo y varios subproductos se desarrollan como gases y el producto deseado se separa.

Las reacciones que ocurren incluyen al menos las siguientes: el cloro y el etano forman cloruro de etilo y ácido clorhídrico; el cloruro de etilo se descompone formando etileno y más ácido clorhídrico; el ácido clorhídrico con oxícloruro cúprico produce cloro, cloruro cúprico y agua; el cloro y el etileno producen 1,2-dicloroetano y éste por pirólisis produce cloruro de vinilo y ácido clorhídrico. En un segundo reactor, la sal fundida se pone en contacto con aire produciendo cloruro cuproso que se reóxida a oxícloruro cúprico. La química total para el proceso es esencialmente como sigue:



Los procesos para la producción de monómero cloruro de vinilo que usan etano como la corriente de alimentación son de gran interés dado que el etano es apreciablemente más barato que el etileno.

2.2.2 PROCESOS BALANCEADOS

La química básica de los procesos balanceados para la obtención de monómero cloruro de vinilo se muestra en las siguientes reacciones que ocurren con un rendimiento de productos de 95 - 99% cuando se usan reactantes muy puros. Las diferentes formas de usar el ácido clorhídrico son:

2.2.2.1 PROCESO BALANCEADO USANDO ACETILENO, ETILENO, Y CLORO. (Por Cloración con Hidroxícloración del HCl)

Esta técnica fue muy utilizada en épocas anteriores. Aunque una fracción pequeña de la capacidad mundial de cloruro de vinilo aún se basa en fuentes de alimentación de acetileno o mezcla de acetileno - etileno, la mayoría de la producción se lleva a cabo por el proceso balanceado basado en etileno y cloro.

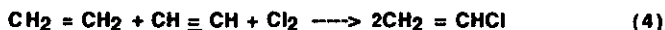
Se usa etileno en una secuencia de dos etapas para producir cloruro de vinilo. El etileno primero se clora para producir 1, 2- dicloroetano que después se piroliza para producir cloruro de vinilo y cloruro de hidrógeno:⁽⁶⁾



El cloruro de hidrógeno que se obtiene (2) reacciona con acetileno (3).



Este proceso balanceado es la suma de las reacciones (1), (2), y (3), para obtener :



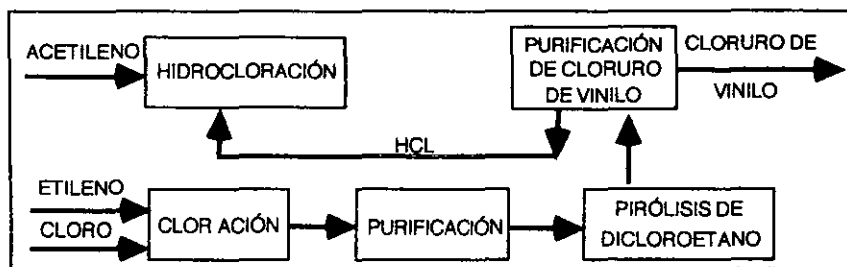


Figura 2.4 Proceso Balanceado Usando Acetileno, Etileno y Cloro Concentrados.⁽⁶⁾

2.2.2.2 PROCESO BALANCEADO CON UNA ETAPA DE OXICLORACIÓN SEPARADA (Por Cloración con Oxicloration del HCl)

Este proceso produce el cloruro de vinilo a partir de etileno y cloro con ningún consumo neto o producción de HCl, combinando las etapas individuales de: oxicloration, cloración directa y pirólisis de DCE. Más del 90% de la producción mundial de cloruro de vinilo se basa en este proceso iniciado al principios de los sesentas y refinado posteriormente.

Este método que usa al cloruro de hidrógeno implica la siguiente reacción de oxicloration de etileno con cloruros de cobre como catalizador.⁽⁶⁾



Sumando las reacciones de cloración (2) y pirólisis (3) (dos veces) produce la reacción total (4).



Las ventajas principales de oxicloration de etileno comparada a la clásica oxidación de HCl en el proceso Deacon para producción de cloro son la baja temperatura de reacción requerida y la reacción procede a terminación en vez de ser limitada por el equilibrio Deacon.

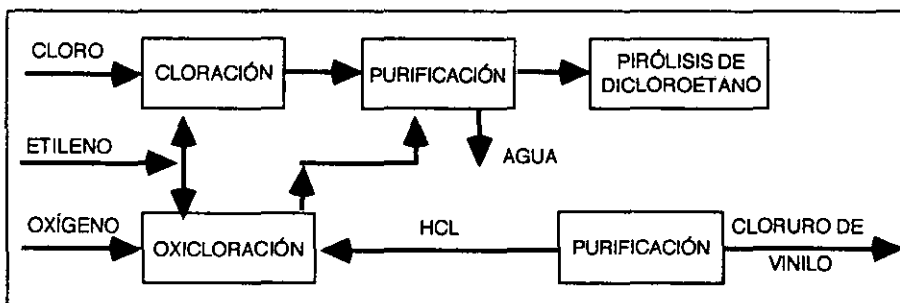


Figura 2.5. Proceso Balanceado Usando Etapa Separada de Oxicloration.⁽⁶⁾

Proceso Balanceado con Etapas Combinadas de Oxidación y Cloración.

En este proceso de oxidación descrito por The M. W. Kellogg Co. la diferencia con el proceso de etapa separada de oxidación, consiste en usar una solución acuosa de cloruro cúprico catalizador. Las mezclas de etileno, ácido clorhídrico y oxígeno se burbujan en el líquido que se mantiene a temperaturas de 170° - 185°C y a presiones de 16 a 20 atmósferas.^(1,6) Otras ventajas importantes son:

- Excelente control de temperatura y altos rendimientos del producto.
- Se pueden usar como corrientes de alimentación soluciones acuosas de ácido clorhídrico que son generalmente baratas.
- La cloración así como la oxidación del etileno se pueden llevar a cabo simultáneamente en este sistema de reactor. Cloro o mezclas de ácido clorhídrico y oxígeno (4:1) o ambos se pueden introducir al reactor para producir 1,2-dicloroetano del etileno. Se obtienen altas conversiones y alto rendimientos por ambas reacciones de cloración y oxidación.

Los reactores comerciales de oxidación que usan un catalizador sólido son efectivos en algunos casos para la cloración y oxidación simultánea del etileno.

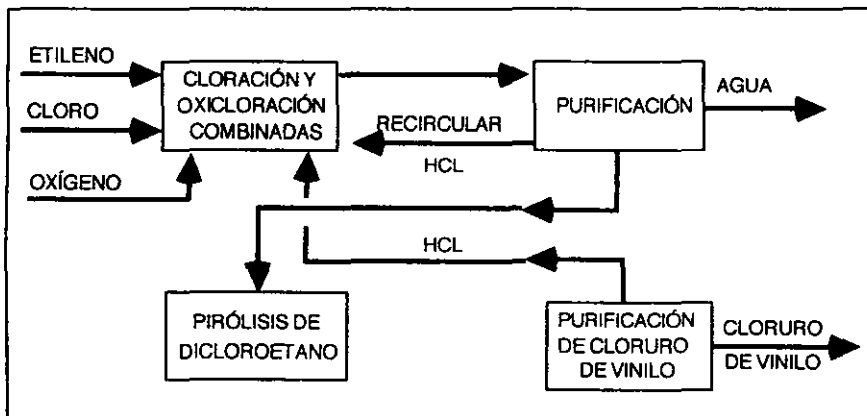
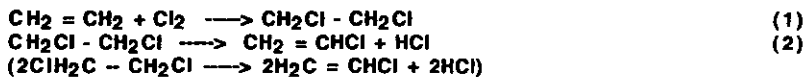


Figura 2.6. Proceso Balanceado con Etapas Combinadas de Oxidación y Cloración.⁽⁶⁾

**2.2.2.3 PROCESO BALANCEADO USANDO OXIDACIÓN DE HCl.
(Por Cloración con Oxidación de HCl)**

Sumando las reacciones de cloración (1) (dos veces), la reacción de pirólisis (2) (dos veces) y la reacción del proceso "Deacon"(3) se produce la reacción total (4):⁽⁶⁾



Proceso "Deacon"

El cloro se obtiene a veces por el proceso denominado "Deacon":



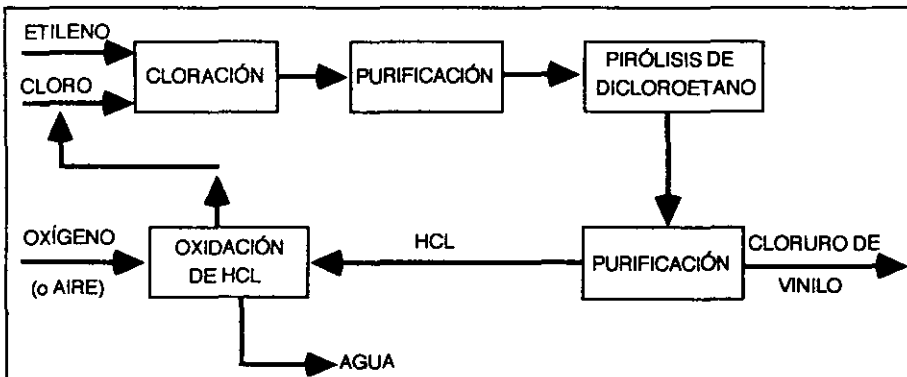
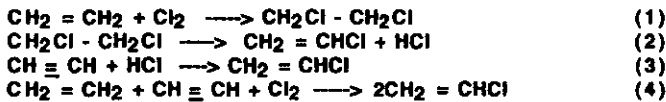


Figura 2.7. Proceso Balanceado Usando Oxidación de HCl. (6)

2.2.2.4 PROCESO BALANCEADO USANDO MEZCLA DE ACETILENO Y ETILENO CON CLORO (Por Pirólisis de Naftas)

Este proceso es una modificación del proceso balanceado que usa etileno y acetileno como fuente de hidrocarburo. En esta secuencia, una corriente de hidrocarburo, generalmente nafta, se piroliza para producir una mezcla que contiene igual número de moles de acetileno y etileno. La fracción C_2 se separa y combina primero con cloruro de hidrógeno. El acetileno reacciona (3) para producir cloruro de vinilo que después se separa fácilmente. La corriente de gas remanente se combina con cloro. El etileno reacciona (1) para producir 1, 2 - dicloroetano que luego se recupera y se piroliza (2) para producir cloruro de hidrógeno y más cloruro de vinilo. (3,6)



La ventaja de este proceso balanceado, comparado con el proceso de la figura 2.4, es el remplazamiento de la separación costosa de etileno y acetileno por separaciones más fáciles de cloruro de vinilo y 1, 2 - dicloroetano de la corriente de gas.

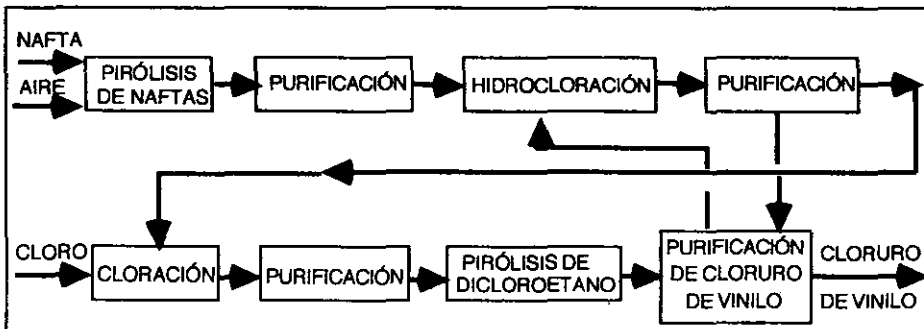


Figura 2.8. Proceso Balanceado Usando Mezcla de Acetileno y Etileno con Cloro. (6)

2.2.3 ALMACENAJE Y MANEJO DEL CLORURO DE VINILO

Industrialmente el cloruro de vinilo se maneja como un líquido bajo presión. En el pasado, el cloruro de vinilo se almacenaba o embarcaba con una pequeña cantidad de inhibidor fenoles polihídricos o aminas aromáticas (hidroquinona, resorcinol, azul de metileno, etc.) para prevenir la polimerización prematura. El fenol se removía antes de usar el cloruro de vinilo para la producción de resinas de PVC por un lavado cáustico seguido por lavado con agua. El cloruro de vinilo producido actualmente por la mayoría de los productores es de pureza suficiente de modo que el inhibidor ya no es necesario.

Se debe prevenir la contaminación del cloruro de vinilo por oxidación. Contaminación de agua en el cloruro de vinilo puede producir algo de ácido clorhídrico que puede ser corrosivo. Se debe tener cuidado para prevenir tales contaminaciones durante manejo y embarque.

Cuando el cloruro de vinilo esta seco, como debe ser después de producción, se puede embarcar en recipientes o tanques de acero ordinario al carbono. El Cloruro de vinilo generalmente se transporta en carros tanques de ferrocarril y en pipas. Debido a la posible formación de peróxido, el cloruro de vinilo se debe transportar o manejar bajo una atmósfera inerte. La contaminación de aire durante embarque o almacenaje naturalmente debe ser minimizada, pero si ocurre dicho tipo de contaminación puede ser fácilmente removible.

2.2.4 ESPECIFICACIONES DEL CLORURO DE VINILO

El cloruro de vinilo grado técnico no debe sobrepasar las cantidades de impurezas que se dan en la tabla siguiente:

Impureza	Nivel Máximo (ppm) ^a
Acetileno	2.0
Acidez, como HCL por peso	0.5
Acetaldehído	0.0
Alcalinidad, como NaOH por peso	0.3
Butadieno	6.0
1- Buteno	3.0
2- buteno	0.5
Etileno	4.0
Dicloruro de etileno (DEC)	10.0
Nonvolátiles	150.0
Propileno	8.0
Agua	200.0
Hierro, por peso	0.25

Tabla 2.2. Niveles de Impureza en Cloruro de Vinilo. ⁽¹⁾

^a partes por millon (1X10⁻⁶)

Componente	Nivel
Cloruro de vinilo	99.9% minimo
Butadieno	< 10 ppm molar
1, 2 - dicloroetano	< 50 ppm molar
1, 1 - dicloroetano	< 50 ppm molar
Acido clorhídrico	< 1.0 ppm peso
Agua	< 100 ppm peso
Hierro	< 1.0 ppm peso
Azufre	< 3.0 ppm peso

Tabla 2.3. Análisis Típico de Cloruro de Vinilo como se Presenta al Mercado. ⁽⁶⁾

2.2.5 PROPIEDADES DEL CLORURO DE VINILO

PROPIEDADES FÍSICAS

El monómero cloruro de vinilo es un gas incoloro con un olor ligeramente dulce a temperatura y presión atmosférica. Es inflamable y forma mezclas explosivas con el aire. Es soluble en la mayoría de los líquidos orgánicos comunes y ligeramente soluble en agua.

Propiedad	Valor
Peso molecular	62.499
Punto de fusión	--153.8
Punto de ebullición, °C	-13.4
Densidad a 20°C, g/cm ³	0.910
n _D ²⁰	1.445
Calor específico, J/(KgK)	
vapor a 20°C	858
líquido a 20°C	1352
Temperatura crítica, °C	156.6
Presión crítica, Mpa	5.60
Volumen crítico, cm ³ /mol	169
Factor de compresibilidad	0.265
Factor acentrico de Pitzer	0.122
Momento dipolo, C m	5.0 X 10 ⁻³⁰
Calor latente de fusión, J/g	75.9
Calor latente de evaporación, J/g	330
Entalpia estándar de formación, KJ/mol	35.18
Energía Gibbs de formación, KJ/mol	51.517
Presión de vapor, kPa ^b	
-10°C	115
0°C	164
Viscosidad, mPa s (=cP)	
-20°C	0.2730
-10°C	0.2481
Límites explosivos en aire, %vol	4 - 22
Temperatura de autoignición, °C	472
Punto de inflamación, copa abierta, °C	77.75
Densidad de líquido (a -14.2°C), g/cm ³	0.969
Solubilidad en agua a 20°C, % peso	0.11
Solubilidad de agua en CV a -15°C, g/100g CV	0.03g/100g de CV

Tabla 2.4. Propiedades Físicas de Cloruro de Vinilo.^(3,5)

PROPIEDADES QUÍMICA

El doble enlace vinílico de la molécula de cloruro de vinilo permite que ocurran las reacciones de polimerización. La presencia de oxígeno y agua en el producto es indeseable debido a que puede ocurrir la formación de peróxidos inestables en la presencia de oxígeno. Estos peróxidos son sensibles al calor y al choque, y pueden también iniciar la propia polimerización del monómero no deseada así como la corrosión del envase contenedor. Si el oxígeno y el agua son excluidos, el cloruro de vinilo puro es muy estable y no corrosivo para el acero templado, el cual es el material de construcción usual para el equipo de almacenaje y transportación del cloruro de vinilo.

Por encima de 450°C ocurre la descomposición parcial produciendo acetileno y ácido clorhídrico. Cuando el cloruro de vinilo arde en exceso de aire los productos de combustión son dióxido de carbono, cloruro de hidrógeno y agua.⁽⁷⁾

2.2.6 ASPECTOS AMBIENTALES, DE SALUD y SEGURIDAD.

Las principales agencias federales que publican leyes para regular la industria de VC/PVC son:

- **Agencia de Protección Ambiental. "EPA"** (del inglés, "Environmental Protection Agency")
Regula las emisiones de VC al medio ambiente. LA "EPA" se encarga de las emisiones de aire y agua de las instalaciones de producción.
- **Administración de Salud y Seguridad Laboral. "OSHA"** (del inglés, "Occupational Health and Safety Administration")
La regulación se enfoca a la salud y seguridad de los trabajadores en las plantas de manufacturación y fabricación.
- **Departamento de Transporte. "DOT"** (del inglés, Department of Transportation")
Regula la distribución y transporte interestatal del VC/PVC.
- **Administración de Alimentos y Drogas. "FDA"** (del inglés, "Food and Drug Administration")
Regula los usos del PVC involucrado en alimentos, drogas y equipos médicos.

Con excepción de la "EPA", estas agencias administran sólo leyes del congreso. La "EPA" regula la liberación de VC al ambiente por medio de varios estatutos entre los que se incluyen: Acta de Control de Substancias Tóxicas, "TSCA" (del inglés "Toxic Substances Control Act"); Acta de Recuperación y Conservación de Recursos, "RCRA" (del inglés, "Resource Conservation and Recovery Act"); Acta de Aire Limpio, "CAA" (del inglés, "Clean Air Act");etc.

PROTECCIÓN AMBIENTAL

La legislación actual en los Estados Unidos, Japón, y la mayoría de los países Europeos requieren la incineración de todas las emisiones continuas o semicontinuas que contienen hidrocarburos clorados en concentración significativa. Las emisiones residuales se producen de operaciones de carga y transportación, desmantelamiento del equipo antes de mantenimiento, emisiones fugitivas y descargas poco frecuentes de válvulas de alivio de presión. Las emisiones de las válvulas de alivio se reducen instalando dispositivos de alarmas o sistemas de interrupción automática para evitar sobrepresión en el contenedor.

Las emisiones de cloruro de vinilo en el proceso balanceado provienen de diferentes fuentes, pero unas de las principales son los desfuegos de los sistemas de purificación de cloruro de vinilo y desfuegos de instalaciones de embarque del producto. Las pérdidas de los sistemas de purificación son continuos y los de embarque son intermitentes.

Aparte de la incineración de los desfuegos de procesos normales, las tecnologías que se pueden usar incluyen la recopilación de vapores de tanques de almacenamiento, de operaciones de carga y descarga y conducción al incinerador vía sopladores; canal de desagüe de proceso cerrado para dispositivo de drenaje y purificación; sistemas de muestreo cerrado; reemplazamiento de las cerraduras mecánicas sencillas de las bombas y agitadores por cerraduras mecánicas dobles o con dispositivos de prensado e instalación de detectores de fuga para controlar las emisiones fugitivas.

• Aire

Las emisiones típicas de plantas de cloruro de vinilo estimadas por la EPA en términos de la fuente y kilogramos de cloruro de vinilo perdido por 100kg de cloruro de vinilo producido son las siguientes: columna de terminación de cloruro de vinilo 0.24kg; fugas 0.1215 kg; columna de terminación de DCE, 0.05 kg; proceso de oxiclорación 0.0364 kg y agua de proceso 0.0007 kg.⁽¹⁾

Debido a la toxicidad de cloruro de vinilo, la EPA especifica las siguientes regulaciones como los estándares de emisión para la producción de cloruro de vinilo: abatimiento de emisiones de todos los puntos fuentes excepto oxiclорación a 10ppm de cloruro de vinilo; las emisiones del proceso de oxiclорación deben reducirse a 0.02 kg de cloruro de vinilo por 100 kg de DCE; control de emisión de fugas; prácticas de trabajo para abrir envases y muestreo; prohibición de descargas de válvulas de alivio excepto para emergencias, y cumplimiento de monitoreo extensivo, reportes y registros; así como procedimientos analíticos especiales.

• Agua

En cuanto a la regulación del agua, el VC se menciona como un contaminante prioritario en el Acta de Agua Limpia "CWA" (del inglés "Clean Water Act"). El nivel de contaminante máximo recomendado "RMCL" (del inglés "Level Contaminant Maximum Recommended") publicado por la EPA para VC en agua potable es 0.0. La manera correcta para monitorear el "RMCL" es fijar una condición definida del límite de detección analítica, en este caso 1ppb, que es el nivel de contaminante máximo para VC en agua potable.

• Desechos y derrames

Las reglas "RCRA" propuestas por la EPA para el control de desechos y derrames se aplican a todos los desechos que contienen VC. Dichas regulaciones definen los desechos y peligros cuando el nivel de VC en el extracto excede 50ppb.

• Sustancias existentes y nuevas

La "TSCA", administrada por "EPA", establece las regulaciones ambientales y de salud para sustancias existentes y nuevas. No se permite producir o usar alguna sustancia que no este en el inventario oficial de la EPA a menos que se siga el procedimiento de notificación de premanufacturación.

FACTORES DE SALUD Y SEGURIDAD

Las regulaciones OSHA obliga a que los empleados no sean expuestos a concentraciones de cloruro de vinilo mayores de 1.0 ppm en un período de 8 horas o 5.0 ppm promedio sobre un período que no exceda los 15 minutos. Se prohíbe el contacto con el cloruro de vinilo líquido. El monitoreo es obligatorio en todas las instalaciones donde se produce cloruro de vinilo. (1)

Se recomienda el uso de sistemas cerrados o campanas de laboratorio que tengan protección adecuada para prevenir a los trabajadores de la exposición. Los estándares "OSHA" definen exámenes médicos, registros, respiradores, sistemas de alarma y monitoreo, letreros y signos, procedimientos de emergencia y programas de entrenamiento. El Cloruro de vinilo es inflamable cuando esta expuesto al calor, a la flama o a agentes oxidantes. Los fuegos grandes del compuesto son muy difícil de extinguir. Los vapores representan un severo peligro de explosión. En exposición al aire pueden formarse peróxidos en presencia de impurezas de hierro.

2.2.7 USOS Y ASPECTOS ECONÓMICOS

El cloruro de vinilo ha ganado importancia mundial debido a su uso industrial como el precursor para policloruro de vinilo. Aproximadamente el 95% de la producción mundial de cloruro de vinilo se usa para la producción de PVC. También se usa en una amplia variedad de copolímeros. Las propiedades de retardante de flama inherente, el amplio rango de compuestos plastificados y el bajo costo de los polímeros de cloruro de vinilo lo han convertido en un químico industrial importante. El uso de cloruro de vinilo como un material de partida de otros compuestos industriales aumenta de manera importante debido al gran volumen de cloruro de vinilo disponible a un costo que es sólo parcialmente dependiente del incremento en costo de petróleo.

En México el productor de cloruro de vinilo monómero es PEMEX y el 100% de éste producto se utiliza como materia prima en la producción de PVC.

Año	Producción (Toneladas)	Importación (Toneladas)	Exportación (Toneladas)	C. A. ^a	Capacidad Instalada ^b
1991	97,443	258,154	0	355,597	270,000
1992	224,317	122,392	0	346,709	270,000
1993	223,000	140,905	7,000	356,905	270,000
1994	212,120	169,281	6,009	375,392	270,000
1995	188,922	189,068	0	377,990	270,000
1996	182,000	220,597	3,000	402,594	270,000
1997	217,000	200,486	9,971	407,515	270,000

Tabla 2.5. Producción de Cloruro de Vinilo en México.⁽⁶⁾ ^aC.A. = Consumo Aparente, ^bLas cifras de capacidad instalada se refieren a capacidad nominal.

2.3 POLIMERIZACIÓN DE CLORURO DE VINILO.

La reacción más importante del cloruro de vinilo es su polimerización y copolimerización en la presencia de un iniciador que genera radicales libres. Para asegurar una velocidad rápida y reproducible de polimerización, es necesario un monómero de cloruro de vinilo de pureza alta. El cloruro de vinilo monómero es un gas a temperatura y presión ambiente, por lo cual, se maneja como un líquido volátil comprimido en todas las operaciones de polimerización. Los principales procesos de polimerización de cloruro de vinilo monómero para la producción de resinas de PVC son los cuatro siguientes, pero sólo los tres primeros se utilizan comercialmente:

1. Polimerización en Suspensión
2. Polimerización en Masa o Bloque
3. Polimerización en Emulsión
4. Polimerización en Solución

2.3.1 POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN DE CLORURO DE VINILO MONÓMERO

La polimerización en suspensión es la técnica principal de polimerización de VC por la que se obtiene más del 80% de PVC. La activación para polimerización viene de iniciadores que generan radicales libres.

El cloruro de vinilo monomérico se polimeriza en un proceso por lote o intermitente ("batch") en un reactor con agitación vigorosa bajo presión. Se agrega al monómero un iniciador soluble en el mismo, como peróxido de lauroilo, que se dispersa en casi el doble de su peso en agua que contiene de 0.01 a 1% de un estabilizador como el alcohol polivinílico. El monómero de cloruro de vinilo (VCM) se dispersa en agua formando pequeñas gotas de VC dentro de las cuales se lleva a cabo la polimerización. La polimerización principia por medio de iniciadores que generan radicales libres solubles en monómero y la dispersión se estabiliza por la presencia del estabilizador o agente de suspensión (coloides protectores cuya actividad de superficie reduce la tensión interfacial entre las gotas de monómero y la fase agua).

En un período de 8 a 15 horas y a una temperatura de 50 a 80°C, la conversión puede llegar al 80 o 90%. El polímero precipita dentro de las gotitas de monómero y forma una estructura reticular. Si el monómero que no reaccionó se sopla al final del período por reducción de la presión se obtienen partículas porosas que pueden absorber grandes volúmenes de plastificante.⁽³⁾

La energía de activación para la polimerización se determina por la descomposición térmica del iniciador en radicales libres. La reacción se lleva a cabo isotérmicamente con un control de temperatura de $\pm 1^\circ\text{F}$, para regular el peso molecular dentro de rangos estrechos. El rango de temperaturas de polimerización es de 45 - 65°C, con una temperatura de polimerización típica de 55°C.⁽³⁾

La reacción se termina a una presión determinada agregando un terminador de cadena o sacando el monómero sin reaccionar a una planta de recuperación. El contenido del reactor se vacía a un tanque de alimentación y después se alimenta de manera continua a una columna de extracción. El monómero sin reaccionar se recupera y se licua para reusarse en futuras polimerizaciones. Después de pasar por un intercambiador de calor, la suspensión pasa a una centrífuga continua para extraer el agua y así tener una pasta de polímero con contenido de humedad de 20 - 30 %. El secado del polímero generalmente se lleva a cabo en un secador "flash" convencional y/o secado de lecho fluido para dar un polvo seco que fluye libremente con un contenido residual de VCM por debajo de 1ppm. El peso molecular es controlado por la temperatura de reacción y la velocidad de la reacción es controlada por el tipo y concentración del iniciador.

En el proceso de polimerización en suspensión típico, los reactores varían en tamaño desde 8 a 40 m³. La capacidad del reactor efectiva esta directamente ligada a la eficiencia de remoción de calor; el reactor puede tener una chaqueta y/o un condensador para eliminar el calor, es así que se puede calentar o enfriar con vapor o agua. El reactor esta provisto con agitadores y "baffles" para proporcionar un mezclado turbulento que mejore la disipación del calor. El reactor también puede tener un condensador externo. Los reactores generalmente estan contruidos con acero inoxidable y con las paredes interiores recubiertas de vidrio para minimizar concentración de polímero en las paredes.^(1,3)

FORMULACIÓN DE POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN.

Las formulaciones cargadas a los reactores normalmente se conocen como **Recetas**. Una receta básica para procesos en suspensión es como sigue:

INGREDIENTE	CANTIDAD (% peso)	
	Reactor Grande	Reactor Paqueño
VCM	100.0	100.0
Agua (tratada)	120.0	175.0
Agente de suspensión	0.05	0.20
Iniciador	0.05	0.10
Terminador de cadena	0.03	0.06

Tabla 2.6. Formula Típica para Polimerización en Suspensión de PVC.⁽³⁾

El rango en las cantidades de ingredientes efectivos varía dependiendo del grado de PVC y el tamaño del reactor, pero en general, mientras más grande el reactor, se requieren cantidades más pequeñas de la concentración de agente para suspensión e iniciador. Esta proporción inversa se basa en la relación entre la superficie del reactor y el volumen. En reactores grandes existe un volumen y una área de superficie relativamente pequeña.

Agua.

El agua que se usa en el proceso debe ser desmineralizada, ya que las especies iónicas, especialmente iones de sodio, pueden afectar el funcionamiento de otros aditivos (coloides protectores) e influir en las propiedades finales (resistividad de volumen).

Agentes de suspensión (Coloides Protectores)

Los agentes de suspensión deben cumplir los requerimientos de proceso, los que incluye desempeño aceptable a temperaturas de polimerización entre 45 - 65°C y los requerimientos de producto, incluyendo morfología de la partícula, tamaño de partícula y distribución del tamaño de partícula, porosidad y absorción de plastificante.^(3,5) Los derivados de celulosa y alcoholes de polivinilo son las clases comerciales más importantes de agentes de suspensión. Los agentes de suspensión que se usan en el proceso de polimerización de suspensión son de dos tipos:

1. Primarios.

La función principal de los primarios es controlar el tamaño de partícula, aunque también afectan la porosidad y otras propiedades morfológicas. Se pueden emplear separadamente o en combinación con otros primarios y su uso en la polimerización es esencial. Como los agentes de suspensión primarios se preparan por hidrólisis alcalina de poli vinil acetatos, entonces son mezclas complejas que contienen fracciones con diferentes grados de hidrólisis y masa molecular y tienen una distribución en masa de los grupos OH.

2. Secundarios.

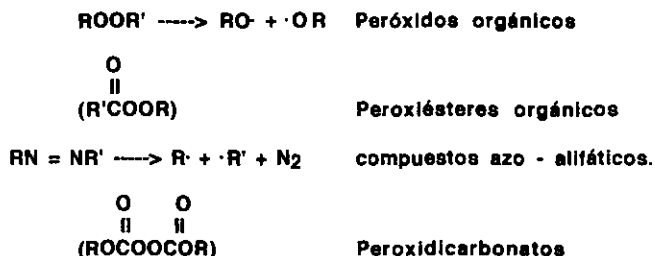
La demanda para polímeros con reducido VCM residual y mayor adsorción de plastificante condujo a la necesidad de porosidad más alta y más uniforme en cada grano y esto se alcanza usando un estabilizador secundario en adición al primario. Hay dos tipos de agentes secundarios que se añaden en polimerizaciones de suspensión para realzar el efecto del primario dando además aumento en porosidad. El primer tipo es de surfactantes de peso molecular bajo. El segundo tipo es PVAs de hidrólisis baja los cuales son mas efectivos para incrementar la porosidad que muchos de los surfactantes. El uso de agentes secundarios afecta el tamaño de partícula y distribución de tamaño de partícula, para compensar se debe ajustar la concentración del coloide protector primario.

Iniciadores.

La selección de iniciadores es crítica para el proceso de polimerización debido a que se desea una velocidad de polimerización lineal uniforme para facilitar el control del proceso. En la práctica comercial el peso molecular de la resina a producirse determina la temperatura de polimerización y la velocidad de reacción se controla por la selección de los iniciadores y sus concentraciones.

El factor principal que determina la elección de un iniciador para un grado de PVC es su tiempo de vida media ($t_{1/2}$) la cual idealmente debe ser de 2 - 3 h a la temperatura de polimerización requerida. Otros factores importantes son: solubilidad en agua, almacenaje y manejo y limpieza del reactor. La solubilidad en agua de los iniciadores puede afectar su eficiencia haciéndolos más susceptibles a hidrólisis y puede afectar su distribución entre las gotas de VCM. (3)

Los radicales libres son moléculas muy reactivas con electrones impares que comienzan el crecimiento del polímero. Los tipos de iniciadores básicos que descomponen térmicamente para generar radicales libres para la polimerización de masa y suspensión son los siguientes (Todos son solubles en el monómero VC):



Otros Aditivos.

También se puede usar agentes de transferencia de cadena para controlar la longitud de la cadena del polímero, "buffers" o ajustadores de pH, estabilizadores de luz y calor, antioxidantes y terminadores de reacción.

2.3.2 POLIMERIZACIÓN EN MASA DE CLORURO DE VINILO

En la polimerización en masa o en bloque se originan partículas individuales y crecen simiarmemente a la polimerización en suspensión, pero en la polimerización en masa no existe la fase agua por lo que no hay gotas. No hay ningún agente para suspensión o coloides protectores. El PVC simplemente precipita de monómero VC. El proceso de polimerización involucra una operación de dos etapa:

1. Primera Etapa.

En la primera etapa se carga el VC monómero y el iniciador y se agitan vigorosamente en un reactor vertical llamado un prepolimerizador, donde el monómero se polimeriza. La polimerización rápida ocurre a temperaturas de 62 - 75°C, en un tiempo corto (1-1.5h) con conversiones de 7 - 10%. Abajo de la conversión de 7% los granos no son lo suficientemente cohesivos para ser transferidos sin ruptura, mientras que conversiones mayores de 10%, la mezcla es demasiado viscosa para el sistema para quedar homogénea. (7)

El prepolimerizador es un reactor autoclave vertical de acero inoxidable de 8 - 25 m³ de capacidad, equipado con un agitador de turbina de aspas planas y baffles y con una chaqueta de enfriamiento de agua y condensador. (1)

2. Segunda Etapa.

En la segunda etapa, la mezcla del prepolimerizador junto con más monómero VC e iniciador y otros aditivos, tales como aumentadores de densidad o agentes de transferencia de cadena, se transfieren a otro reactor llamado el postpolimerizador donde ocurre subsecuente polimerización en las partículas de polímero - monómero hinchadas para obtener un producto final con conversiones de 70 - 90 %. (7)

El reactor que se conoce como postpolimerizador puede ser un reactor horizontal o vertical con un volumen aproximado de 12 - 50 m³ (dos veces la medida del prepolimerizador), equipado con agitador de laminas de rotación lenta. (1)

La polimerización de cloruro de vinilo por un procedimiento en masa, donde se añade un iniciador que genera radicales libres al monómero líquido es normalmente difícil de controlar debido a los productos de reacción heterogéneos. La velocidad de la reacción es difícil de controlar debido al calor de polimerización y a la autoaceleración. La eliminación de las trazas del monómero sin reaccionar del producto final, es difícil debido a la baja rapidez de difusión. Por la misma razón, es difícil la conversión de todo el monómero.

COMPARACIÓN DE LA POLIMERIZACIÓN EN MASA Y SUSPENSIÓN

El mecanismo y la cinética de polimerización son muy similares, la principal diferencia esta en la operación mecánica del proceso. Las resinas de los dos procesos son similares y se pueden usar en las mismas aplicaciones, pero en la práctica hay diferencias.

Ventajas del proceso en masa:

- Producto de PVC con mejor claridad de producto, color y estabilidad de color (es más puro) debido a que el proceso no tiene agentes para suspensión y muy poco de otros aditivos.
- Producto de PVC con buenas características de porosidad y fusión debido a que no hay membrana pericelular derivada de agentes para suspensión alrededor de las partículas de PVC.
- El tamaño y forma de la partícula producen altas densidades a granel.
- Reducción de costos ya que el proceso no usa agua o equipos de secado convencional.

Desventajas del proceso en masa:

- La operación del proceso es más cara que el de suspensión debido a que los promedios de conversión son menores a 70%
- El VCM residual es difícil de remover de la resina debido a los "compartimientos" sólidos en partículas
- No se emplea para plastisoles debido al gran tamaño de sus partículas.

Como resultado del desarrollo de polimerización en suspensión en reactores grandes, todas las ventajas propias del producto obtenido por el proceso en masa pueden obtenerse por el proceso en suspensión.

2.3.2.1 CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN

La cinética y el mecanismo de polimerización en suspensión y masa por lo general se tratan conjuntamente ya que las gotas en suspensión se consideran simplemente una polimerización en masa a una escala pequeña. Tres fases diferentes en la reacción se pueden identificar:⁽⁵⁾

1. Conversión Baja (<5%).

La polimerización ocurre mayormente en la fase monómero porque la cantidad de polímero producido es muy pequeño. En esta temprana etapa, la velocidad de polimerización depende de la concentración del iniciador.

2. Conversión Media (5 - 65%)

La polimerización continua en las fases monómero libre y gel monómero - polímero. Esta fase muestra la aceleración clásica con aumento de conversión. Al aumentar la cantidad de fase polímero la velocidad de polimerización se acelera.

3. Conversión Alta (>65%)

Ningún monómero libre se deja para mantener la presión autógena, la cual cae y la polimerización ocurre en el polímero fase gel cuya viscosidad aumenta rápidamente a medida que se consume el VCM remanente.

MODELO CINÉTICO

La presencia de dos fases; la fase monómero hinchado de polímero y la fase monómero líquido diluido, forman las bases para la descripción del modelo cinético que debe explicar estos cambios. Las principales etapas son:⁽⁷⁾

Iniciación

La iniciación ocurre como resultado de la descomposición térmica del iniciador (I) para producir radicales libres.

(·) representa el radical para el iniciador.



La velocidad de formación de radicales esta dada por:

$$V_i = 2k_i(I) \quad (1)$$

Propagación

La propagación es un proceso por etapas que implica la adición de un radical del iniciador (I), o más generalmente un radical polímero (R_n·), a una molécula de monómero (M):



La velocidad de propagación esta dada por:

$$V_p = k_p (R_n \cdot)(M) \quad (2)$$

Transferencia

Implica la transferencia del radical de una cadena de crecimiento a otra especie (ej. una molécula de monómero). (P_n) cadena de polímero muerto.

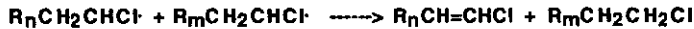


La velocidad de transferencia esta dada por:

$$V_{tr} = k_{tr}(R_n \cdot)(M) \quad (3)$$

Terminación

La terminación puede ocurrir como resultado de desproporción o combinación radical.



La velocidad de terminación es:

$$V_t = 2k_t(R_n \cdot)(R_m \cdot) = 2k_t(R \cdot)^2 \quad (4)$$

Donde k_i , k_p , k_{tr} y k_t son las constantes de velocidad de reacción de iniciación, propagación, transferencia y terminación respectivamente.

VELOCIDAD DE POLIMERIZACIÓN^(1,7)

La velocidad de polimerización total se obtiene aplicando la clásica hipótesis del estado estacionario, la cual establece que la concentración de radicales queda constante y, entonces, la velocidad de formación debe ser igual a la velocidad de pérdida. A partir de las ecuaciones (1) y (4)

$$V_i = 2k_d(I) = 2k_t(R \cdot)^2$$

$$(R \cdot) = \left(\frac{k_d(I)}{k_t} \right)^{1/2}$$

Substituyendo en la ecuación (2) y estableciendo la velocidad de polimerización igual a la velocidad de pérdida de monómero.

$$\frac{-d(M)}{dt} = k_p (M) \left(\frac{k_d(I)}{k_t} \right)^{1/2}$$

Esta ecuación solo predice la velocidad de polimerización hasta los grados bajos de conversión (etapa temprana), por lo tanto el modelo simple necesita mejoría. El cambio más obvio es que la polimerización ocurre en dos fases, la fase rica en monómero y la fase gel rica en polímero.

La suma de las velocidades en las dos fases conduce a la expresión siguiente la cual describe exitosamente datos experimentales hasta 30 - 50% de conversión.

$$c = \frac{1}{q} \exp((qk_i I)^{1/2} t) - 1$$

Donde: $q = -(1 + A - AQ)$, $A =$ relación monómero - polímero en la fase concentrada; $Q =$ la relación de las velocidades de polimerización en la fase concentrada y diluida; y $I =$ iniciador.

La expresión final que relaciona la conversión x con el tiempo t describe el comportamiento de polimerización sobre un amplio rango de temperatura y conversión y diferentes iniciadores.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1 + Qx}{(1 - Bx)^{1/2}} k_1 I_0^{1/2} \exp\left(\frac{-k_d t}{2}\right)$$

Donde: $Q = (P(1 - xf) - 1) / xf$ y el cambio de $V = V_0 (1 - Bx)$ donde $B = (C_p - C_m / C_p)$, y C_p y C_m son las densidades del polímero y monómero respectivamente; I_0 es la concentración original del iniciador y K_d su constante de descomposición de primer orden; xf es la conversión más alta que se encuentra para ajustar los datos experimentales y rangos de 80% a 30°C y 72% a 70°C.

2.3.3 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DE CLORURO DE VINILO

En el proceso de polimerización en emulsión, el cloruro de vinilo se emulsifica en agua por medio de un agente emulsificante que puede ser un jabón o un detergente como el lauril sulfato de sodio. La polimerización se inicia por medio de iniciadores solubles en agua, el monómero se emulsifica, es decir, por medio de agitación vigorosa el monómero líquido se dispersa en forma de gotitas en el agua que contiene el iniciador y el agente emulsificante. El reactor opera a una temperatura de 40 a 45°C durante 72 horas para dar el 90 % de rendimiento. Las microgotas quedan estabilizadas por el detergente durante todo el proceso de polimerización y acaban formando un látex.

Aunque es necesaria la agitación, no es tan importante como en el proceso de suspensión, dado que la emulsión se estabiliza por los jabones. Los látex de PVC se secan por aspersión y luego se muelen para obtener polvos finos que se usan en plastisoles.

PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Existen varios procesos de polimerización para la producción comercial de látex de PVC. Aunque no todos implican polimerización de emulsión verdadera, las partículas de PVC coloidal también pueden producirse por una variante especial del proceso en suspensión. Las formas para producir látex de PVC son:^(5,7)

1. Proceso de polimerización en emulsión clásico.

Proceso en el que la formación de la partícula del látex, y por lo tanto la distribución y el tamaño de partícula son controlados por medio del emulsificante y el iniciador soluble en el agua. El tamaño de partícula es típicamente menor de 0.1 μ m.

2. Proceso de emulsión con semilla de polimerización.

Es una variante más compleja del proceso clásico para obtener látex con partículas grandes, en el cual una cantidad controlada de una semilla de látex bien caracterizada se añade al reactor al comienzo de la polimerización. La polimerización ocurre en las partículas previamente formadas, de manera que cada una crece a medida que el monómero se difunde hacia esas partículas y se convierte en polímero. La subsiguiente distribución del tamaño de partícula de látex es función del tamaño y cantidad del "monómero sembrado", junto con la cantidad y velocidad de adición del surfactante. Un material típico tiene tamaño de partículas de 0.2 - 1.2 μ m.

3. Proceso de polimerización en microsuspensión.

Proceso que usa iniciadores solubles en monómero. En este caso, la polimerización ocurre adentro de las gotas del monómero de una forma similar al proceso de suspensión normal, pero una emulsión gruesa del monómero que contiene al iniciador y al surfactante se dispersa en finas gotas al pasar por el homogeneizador mecánico. Produce látex con distribución de tamaño de partícula de 0.2 - 3.0µm.

4. Proceso de polimerización de emulsiones finas

La polimerización de emulsiones finas se alcanza principalmente por medios químicos, usando una combinación de surfactante sintético tal como el lauril sulfato de sodio y un alcohol graso de cadena larga con técnicas de miniemulsión bajo condiciones normales de agitación de corte bajo. Esto da origen a la emulsificación espontánea del monómero en las gotas muy finas. En este caso la polimerización puede llevarse a cabo usando iniciador soluble en agua o soluble en monómero. La distribución de tamaño de partícula de látex es igual a la de polimerización en microsuspensión.

Las técnicas de polimerización industrial usadas para llevar a cabo estos procesos son:⁽⁷⁾

- a). Polimerización por lote, donde todo el monómero se carga al inicio.
- b). Polimerización "semilote" o semicontinua, donde el polímero se agrega en etapas o continuamente a medida que procede la reacción.
- c). Polimerización continua, donde el monómero y otros componentes se alimentan continuamente al reactor, produciéndose el látex a una velocidad tal que el volumen del reactor se reemplaza varias veces durante el curso de muchas horas o días.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO POR LOTE

La polimerización de emulsión de PVC consiste de las etapas siguientes: polimerización, eliminación de VCM, almacenaje de látex, secado, molienda y empaque y almacenaje

Polimerización

La polimerización se lleva a cabo en un reactor tipo autoclave (30 - 80 m³) resistente a la presión de vapor del VCM. Presiones de 6.4 - 10.0 bar corresponde a temperaturas de polimerización de 40 - 60°C, dependiendo de la masa molecular deseada. La reacción de polimerización es fuertemente exotérmica con un calor de polimerización de 1534 kJ/kg, por lo que las plantas industriales comúnmente usan enfriamiento con agua y condensadores externos.⁽⁵⁾

Eliminación de VCM

La polimerización se termina a 90% de conversión y en seguida se procede al desahogo de monómero que no reacciona. El VCM residual se elimina con equipo de extracción al vacío.

Secado y molienda.

Existen diferentes técnicas para separar el polímero del agua, pero la de mayor uso es el secado por aspersión, ya que éste confiere una estructura especial a la partícula seca que es importante para la producción de plásticos. Un rocío fino de látex se introduce en una corriente de aire caliente donde ocurre la evaporación. El rocío puede obtenerse por varios tipos de atomizadores, tales como: rociadores de presión única, discos giratorios y rociadores de presión de dos fluidos usando aire comprimido como fluido atomizante.

FORMULACIÓN DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DE PVC.

INGREDIENTE	CANTIDAD (% peso)
Cloruro de vinilo	100
Agua desmineralizada	110 - 140
Emulsificante	0.1 - 1
Iniciador	0.1 - 0.2

Tabla 2.7. Formula para Polimerización en Emulsión ⁽⁵⁾

Iniciadores.

Peróxidos orgánicos ligeramente solubles en agua, tales como peróxido metil etil cetona y peróxido 1-hidroperoxi -1'-hidroxidiciclohexilo se pueden usar como iniciadores de polimerización en emulsión para cloruro de vinilo, aunque las sales inorgánicas peroxisulfato (peroxisulfato de amonio o potasio) se usan más ampliamente en forma de sistemas redox. Para polimerización en microsuspensión se usa principalmente el peróxido lauroilo soluble en monómero.

Emulsificantes.

Son importantes en la polimerización de emulsión de cloruro de vinilo porque determinan no solo las características del látex sino también las propiedades del producto final. Se usa una gran variedad de emulsificantes en la polimerización en emulsión de cloruro de vinilo, generalmente emulsificadores del tipo aniónico, pero algunas veces los surfactantes no iónicos se añaden al látex después de polimerización. Los emulsificantes típicos son: alquilbencenosulfonatos de sodio, alquil sulfatos de sodio, alquil sulfonatos de sodio, sulfosucianatos dialquilo de sodio, jabones de ácidos grasos, etc., y su selección se basa en un balance de costo, capacidad de polimerización y las propiedades finales del producto.

Formación de partícula.

Los emulsificantes se caracterizan por la concentración crítica a la cual sus moléculas se agregan para formar micelas. La polimerización en emulsión convencional se lleva a cabo cuando la concentración del tensoactivo excede la concentración micelar crítica (CMC).

DIFERENCIAS DE LAS POLIMERIZACIONES EN EMULSIÓN CON LAS DE SUSPENSIÓN y MASA.

El sitio de polimerización es diferente en la polimerización en emulsión al de la polimerización en suspensión y en masa. En la polimerización en emulsión el crecimiento primero ocurre con partículas "semilla" submicrométricas o de micelas de monómero hinchadas de surfactantes. Las "semillas" o micelas actúan como sitios de polimerización. La subsecuente polimerización ocurre en o dentro de las pequeñas "semillas". Funcionalmente las principales diferencias importantes son:

- La polimerización en emulsión ofrece la posibilidad de obtener polímeros de peso molecular alto a velocidades muy rápidas, en períodos de polimerización relativamente cortos.
- En la polimerización en emulsión el PVC puede ser preparado como partículas extremadamente pequeñas, por ejemplo, 0.5 - 2.0 μm como látex o aproximadamente 2.0 - 20 μm como resinas secas.
- En el proceso de polimerización en emulsión se obtiene producto relativamente alto, debido al potencial para manufacturar látex de sólidos totales altos (50 - 55%) y a conversiones altas

2.3.4 POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN

La polimerización en solución, también conocida como polimerización por precipitación de monómero de cloruro de vinilo ocurre en solventes orgánicos, el solvente más utilizado es el n - butano pero se puede usar hexano o acetato de etilo. Si el polímero o copolímero es soluble, la polimerización es homogénea y el polímero debe ser precipitado del solvente. Si es insoluble en el solvente, se separa durante polimerización. La ventaja de utilizar un solvente volátil radica en que es más fácil controlar la temperatura, porque el diluyente ayuda a eliminar el calor producido en la polimerización por elevación de temperatura o por evaporación, es decir, que actúa como un removedor de calor. Otra ventaja es su menor viscosidad.

La recuperación del solvente es esencial, pero es cada vez más costoso y la dificultad desde un punto de vista regulador para manejar grandes cantidades de compuestos orgánicos volátiles. El beneficio principal del proceso en solución es la obtención de resinas excepcionalmente limpias, debido a que no se necesitan agentes para suspensión o surfactantes. El inconveniente principal es su elevado costo de producción, lo que lo hace menos comercial que los procesos anteriores.

Muy poco PVC se produce por el proceso de solución. Muchos productores de PVC intentan alcanzar las mismas propiedades deseables del proceso de solución haciendo copolímeros similares vía un proceso de suspensión más económico. Los productos hechos de esta manera son conocidos como resinas "grado solución".

2.3.4.1 COPOLIMERIZACIÓN

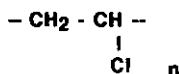
Las resinas "grado solución" son copolímeros y terpolímeros de VC y acetato de vinilo (VAc), ésteres maleicos u otros comonomeros, pero el único copolímero producido en cantidad importante es el copolímero de VC y VAc. Sus propiedades se aproximan a aquellas de las resinas de PVC; sin embargo, los copolímeros son mucho más solubles que el PVC en solventes orgánicos tales como la acetona, metil etil cetona y acetato de butilo. Como resultado de la anterior, las resinas copoliméricas con más frecuencia se usan como soluciones en dichos solventes. La copolimerización tiene como resultado un cierto grado de plastificación interna que elimina la necesidad de grandes cantidades de plastificantes para producir películas flexibles.

Las resinas copoliméricas (con VAc) generalmente tienen menores temperatura de transición vítrea, temperatura de distorsión al calor, esfuerzo de tensión, resistencia a la abrasión, resistencia química y estabilidad al calor, comparadas con homopolímeros de PVC. Los beneficios de los copolímeros de VAc son que pueden usarse en aplicaciones donde se necesite viscosidad de fusión baja, temperaturas de procesamiento bajas, libertad de plastificantes externos y buena solubilidad. Las resinas de solución comúnmente se usan como adhesivo de tintas y pinturas que están en forma de película por evaporación del solvente. Demuestran excelente resistencia a la intemperie, químicos, agua, grasa y aceites. Tienen baja permeabilidad al agua y gas y buena retención de brillo.

2.3.5 ESTRUCTURA DEL POLÍMERO DE PVC

ESTRUCTURA QUÍMICA.

Al cloruro de polivinilo producido por la polimerización de radical libre de cloruro de vinilo se le conoce por sus siglas en inglés como PVC. El homopolímero PVC tiene el número de identificación CAS (9002 - 86 - 2) y la estructura química básica siguiente:⁽¹⁾



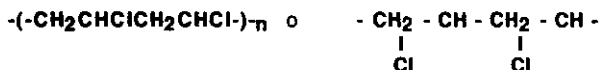
Donde el grado de polimerización n varía de 300 a 1700 unidades repetidas

1. Estructura Molecular

Si nosotros llamamos al grupo metileno (-CH₂-) la cola de la molécula de PVC y a la porción cloro - carbón (-HCCI-) la cabeza de la molécula, entonces la adición de las unidades de monómero de cloruro de vinilo durante la polimerización puede ocurrir en los siguientes arreglos ordenados (enlaces):

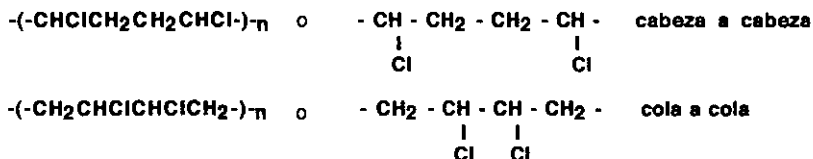
a) Cabeza a cola.

Es el orden predominante, resultando en posiciones 1,3 para los átomos de cloro



b) Cabeza a cabeza y Cola a cola.

Colocando los átomos de cloro en posiciones 1,2.



2. Tacticidad y Cristalinidad.

Debido a que existe rotación libre alrededor del enlace carbono - carbono de cada unidad de monómero terminal en una cadena de crecimiento de PVC, los segmentos de PVC pueden adoptar tres configuraciones: El segmento de polímero es sindiotáctico cuando átomos de cloro adyacentes ocurren en lados opuestos de la cadena, isotáctico cuando ellos ocurren en el mismo lado y atáctico cuando la cadena contiene ambos tipos en un modo al azar.

La cristalinidad del policloruro de vinilo comercial generalmente se asocia con secuencias sindiotácticas. La sindiotacticidad de PVC aumenta con la disminución de la temperatura de polimerización. El polímero PVC formado en procesos comerciales convencionales, es altamente amorfo, con grados muy bajos de cristalinidad debido a la conformación sindiotáctica esencialmente de la unidad repetida en la cadena. La cristalinidad en el policloruro de vinilo no está bien desarrollada, el polímero es primordialmente sindiotáctico pero con considerable irregularidad.

ESTRUCTURA FÍSICA.

1. Peso molecular

Una de las propiedades físicas más importantes del PVC es el peso molecular del PVC que se determina por la temperatura de polimerización. El peso molecular del PVC es un criterio básico para diferentes grados comerciales de resinas de PVC, el rango de peso molecular (M_w) varía de 50,000 hasta 450,000.⁽¹⁾

A medida que el peso molecular aumenta, mejoran las propiedades físico - mecánicas: tensión, elongación, compresión, impacto, mayor resistencia química a solventes, álcalis, envejecimiento, viscosidad de fundido y temperaturas del proceso, pero disminuye su procesabilidad y la solubilidad. Conforme disminuye el peso molecular, las temperaturas de procesamiento de las resinas son más bajas y fácilmente procesables; las propiedades físicas en el producto terminado, tales como tensión y resistencia al rasgado, disminuyen.

El peso molecular es un promedio estadístico de moléculas de polímero con una variedad de longitudes de cadena. Existen dos designaciones comunes para peso molecular, número promedio M_n (número de moléculas de peso molecular conocido) y peso promedio M_w (fracción peso de cada especie de peso molecular conocido). El peso molecular del PVC se determina por los métodos habituales. La osmometría (determina el número promedio) y dispersión de luz (peso molecular peso promedio) permiten el cálculo de los pesos moleculares absolutos. Estos métodos a menudo necesitan de tiempos largos y pueden ser costosos. Para análisis rutinarios, frecuentemente se acostumbra determinar el peso molecular empleando valores calibrados relacionados con la viscosimetría y columnas de cromatografía de permeación en gel (CPG). La cromatografía de permeación en gel (CPG) da una distribución de peso molecular completa, aunque el método no es absoluto. El método más común de medida de peso molecular de PVC es por determinación de su viscosidad en solución. La viscosidad en solución es un indicador de peso molecular de un material y debe ser relacionado con medidas más directas, tales como dispersión de luz, osmometría o cromatografía.

"Valor K". La viscosidad en disoluciones.^(9,10)

El valor K es una medida del peso molecular, que se encuentra a partir de mediciones de la viscosidad relativa en disolventes tales como ciclohexanona, dicloruro de etileno o nitobenceno. Es útil para clasificar los polímeros de cloruro de polivinilo mediante su viscosidad en solución y por sus pesos moleculares en un intervalo de 35 a 80. El valor K depende del solvente usado, la concentración de PVC y la temperatura de la determinación.

La viscosidad relativa (η_{rel}) se determina en soluciones de PVC al 1% en ciclohexanona a 25°C. Se usa un viscosímetro capilar tipo Ostwald y se mide el tiempo de flujo de la solución y del solvente a través de dos marcas en el capilar. Las resinas comerciales de PVC tienen viscosidades inherentes de 0.4 y 1.4 en ciclohexanona.

$$\begin{aligned} \text{Viscosidad relativa} &= \eta_{rel} = t/t_0 \\ \text{Viscosidad inherente} &= \eta_{inh} = \ln \eta_{rel} / C \end{aligned}$$

donde t = Tiempo de flujo de la solución de PVC en ciclohexanona; t_0 = Tiempo de flujo de la ciclohexanona pura y, C = Concentración del PVC ($0.2 \pm 0.002g$ por 100 ml de solución).

$$\text{Viscosidad específica} = \eta_{\text{esp}} = \eta_{\text{rel}} - 1 = t - t_0/t_0$$

$$\text{Viscosidad reducida} = \eta_{\text{red}} = \eta_{\text{esp}}/C$$

La **Viscosidad intrínseca** (η) se encuentra al graficar la viscosidad reducida contra C y extrapolar a la concentración cero.

$$\text{Viscosidad intrínseca} = (\eta) = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{esp}}/C$$

La relación existente entre la viscosidad relativa y la concentración puede expresarse mediante la fórmula de Fikentscher:

$$\log \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{75 K^2 \cdot C}{1 + 2.5 C} + K \cdot C$$

La constante K cuantifica relativamente la complejidad molecular del polímero y, concretamente, está relacionada con su peso molecular medio. Su valor, obtenido experimentalmente de disoluciones de 5 a 10g/l, multiplicado por 1,000, se denomina "**Valor K**".

Un valor K para el policloruro de vinilo de 5 significa bajo peso molecular y fácil preparación, pero sin propiedades sobresalientes. A un valor K de 80, la preparación es bastante difícil, pero si se hace adecuadamente, el producto es excepcional. Con frecuencia, es mejor seleccionar un valor K medio y aplicar el tratamiento hasta obtener las propiedades en vez de intentar utilizar un polímero de valor K alto pero de preparación difícil.

La dependencia entre la viscosidad y el peso molecular del polímero disuelto se pone claramente de manifiesto a dilución infinita, extrapolando para $C \rightarrow 0$ la variación de la viscosidad reducida en función de la concentración, pues conforme a la ecuación de Mark - Houwink se verifica que:

$$(\eta) = KM^a$$

siendo K y a constantes que se determinan experimentalmente de medidas directas con dispersión de luz u osmometría y se encuentran en las publicaciones especializadas. M es el peso molecular. (Nótese que la "K" no es la misma "K" de la fórmula de Fikentscher).

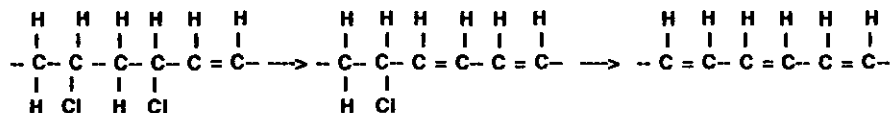
2.3.6 PROPIEDADES DEL POLÍMERO

El PVC es un polvo blanco, inodoro e insípido y fisiológicamente inofensivo. Tiene un contenido teórico de 57% de cloro y es difícilmente inflamable; no arde por sí mismo. El diámetro varía dependiendo del proceso de polimerización. El PVC es un material esencialmente amorfo con porciones sindiotácticas que no constituyen más de 20% del total, generalmente cuenta con grados de cristalinidad menores.

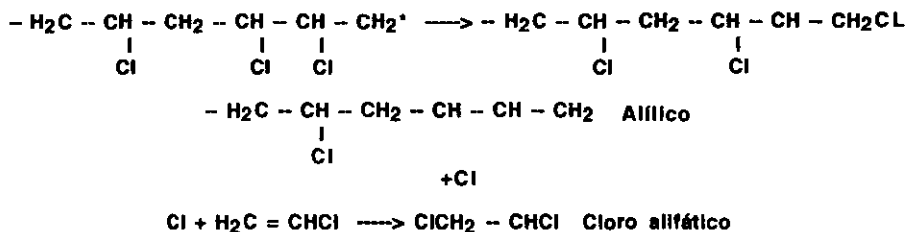
PROPIEDADES QUÍMICAS

1. Dehidrocloración.

Para fabricar PVC se requieren calor y trabajo; sin embargo, el calor puede producir PVC inservible debido al color negro y las propiedades físicas deterioradas. La dehidrocloración del PVC causa su degradación. La teoría más aceptada para la dehidrocloración del PVC es un desajuste de fijación de cloruro de hidrógeno (HCl) del polímero para producir estructuras coloridas de polieno, el modelo para explicarla es el siguiente:



Los enlaces lábiles carbono - cloro del PVC se rompen fácilmente para producir cloruro de hidrógeno y una molécula de PVC insaturado que cataliza una posterior dehidrocloración. El átomo de cloro alílico para el doble enlace es lábil, aunque el sitio más lábil en la cadena es una β - clorocetona que resulta de copolimerización con oxígeno. Una vez que la dehidrocloración ha comenzado, nuevos grupos alílicos se forman y la reacción procede a extraer HCL en una manera de zíper. Los sitios internos alílicos son más reactivos que aquellos al final de la cadena. Los grupos finales más comunes son alílicos y cloro-alifáticos que resultan de la adición cabeza a cabeza.



La evolución de color se asocia con la degeneración de las propiedades de PVC. Los homopolímeros y copolímeros de PVC son polvos blancos y los matices de rojo, grisáceo o café indican degradación.

PROPIEDADES FÍSICAS

1. Propiedades en solución.

Es difícil preparar una solución verdadera de PVC dispersa molecularmente. Además los mejores solventes, THF (tetrahidrofurano), ciclohexanona y DCE requieren calentamiento y agitación.

2. Propiedades Térmicas

La temperatura de transición vítrea (T_g) es la propiedad térmica más importante del PVC y depende de la temperatura de polimerización. La T_g es la temperatura por encima de la cual el PVC cambia de un estado vídrio o duro a un estado suave y flexible. Los grados comerciales de resinas de PVC tienen una T_g de aproximadamente 81°C. A la T_g se le denomina también temperatura de transición de segundo orden.⁽¹⁾

El punto de fusión (T_m) del PVC no puede medirse directamente debido a la inestabilidad térmica del polímero. Generalmente se determina a partir de la temperatura de fusión de soluciones de polímero en plastificante. El punto de fusión se llama temperatura de transición de primer orden y básicamente es la temperatura a la cual las regiones cristalinas pierden su orden. El PVC no tiene un punto de fusión preciso.⁽¹⁾

2.4 LAS RESINAS DE PVC Y SU MORFOLOGÍA

El control de la morfología o forma de una partícula de PVC es el parámetro principal para controlar la calidad de la resina de PVC: tamaño de partícula, distribución de tamaño de partícula, porosidad y densidad a granel. La morfología o forma de una partícula de PVC es importante para producir las características de comportamiento y dependen del proceso de obtención usado. Los tipos básicos y grados de resinas de PVC y su morfología disponibles comercialmente incluyendo homopolímeros, copolímeros y terpolímeros producidas por los diferentes procesos de polimerización son:

1. Resinas de Suspensión de Propósito General.

Las resinas de suspensión, también llamadas resinas de propósito general, se producen por los procesos de polimerización vía suspensión o masa, con granos de tamaño de partícula de 80 - 200 micras de diámetro. Las partículas son lisas. La piel o superficie, llamada la membrana pericelular consiste de agente de suspensión unido de VC y PVC. El interior es poroso y articulado con granulos individuales y unidos. La porosidad y el tamaño de las partículas son críticos para la eliminación de VCM y las propiedades de la resina dependen de la temperatura de polimerización, conversión, tipo químico y concentración de los agentes de suspensión y parámetros de reacción tales como agitación y la relación agua - monómero.

2. Resinas de Dispersión (Emulsión).

Las resinas de dispersión producidas por el proceso de polimerización en emulsión o microsuspensión son esencialmente polímeros látex que han sido secados y se venden como polvos. Durante polimerización, la distribución de partículas formadas está en el rango de 0.2 a 15 micras. Sin embargo, se forman partículas secundarias (granos) con rango de 5 a 60 micras durante las operaciones de secado y molienda. Por su tamaño de partícula ultrafina, las resinas de dispersión son convenientes para dispersarlas en un plastificante y formar una fase líquida continua llamada **Plastisol**. (1)

Resinas de Mezclado.

Se producen por la técnica de microsuspensión, son intermedias en tamaño de partícula entre las resinas de dispersión y de suspensión, aproximadamente de 30- 50micras de diámetro. Las resinas de mezclado son menos porosas y se usan como reemplazantes parciales de resinas de emulsión en formulaciones de plastisol para control de propiedades tales como viscosidad de la pasta, temperatura de gelación, liberación de aire y lustre.(5,7)

COMPOSICIÓN					
Resina de dispersión	70	60	50	40	30
Resina de Mezclado	30	40	50	60	70
Plastificante	45	45	45	45	45
Estabilizador	4	4	4	4	4
Viscosidad Brookfield Inicial					
2.5/5, cp	13,000	11,000	7,500	5,500	5,000
20/5, cp	11,000	9,000	6,000	4,500	4,000
Establecimiento después de 1 semana	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ligero	Excesivo

Tabla 2.8. Efecto de la Relación Resina de Dispersión/Resina de Mezclado sobre la Viscosidad.(5)

3. Resinas de Solución.

Las resinas llamadas "grado solución" se obtienen vía el proceso de polimerización en solución para evitar contaminantes perniciosos normalmente presentes como resultado de los métodos de polimerización y emulsión. Son copolímeros y terpolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo (VAc), ésteres maléicos u otros comonómeros, con tamaño de partículas de 0.2micras. Sus propiedades se aproximan a aquellas de las resinas de PVC, sin embargo, son mucho más solubles que el PVC en solventes orgánicos tales como acetona, metil etil cetona y butil acetato. (3)

Resinas Copoliméricas.

Las resinas comerciales contienen de 3 - 15% de acetato de vinilo y se fabrican vía procesos convencionales de suspensión (80%), emulsión (17%) y solución. Tienen menor temperatura de transición vítrea, temperatura de distorsión de calor, esfuerzo tensil, resistencia a la abrasión, resistencia química y estabilidad al calor comparada a homopolímeros de PVC. Los beneficios de los copolímeros es en aplicaciones donde se requieren baja viscosidad de fusión, bajas temperaturas de procesamiento, libertad para plastificantes externos y buena solubilidad.

Proceso	Tipo de Resina	Peso Molecular	T de P* (micras)	Morfología	Pureza
Suspensión	Homopolímero Copolímero	24,000 - 80,000	80 - 200	Porosa	Media
Masa	Homopolímero	28,000 - 80,000	60 - 200	Muy Porosa	Muy Alta
Dispersión	Homopolímero Copolímero	38,000 - 85,000	0.5 - 4	Lisa	Media

Tabla 2.9. Propiedades de la Resina de PVC según el Proceso de polimerización.
*T de P= Tamaño de Partícula (Rango Típico).

2.4.1 PROPIEDADES Y MÉTODOS DE PRUEBA PARA LAS RESINAS DE PVC

La calidad del PVC es importante para los productores y consumidores, por lo cual los métodos de prueba para la determinación de las propiedades del PVC se aplican universalmente. En los Estados Unidos, La ASTM (del inglés American Society for Testing and Materials) es la autoridad que fija los estándares, y debido a la importancia económica de origen se ha convertido en el estándar aceptado por muchos otros países, entre ellos México. La ASTM es miembro de la ISO (del inglés International Organization for Standardization) que define pruebas y estándares aceptados en todo el mundo.

CLASIFICACIÓN.

La mayoría de las propiedades de las resinas tienen pruebas estándar por lo que es importante categorizar a las resinas por sus pruebas y especificaciones. La ASTM ha trazado varios esquemas para clasificar las resinas de PVC (homopolímeros y copolímeros de PVC).

Especificaciones Estándar para Resina de PVC. ASTM D 1755 - 81 (Reaprobada 1987)⁽¹¹⁾

Esta especificación comprende el establecimiento de requerimientos para dos clases de homopolímeros de PVC en forma de polvo original:

1. Resinas Homopolímeros de Propósito General. Tipo GP.

Resinas de PVC de propósitos generales, las cuales se producen por polimerización en suspensión o masa, principalmente propuesta para mezclado en seco, premezclado o procesamiento termoplástico.

2. Resinas Homopolímeros de Dispersión. Tipo D.

Resinas producidas por el proceso de polimerización en emulsión (resina de dispersión) o microsuspensión, principalmente para uso en plastisoles y organosoles. Son pequeñas en tamaño de partícula.

Resinas Copolímero de Cloruro de Vinilo. ASTM D 2474 - 81⁽¹²⁾

Define un esquema para la clasificación de resinas copoliméricas de cloruro de vinilo. Los copolímeros son llamados Tipo C

2.4.1.1 RESINA DE PVC DE PROPÓSITOS GENERALES

No.	PROPIEDAD	MÉTODO DE PRUEBA
1	Peso Molecular	ASTM D 1243 ASTM D 3750-79 ASTM D 3592-77 ASTM D 4001-80
2	Tamaño de Partícula	ASTM D 1921-63
3	Absorción de Plastificante (Absortividad)	ASTM D 1755-81 ASTM D 3367-86 ASTM D 2396-79
4	Porosidad	ASTM D 2873-70
5	Densidad (Masa) Aparente	ASTM D 1895-69
6	Flujo Seco. Estática	ASTM D 1755-81
PROPIEDADES ESPECIALES		
7	Geles y Contaminación	ASTM D 3596-77
8	Aislamiento Eléctrico	ASTM D 1755-81 ASTM D 257
9	Materia Volátil	ASTM D 3030
10	Cloro Total	ASTM D 1303
11	Cantidad de Monómero	ASTM D 4443-84

Tabla 2.10. Propiedades y Métodos de Prueba para Resinas de Propósitos Generales.

1. Peso molecular (MW). ASTM D 1243 - 79 (Reaprobado en 1984)^(10,11)

El método más usado para la designación del peso molecular del PVC es la viscosidad en solución diluida. Existen diferentes métodos de viscosidad en solución con variación en concentración de solución, solvente, temperatura y configuración del viscosímetro. El método de prueba de viscosidad de mayor uso es el descrito en ASTM D 1234 - 79 (Reaprobado en 1984), este procedimiento expresa la viscosidad en términos de viscosidad inherente para una solución de 0.2g de PVC en 100 ml de ciclohexanona a 30°C usando Viscosímetros Ubbelohde. La viscosidad relativa y viscosidad inherente se obtienen como:

$$\text{Viscosidad relativa} = \eta_{rel} = t/t_0$$
$$\text{Viscosidad inherente} = \eta_{inh} = \ln \eta_{rel} / C$$

donde t = Tiempo de flujo de la solución de PVC en ciclohexanona; t_0 = Tiempo de flujo de la ciclohexanona pura y C = Concentración del PVC ($0.2 \pm 0.002g$ por 100 ml de solución).

2. Tamaño de partícula. (ASTM D 1921 - 63)⁽¹¹⁾

En el procedimiento de Análisis de tamizado seco (mecánico), la resina de PVC suspensión para propósitos generales se pasa a través de cribas de tamizado progresivamente más finas para obtener la distribución del tamaño de partícula.

3. Absorción de Plastificante (Absortividad)

La cantidad de plastificante que la resina de PVC puede absorber a la temperatura estándar de laboratorio es un parámetro importante de control de calidad para juzgar las propiedades de mezclado en polvo de la resina. La absorptividad depende de la distribución del tamaño y forma de partícula, de las características de superficie y porosidad. La absorción de plastificante se expresa en partes de DOP por cien partes de resina (pcr).

4. Porosidad

Las medidas de porosidad pueden ayudar a predecir resultados de absorptividad. El método de Porosidad Interior de Resinas de PVC por la técnica de Porosímetro de Intrusión de Mercurio da la medición del volumen de poro de la superficie de PVC.⁽¹¹⁾

5. Densidad en Masa.

El tamaño de partícula y la porosidad influyen en la densidad aparente, flujo seco y la estática. En general, la densidad en masa disminuye a medida que el tamaño de partícula disminuye y la porosidad aumenta. El caso contrario no es siempre verdadero. La densidad en masa aparente se expresa como $g/1000cm^3$.⁽¹¹⁾

6. Flujo Seco y Estática.

El flujo seco se facilita con la resina de alta densidad en masa y bajo condiciones no estáticas. Se presentan problemas de flujo debido a la estática y son más comunes en los meses de invierno con baja humedad. Las características de flujo seco de resinas en polvo dan una relación compleja a la forma, estructura y distribución del tamaño de la partícula. Por el método de flujo seco se obtiene el flujo al medir el tiempo que tarda en fluir un volumen conocido de resina por un embudo estándar. El orificio del embudo debe ser lo suficiente largo para permitir el flujo continuo de resinas sin conexión. El flujo seco determinado por este método es significativo en conjunción con absorción de plastificante para predecir las características de alimentación de compuestos plastificante - resina a tolva de mezclado en seco. El flujo seco se expresa en segundos por $400cm^3$ de resina.⁽¹¹⁾

PROPIEDADES ESPECIALES⁽¹¹⁾

7. Geles y Contaminación

Es indeseable la presencia de los geles u "ojos de pescado" (partículas sin fundir de polímero de peso molecular alto o reticulado). Las fuentes típicas de contaminación son escama procedentes del reactor, suciedad, arena y otros materiales. El transportador de la resina de lote a lote es la causa más común.

8. Propiedades de aislamiento eléctrico

El PVC se usa como un material de aislamiento en alambre y cable y en muchos dispositivos eléctricos. Los métodos: Conductividad de la Resina y Resistividad de Volumen se usan para determinar el efecto de variables de formulación en las propiedades de aislamiento.

2.4.1.2 RESINA DE DISPERSIÓN

No.	PROPIEDAD	MÉTODO DE PRUEBA	
1	Peso Molecular (MW)	ASTM D 1243	Viscosidad de PVC en Solución Diluida
2	Tamaño de Partícula	ASTM D 1705-82	Análisis de Tamizado Húmedo
3	Viscosidad de Plastisol	ASTM D 1824-83	Viscosidad Aparente a Baja Velocidad de Corte (Viscosímetro Brookfield)
		ASTM D 1823-82	Viscosidad Aparente a Alta Velocidad de Corte (Viscosímetro Severs)
4	Fusión del Plastisol	ASTM D 2396-79	Reómetro de Torque Brabender
5	Liberación de Aire de la Pasta		Altura de Subida de Burbuja bajo Vacío Tiempo para Salir a la Superficie la Burbuja Inyectada con Jeringa

Tabla 2.11. Propiedades y Métodos de Prueba para Resinas de Dispersión.

1. Peso molecular (MW)

Se usa el procedimiento de viscosidad en solución diluida para determinar el peso molecular de las resinas de dispersión. El método da viscosidad en términos de viscosidad inherente para una solución de 0.2g de PVC en 100 ml de ciclohexanona a 30°C usando un viscosímetro Ubbelohde.

2. Tamaño de partícula

La resina de dispersión tiene un tamaño de partícula mucho menor que las resinas de suspensión, debido a esta característica el tamizado mecánico no es adecuado por lo que se usa el procedimiento de tamizado húmedo. En dicho método una muestra de PVC de peso conocido se moja con una solución acuosa de agente humectante tal como lauril sulfato y se lava a través de tamizadores de peso conocido más pequeños sucesivamente. La fracción de resina retenida en cada tamizador se determina después de secar a 70± 2°C por dos horas.

3. Viscosidad de Plastisol

Un plastisol es una resina de PVC finamente dividida y mezclada con plastificante. Se usa como pastas y tienen las características reológicas de pequeñas partículas de PVC divididas en un líquido (plastificante). Las medidas de la viscosidad de la pasta se usan para anticipar técnicas de fabricación. La viscosidad a bajas velocidades de corte se mide usando un Viscosímetro Brookfield. El nombre popular para esta prueba es Viscosidad Brookfield. La Viscosidad a altas velocidades de corte se mide con un Reómetro de Extrusión, tal como el Viscosímetro Castor - Severs. El nombre común para esta prueba es Viscosidad Severs.⁽¹¹⁾

4. Fusión del plastisol

La técnica del Reómetro de Torque Brabender se usa para determinar las características de gelación y fusión de plastisoles. Midiendo el torque como una función del incremento de temperatura se determina la velocidad de gelación y la viscosidad de fundido. La temperatura de fusión es el punto al cual se alcanza el torque de equilibrio y es también el punto en el cual se alcanzan las propiedades físicas máximas. Este punto final empírico es útil para pronosticar la temperatura y comportamiento del PVC cuando es fundido en su forma de aplicación.

5. Liberación de Aire de la Pasta

Al mezclar la resina con el plastificante, la pasta puede llegar a atrapar aire, que también puede entrar a la pasta al hacer uso de ella. Es necesario quitar todo el aire para obtener medidas de viscosidad apropiadas y evitar ampollas en el producto final.

GRADOS DE RESINAS.⁽¹¹⁾

Las especificaciones anteriores proporcionan los diferentes grados de resinas que puedan seleccionarse de las posibles combinaciones de requerimientos. Los parámetros de celda para estas categorías se muestran en las tablas 2.12, 2.13 y 2.14. Un grado se designa indicando primero el tipo (GP o D), seguido por los números de celda para cada propiedad en el orden en el cual ellos se enlistan en las tablas, un ejemplo se presenta en la tabla 2.15.

No	Propiedad	límites de Celda									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Viscosidad (Inherente) en solución diluida	SE*	<.7	.7-.79	.8-.89	.9-.99	1-1.09	1.1-1.19	1.2-1.29	1.3-1.39	≥ 1.4
2	Análisis de Tamizado (% Tamizador No. 200)	SE	0 a 9	10-19	20-29	30-39	40-49	50-59	60-79	80-99	100
3	Densidad Aparente. g/1000 cm ³ lb/ft ³	SE	<14 4 <9	144-232 9-14.5	233-328 14.51-20.5	329-425 20.51-26.5	426-520 26.51-32.5	521-616 32.51-38.5	617-712 38.51-44.5	713-808 44.51-50.5	≥809 ≥50.51 ≥245
4	Absorción Plastificante (partes de DOP por ^a)	SE	<50	50-74	75-99	100-124	125-149	150-174	175-199	200-244	≥245
5	Flujo Seco (s/400cm ³)	SE	-	-	<2	2-3.9	4-5.9	6-7.9	8-9.9	≥10	-
6	Conductividad, máximo, us/cm g	SE	-	-	<6	≥6	-	-	-	-	-

Tabla 2.12. Requerimientos de Resina de Propósitos Generales, Tipo GP.⁽¹¹⁾ *SE= Sin Especificar. ^a partes por cien de resina.

No	Propiedad	límites de Celda									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Viscosidad (Inherente) en solución diluida	SE*	<.9	.9-.99	1.1-1.19	1.2-1.29	1.3-1.39	1.1-1.19	1.4-1.49	1.5-1.59	≥ 1.6
2	Viscosidad Brookfield, poise	SE	0-24	25-49	50-74	75-99	100-124	125-149	150-174	175-199	>199
3	Viscosidad Severs poise	SE	0-49	50-99	100-149	150-199	200-299	300-499	500-999	1000-1499	>1499

Tabla 2.13. Requerimientos de Resina de Dispersión, Tipo D.⁽¹¹⁾ *SE= Sin Especificar.

No	Propiedad	límites de Celda									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Tipo de Copolímero	SE*	A ^a V ^a	CV ^b	EM ^c	AN ^d					S.P ^e
2	Concentración de Comonomero (% por peso de resina)	SE	0-5	6-10	11-15	16-20	21-25	26-30	31-35	36-40	40-45
3	Viscosidad (inherente) en solución diluida	SE	<.4	.4-.49	.5-.59	.6-.69	.7-.79	.8-.89	.9-.99	1-1.1	>1.1
4	Densidad Aparente. g/1000 cm ³	SE	<144	144-232	233-328	329-425	426-520	521-616	617-712	713-808	≥809
5	Gravedad Especifica 23/23°C	SE	<1.35	1.35-1.359	1.36-1.369	1.37-1.379	1.38-1.389	1.39-1.399	1.4-1.409	1.41-1.419	1.42-1.429

Tabla 2.14. Requerimientos de Resina de Copolímero de Cloruro de Vinilo, Tipo C.⁽¹¹⁾ *SE= Sin Especificar. ^aAcetato de Vinilo. ^bClorovinilideno. ^cEster Maleico. ^dAcrilonitrilo. ^eSistema Policomponente.

No.	Propiedad	Unidad	Requerimientos		Código de Celda
			Mínimo	Máximo	
1	Viscosidad inherente en solución diluida	—	1.10	1.19	6
2	Análisis de Tamizado	% Tamizador No. 200 (75µm)	30	44 (39+10/2)	4
3	Densidad Aparente	g/1000 cm ³	233	328	3
4	Absorción Plastificante	partes de DOP phr*	Ninguno	—	0
5	Flujo Seco	s/400 cm ³	3.0	5.9	5
6	Conductividad	µS/cm g	-	≥6	4

Tabla 2.15. Requerimientos de Resina GP-6-43054.(11)

MUESTREO. ASTM D 1898.

El material se debe muestrear de acuerdo con el procedimiento de muestreo del método ASTM D 1898, a menos que exista un acuerdo distinto entre el comprador y el proveedor. El Número de Pruebas que se considera suficiente para probar cada lote se describe en la Sección de Procedimientos de Muestreo Específico y General de Método ASTM D1898.

EMPAQUE Y MARCA. ASTM D 3892.

Para especificación de las disposiciones de empaque, presentación y marca se aplica la Norma ASTM D 3892. El material se Empaca en contenedores comerciales estándar, construidos para asegurarle a la compañía la transportación segura y a el más bajo costo del producto al punto de entrega, a menos que se especifique diferente en el contrato u orden.

A menos de que exista un acuerdo diferente entre el comprador y proveedor, los contenedores de embarque se Marcan con el nombre del material, designación de grado y tipo, cantidad contenida, el nombre del proveedor y el número del contrato u orden.

2.4.2 EL MEDIO AMBIENTE Y LAS RESINAS DE PVC.

Derrames

Las resinas de PVC pueden derramarse de efluentes de centrifugado y depurado, por el sobrellenado de tanques de almacenamiento y de fugas de tuberías. Es importante que todos los alcantarillados de las plantas apropiados para contener al PVC se conecten directamente a pozos asignados para aplicar el tratamiento de floculación de modo que la descarga final este libre de PVC. Los desechos húmedos se recolectan y recuperan como material de segundo o tercer grado para uso en aplicaciones no críticas como productos de cercado.

Destrucción de desperdicios de PVC

A los plásticos en general se les culpa de ser basura de larga duración, pero es importante conocer que sólo el 12% del PVC se usa para artículos de consumo, mientras que 64% se incorpora en productos con una vida útil esperada de 15 años o mucho mas. Las resinas de PVC se encuentran sólo en un 0.5% en los Tiraderos Municipales de México, por consiguiente, la eliminación de basura de PVC es un problema menor de los que se piensa frecuentemente. En México, los plásticos representan alrededor del 3% de los desperdicios municipales.(13)

Los métodos de desecho de la basura municipal pueden ser clasificados en: incineración y relleno sanitario. En México el 94% de toda la basura municipal se elimina a través de rellenos sanitarios, por lo que la emisión de gases por incineración no es significativo. El porcentaje es más alto que el promedio mundial, debido a la carencia de tecnologías de incineración y el poder disponer todavía de espacios en la periferia de las ciudades. Se han expresado preocupaciones en diferentes partes del mundo acerca de los efectos ambientales por la destrucción del PVC en basureros municipales. La preocupación principal son los efectos tóxicos de gases emitidos durante la incineración de los desechos municipales.

PVC en fuegos

Como todos los materiales que contienen carbón, el PVC es combustible, pero debido a su alto contenido de cloro es inherentemente resistente al fuego. Así, aunque arde cuando es alcanzado por una flama fuerte, se apaga cuando la flama se retira y el fuego no se esparce. El PVC al arder libera cloruro de hidrógeno gas que puede y debe ser fácilmente removido de la corriente de gas efuyente por depuradores de gases. Se ha demostrado que los temores acerca de una liberación grande de dioxinas durante incineración debido a la presencia de PVC en desperdicios son infundados.

Cuando por alguna razón se queman las resinas de PVC, se genera cloruro de hidrógeno, esto puede causar temor ya que se considera que puede provocar contaminación ambiental y al mezclarse con el agua, lluvia ácida, pero ésta comprobado que la combustión del papel, piel, árboles, algunas hierbas, y otros residuos orgánicos contenidos en la basura, también generan cloruro de hidrógeno en diferentes cantidades, por lo tanto el cloruro de hidrógeno es un problema común en cualquier tipo de basura independientemente de que contenga o no residuos de PVC. (2,13)

El otro temor es la emisión de dioxinas de incineradores quemando PVC. La alimentación a incineradores contiene material orgánico y clorado de diferentes fuentes y han mostrado emitir pequeñas cantidades de dioxinas con y sin PVC presente. Numerosos estudios han demostrado que la ausencia o presencia de PVC, aún en cantidades tres veces mayores a las reales, no presentan ningún efecto en la cantidad de dioxinas generadas. La cantidad de dioxinas emitidas puede reducirse significativamente al operar el incinerador a la temperatura correcta.

Reciclado de PVC

Debido a su facilidad de transformación y su gran versatilidad, el reciclado de PVC no es complejo y se ha realizado prácticamente desde los orígenes de la fabricación de este material y consiste en incorporar a los procesos productivos los desechos industriales en diferentes proporciones mezclados con material virgen.

Cada vez con más frecuencia alrededor del mundo, los desechos de plástico como las botellas entre otros, son separados para su reciclado, además cuando son recuperados de los tiraderos e incinerados, el calor es usado efectivamente para generar energía eléctrica o para suministrar calor a las comunidades.

Una vez que los productos de PVC agotan su primer vida útil, son transformados en otros, como tubería sanitaria, conexiones y perfiles, dando con esto solución real a los desechos sólidos, que pasan de una vida útil corta a productos con vida útil mayor de 20 años. Como ejemplo, en México prácticamente se recicla el 100% de los garrafones de PVC, transformándose en los productos antes mencionados. Si se cuenta con la colaboración de los consumidores y autoridades para que los residuos post-consumo sean separados correctamente, se podrán aprovechar mejor los recursos, reduciendo el consumo de materias primas. Así, se consigue dar una segunda vida al material, transformando lo que era un objeto de PVC en otro producto distinto al original.

TOXICOLOGÍA Y SALUD

Los límites estrictos fijado para la cantidad de VCM residual en artículos de PVC para uso en aplicaciones en contacto con alimentos son: (1) Límite superior de 1.00 ppm en el artículo y 10 ppb en la comida y; (2) Niveles de ≤ 5 ppb en rígidos y ≤ 10 ppb en artículos de PVC plastificado en aplicaciones en contacto con alimentos.

ALMACENAJE Y TRANSPORTACIÓN

La mayoría de las plantas maneja más del 80% de su producción de PVC a granel y almacena y suministra en sacos de 25 kg. El PVC no es un material difícil de manejar y el lado logístico de la operación es sencillo. Después de secado, el PVC es transportado por una bomba de soplado (donde el polvo es presurizado y fluidizado) de 2 - 15 toneladas de capacidad vía conductos a los silos de almacenamiento con capacidad de 100 - 500 toneladas. El PVC se descarga directamente o por una pequeña tolva de carga en tanques rodantes de 20 toneladas (la forma más común de transportación de PVC). Algunas veces se usan sacos grandes fabricados de polipropileno de tejido entrelazado para lotes de PVC de 1 tonelada y contenedores de metal se usan para entregas de larga distancia. Es esencial prevenir la contaminación cruzada por otros productos así como una limpieza minuciosa después del viaje, dado que muchos operadores usan sus tanques para transportar de regreso una amplia variedad de productos, muchos no poliméricos.(5)

2.4.3 PRODUCTORES DE RESINAS DE PVC Y SUS USOS

El PVC se produce en México por las empresas: Grupo Primex, S.A. de C.V., Policyd, S.A. de C.V. y Polímeros de México S.A. de C.V. que cuentan con las mejores tecnologías a nivel mundial, siendo esta una de las principales razones de su alta competitividad en el mercado exterior. ⁽⁸⁾

TONELADAS	1992	1993	1994	1995	1996	1997
Producción	418,825	392,095	381,602	381,596	383,061	399,990
Importación	12,354	10,886	11,676	4,341	9,562	12,948
Exportación	244,259	181,036	134,209	207,026	160,654	143,233
Consumo Aparente (C.A.)	186,920	221,945	259,069	178,911	231,969	269,705
Incremento C.A., %	26.9	18.7	16.7	-30.9	29.7	16.3
Capacidad Instalada	464,000	464,000	400,000	400,000	400,000	400,000

Tabla 2.16. Producción y Capacidades de PVC en México. ⁽⁸⁾

USOS

La versatilidad del PVC es un indicador de la extensa aplicación, el PVC es un plástico resistente a la corrosión, fácil de procesar y de bajo costo, esto permite que las resinas de PVC sean usadas en artículos que vemos en casi todas partes de nuestra vida diaria. Los principales usos son:

Construcción

Tubería y conexiones para distribución de agua potable y drenaje. Perfilera para puertas y ventanas. Persianas, losetas y pisos y perfilera para construcción de casas y hospitales. Instalaciones eléctricas.

Envases y Embalaje

Garrafrones y botellas para agua purificada. Botellas para aceite comestible, vinagre y jugos de fruta, así como para envasar productos farmacéuticos, cosméticos, limpiadores y aditivos automotrices. Película para empaque de carne, frutas y vegetales.

• Automotriz

Páneles para puertas, tableros, asientos, molduras, cables eléctricos, perfiles para sello de ventanas, filtros para aire y aceite, selladores automotrices y arneses.

• Electricidad y Electrónica

Recubrimientos para cables eléctricos de uso doméstico, telefonía e industriales. Cajas de distribución, perfiles para instalaciones, enchufes, clavijas, gabinetes y teclados para computadora.

• Tapicería

Para muebles, bolsas, maletas, carteras, lonas, impermeables, tapiz para muros.

• Aplicaciones Médicas

Guantes quirúrgicos, tubos y bolsas para sueros, plasma y sangre para transfusiones y diálisis.

• Otros

Película para anuncios publicitarios, señalamientos viales, tarjetas de crédito, álbumes fotográficos, cortinas para baño, mantelería, película para forros de libros, plásticos para alfombra, tubería para riego, mangueras, película para invernadero, almacenamiento de agua, muñecas, pelotas, balones, artículos inflables, zapatos, suelas para tenis, botas para jardín e industriales, sandalias y muebles para casa habitación, oficina y jardín.

BIBLIOGRAFÍA Y HEMEROGRAFÍA

1. Kirk - Othmer (eds). Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 23 4th edition. John Wiley 1 Sons. New York, 1993.
2. Irvin I. Rubin. Handbook of Plastic Materials and Technology. John Wiley & Sons Inc. New York, 1990.
3. Macketta, John. Encyclopedia of Chemical Processing and Design. M. 2nd edition. Summary. M. Dekker. New York. 1993.
4. ANIQ. Conoce el Mundo del PVC. Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ). México, Febrero 1998.
5. Ullmann's. Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol A21, 5th edition. New York, 1992.
6. Nass, L.I. C.S. Heiberger (eds). Encyclopedia of PVC. Vol. 1, 2nd ed. Marcel Dekker. New York, 1986.
7. Shwartz, Seymour and Goodman, Sidney H. Plastics Materials and Processes. Van Nostrand Reinhold Company Inc. 1982.
8. ANIQ. Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana 1998. Asociación Nacional de la Industria Química, A.C. México, 1998.
9. Mark. Bikales. Overberger. Menges (eds). Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Supplement Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A. 1989.
10. ASTM. "Standard Test Method for Dilute Solution Viscosity of Chloride Polymers", 1987 Annual Book of ASTM Standards Vol. 08.01, D 1234-79 (1984). ASTM. Philadelphia, 1987.
11. ASTM. "Standard Specification for Poly(Vinyl Chloride) Resins", 1987 Annual Book of ASTM Standards Vol. 08.02, D 1755-81. ASTM. Philadelphia, 1987.
12. ASTM. "Standard Specification for Vinyl Chloride Copolymer Resins", 1987 Annual Book of ASTM Standards Vol. 08.02, 2474-81. ASTM. Philadelphia, 1987.
13. ANIQ. El Medio Ambiente y las Resinas de PVC. Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ). Sección PVC. México, 1992.
14. Anguita, Ramon. La Incidencia Ecológica de los Plásticos. Hule Mexicano y Plasticos. Vol. 41 No. 469, Agosto de 1986.
15. IV Congreso Nacional de Polímeros. Memorias. Sociedad Polimérica de México, A.C. Septiembre 1988.
16. Seymour, Raymond B. Los Productores de PVC Continúan su Lucha. Hule Mexicano y Plasticos. Vol. 42 No. 482, p. 22-25. Septiembre 1986.
17. IMPI. Anuario Estadístico del Plástico, México y el Mundo. Instituto Mexicano del Plástico Industrial S.C. (IMPI). México 1997.
18. Leaversuch, Robert D. Reciclado de PVC: El PVC no Tiene Por qué ser Forraje para Vertederos. Hule Mexicano y Plasticos. Vol. 44 No. 531. p. 5-10. Octubre de 1990.

CAPÍTULO 3.

COMPUESTOS DE PVC FLEXIBLE O PLASTIFICADO

3.1	Compuestos de PVC	61
3.1.1	Resinas	61
3.1.2	Aditivos para Compuestos de PVC	62
3.2	Compuestos de PVC Rígidos. Aditivos y sus Funciones.	63
3.3	Compuestos de PVC Flexibles. Aditivos y sus Funciones	63
3.3.1	Plastificantes. Plastificación del PVC	64
3.3.1.1	Requisitos de los Plastificantes	66
3.3.1.2	Clasificación de los Plastificantes	67
3.3.2	Estabilizadores de Luz y Calor	70
3.3.2.1	Mecanismo de la descomposición del PVC	70
3.3.2.2	Generalidades sobre la Estabilización	71
3.3.2.3	Clasificación de los Estabilizadores	71
3.3.3	Cargas	74
3.3.3.1	Tipos de Cargas	74
3.3.3.2	Agentes de Acoplamiento	75
3.3.4	Lubricantes	75
3.3.5	Biocidas	76
3.3.6	Retardantes de Flama	76
3.3.6.1	Supresores de Humo	77
3.3.7	Colorantes para PVC	77
3.4.7.1	Pigmentos	77
3.4.7.2	Tintes	81
3.3.7.3	Propiedades de los Colorantes	81
3.3.7.4	Métodos de Pigmentación	82
3.3.8	Agentes de Soplado	83
3.3.8.1	Clasificación de los Agentes de Soplado	84
3.3.9	Aditivos Diversos	88
3.4	Propiedades del PVC como un Compuesto	89
3.5	Aplicaciones de los Compuestos de PVC	90
	Bibliografía y Hemerografía	91

COMPUESTOS DE PVC FLEXIBLE O PLASTIFICADO

3.1 COMPUESTOS DE PVC

El proceso de fabricación de artículos de PVC inicia con la elaboración del Monómero de Cloruro de Vinilo, el cual es polimerizado para producir la resina de PVC. La resina de PVC directamente obtenida de cualquier proceso de polimerización, sin importar sus características de peso molecular y composición es inútil para cualquier proceso de transformación, por ello, debe acompañarse de una serie de aditivos antes de ser procesada. Los aditivos no solamente se usan para facilitar el procesamiento del polímero sino que también para impartir características particulares de funcionamiento en el artículo final. La mezcla de resina de PVC y aditivos que será procesada en el artículo final se denomina **Compuesto de PVC.**⁽¹⁾ La usencia o la adición de un líquido plastificante, genera la clasificación para compuestos de PVC:

1. Compuestos de PVC Rígidos (Sin Plastificante)

El policloruro de vinilo rígido es el resultado de la formulación de la resina obtenida por el proceso de masa o suspensión con diversos aditivos como modificadores de impacto para disminuir su fragilidad natural, cargas para incrementar sus propiedades mecánicas, además de estabilizadores y pigmentos. No contiene líquidos plastificantes que modifiquen la flexibilidad del material, dando como resultado un producto de PVC rígido que sufre ligeras deformación ante cargas o impactos externos y si la carga o el impacto es excesivo se puede producir la ruptura. Los artículos fabricados pueden ser transparentes, translúcidos y opacos dependiendo de la formulación.

2. Compuestos de PVC flexibles (Con Plastificante)

Los compuestos de PVC flexibles contienen cantidades de plastificante de 25 - 80 pcr (partes por cien partes de resina). Los compuestos que contienen plastificante menor de 25 pcr (partes por cien partes de resina de PVC) se consideran **Semirígidos.**⁽¹⁾

El compuesto de PVC flexible se obtiene mezclando la resina de PVC con plastificante que consisten en cierto tipo de aceites que confieren flexibilidad al producto, al igual que otros aditivos que se eligen dependiendo de la aplicación final. Los artículos resultantes pueden ser transparentes, translúcidos y opacos.

3.1.1 RESINAS

Las dos tecnologías, rígida y flexibe, usan resinas de PVC y los compuestos dependen de la forma física y tipo de resina. Una amplia variedad de resinas de PVC estan disponibles en el mercado. La elección debe hacerse para conocer la combinación de métodos de proceso y usos finales. Cada tecnología, rígida y flexible, usa aditivos que pueden ser diferentes o se pueden usar para un propósito diferente.

Los requerimientos y procedimientos del compuesto varía para las resinas de PVC: dispersión, propósitos generales y solución. En compuestos flexibles se prefiere una resina de partícula con porosidad suficiente y uniforme para absorber rápidamente al plastificante. En compuestos rígidos, la porosidad no es tan importante debido a que a menor rango se obtiene mayor densidad aparente, se prefiere una partícula con alta densidad en masa para maximizar la producción.

Para seleccionar la resina, la variable más importante es el peso molecular, ya que de él dependen: la estabilidad, la cual se incrementa a medida que el peso molecular aumenta; las características del proceso, una resina de alto peso molecular se procesa a una temperatura más alta lo que hace al compuesto más propenso a la degradación térmica; las propiedades físicas del producto final (ej. mecánicas) .

La resina de PVC de peso molecular alto se utiliza en la producción de artículos flexibles, dado que es difícil de procesar sin la ayuda de plastificantes; sin éstos, la temperatura de procesamiento requerida degradaría al polímero. Para compuestos de PVC rígido generalmente se usan resinas de peso molecular bajo.

El peso molecular de las resinas se caracteriza por el Valor K, que es una forma práctica de presentar su viscosidad inherente. Comercialmente los valores K varían de 43 a 48 unidades. El valor K es mayor conforme aumenta la viscosidad. Sus propiedades físicas cambian de acuerdo a su peso molecular o viscosidad inherente. (2)

Factor	Látex de Vinilo	Resina de Dispersión	Resina de Propósitos Generales
% de la producción total de PVC	1	9	80
Modo de Producción	Polimerización en emulsión	Polimerización en emulsión o sus modificaciones	Polimerización en masa (9%) y suspensión (79%)
Tamaño de Partícula	0.05 - 1 um	0.05 - 1um	50 - 200 um
Forma de venta	Dispersión coloidal en agua	Polvo seco (con aglomerados de partículas primarias)	Polvo
Forma de uso	Dispersión coloidal en agua	Plastisol u Organosol	Polvo o Compuestos profundidos ("pellets" de 6-mm)
Usos	Modificación de las propiedades de otros materiales principalmente por procedimientos de recubrimiento	Modificación de propiedades de otros materiales por recubrimiento; se usa para productos 100% de vinilo por técnicas de recubrimiento y moldeo.	Para productos 100% de vinilo por extrusión, moldeo por inyección, compresión, películas calandras y sopladas, etc.
Consideraciones de composición	Ingredientes en forma coloidal; la estabilidad coloidal del látex no debe destruirse; importantes las propiedades coloidales del compuesto	La viscosidad del plastisol de debe adaptar para la aplicación; características de fusión y gelación del plastisol u organosol altamente importantes	Estabilidad de calor del compuesto; Fusión del compuesto a temperatura suficientemente alta para obtener propiedades óptimas.

Tabla 3.1. Fabricación de Compuestos Plásticos de PVC. (3)

3.1.2 ADITIVOS PARA COMPUESTOS DE PVC

Cuando se formula un compuesto de PVC, es indispensable la integración de aditivos adecuados que ayuden a mejorar su procesamiento, presentación y aumentar su resistencia en medios externos. Cada tecnología, rígida y flexible usa aditivos que pueden ser diferentes o se pueden usar para un propósito diferente.

Los aditivos son materiales inorgánicos y orgánicos que se incorporan a los plásticos antes y durante su transformación con el fin de modificar sus propiedades, mejorar la presentación, aumentar la resistencia a medios externos y facilitar su procesamiento.

Clasificación de los Aditivos para PVC.

Los aditivos se clasifican de acuerdo a la propiedad o característica de procesamiento que desarrollan o modifiquen en:

1. Aditivos de Proceso.

Facilitan el procesamiento de los plásticos, evitan la adhesión de éstos a las partes metálicas de las máquinas y la degradación química, entre otras funciones.

2. Aditivos Funcionales.

Sirven para modificar las propiedades de los plásticos y para protegerlos de factores externos, como la luz solar, fuego y microorganismos.

Para seleccionar el tipo y cantidad de aditivo adecuado, es necesario determinar las características y propiedades del plástico que requieren el procesador y el usuario final, ya que cada polímero tiene su propio comportamiento. Un aditivo debe cumplir con los siguientes requisitos:

- Facilidad de dispersión en el plástico.
- Mejorar propiedades al producto
- Facilitar el procesamiento
- No desarrollar efectos secundarios (como alterar al producto en su apariencia)
- No ser tóxico.
- Estar debidamente apegado a las regulaciones de la Secretaría de Salud de México, FDA de U.S.A, etc. cuando estos se emplean en la manufactura de productos que estén en contacto con alimentos.

Los aditivos se comercializan en diferentes presentaciones tales como: líquidos, polvos, pastas y "masterbatch". "Masterbatch" se define como un compuesto de plástico, el cual contiene una alta concentración de uno o más aditivos. Se utilizan en cantidades específicas con el plástico base, con el fin de obtener la concentración final requerida. La cantidad de aditivos se especifica en función de partes por cien partes de resina (ppr) para facilitar el manejo de las cantidades.

3.2 COMPUESTOS DE PVC RÍGIDOS. ADITIVOS Y SUS FUNCIONES

Los aditivos que se usan en los compuestos de PVC rígido se muestran en la siguiente tabla:

Tipo de Aditivo	Función
Estabilizador	Inhibe degradación
Ayuda de proceso	Mejora resistencia a la fusión por calor, elongación por calor, brillo y fusión.
Modificador de Impacto	Mejora impacto
Lubricante	Mejora propiedades de flujo y procesamiento
Carga	Reduce costo
Agente hinchante	Provee una estructura celular
Colorante	Imparte color
Absorbedor UV	Proteje contra la luz UV
Agentes Anti-bloqueo y de deslizamiento	Reduce fricción
Refuerzo	Incrementa la resistencia

Tabla 3.2. Aditivos Usados en Compuestos de PVC Rígidos.⁽⁴⁾

3.3 COMPUESTOS DE PVC FLEXIBLES. ADITIVOS Y SUS FUNCIONES

Al igual que los compuestos rígidos, los compuestos flexibles requieren aditivos para proporcionar estabilidad al calor, procesamiento uniforme, cumplir con las normas FDA, color y economía.

La caracterización de los productos de vinilo flexible se determina por sus aditivos, los cuales al dispersarse en la matriz del polímero de PVC, no alteran su estructura molecular pero si afectarán el procesamiento y propiedades del polímero. **El Plastificante**, más que ningún otro de los aditivos del PVC es el que determina las propiedades finales de los productos vinílicos.⁽⁴⁾

En la tabla 3.3 se presentan los aditivos de compuestos flexibles, aunque no todos los aditivos mostrados se usan en cada formulación. Su selección y cantidad se determina por el proceso y uso final.

Tipo de Aditivo	Función
Plastificantes	Imparte flexibilidad; Apoyo al procesamiento
Estabilizadores • Absorvedores UV	Inhíbe degradación Protector contra la luz UV
Cargas	Reduce costos
Lubricantes	Mejora el flujo y las propiedades de procesamiento
Biocidas	Inhíbe biodeterioración
Retardante de flama	Retarda la flama
Colorantes	Imparten color
Agentes de soplado	Proveen una estructura celular
Absorvedores UV	Protector contra la luz UV
Aditivos Varios. • Ayudas de Proceso • Agentes Anti-bloqueo y de deslizamiento	Mejora Procesamiento Reduce fricción

Tabla 3.3. Aditivos Usados en Compuestos de PVC Flexibles.⁽⁴⁾

3.3.1 PLASTIFICANTES. PLASTIFICACIÓN DEL PVC

Los **plastificantes** son líquidos orgánicos en su mayoría ésteres líquidos de elevada temperatura de ebullición que disuelven o impregnan a la resina de PVC. Reducen el valor de la temperatura de transición vítrea (Tg) del PVC hasta que el material es elástico, obteniéndose un material flexible y homogéneo llamado PVC plastificado.

PLASTIFICACIÓN DEL PVC

Un polímero amorfo puro consiste de una masa enmarañada de cadenas de polímeros. La facilidad con la cual esta masa se puede deformar depende de la habilidad de las cadenas del polímero a desenmarañarse y desizarse una a otra. El **plastificante** disminuye la acumulación de las fuerzas intermoleculares a lo largo de la cadena del polímero, aumentando la flexibilidad y la elongación, aunque disminuye su dureza y resistencia a la tensión. El PVC que no contiene ningún plastificante, para su transformación es un plástico duro y quebradizo a la temperatura ambiente. Sin embargo, frecuentemente se necesita un material de PVC que sea flexible a 20 °C o menos. Esta exigencia se puede alcanzar mediante plastificación: ⁽⁵⁾

1. Plastificación Interna.

La plastificación interna se consume por la adición de otro componente polimerizable (un comonomero) durante la etapa de polimerización del cloruro de vinilo monómero para la manufactura de la resina de PVC o injertando una cadena en la cadena principal de la resina.

2. Plastificación Externa.

La plastificación externa se refiere a la adición a la resina de PVC de un plastificante generalmente líquido de peso molecular en el rango de 300 a 500. Los plastificantes externos mantienen su identidad molecular y son enlazados a la resina por fuerzas de valencia secundaria tal como enlaces de hidrógeno y fuerzas de van der Waals. Así, el termoplasto pierde su fragilidad, se vuelve blando y flexible.

Forma de Actuar del Plastificante.

Las moléculas de plastificante se acumulan entre las macromoléculas de PVC, debido a lo cual, la distancia entre las mismas aumenta y también su movilidad. En la práctica esto tiene lugar a temperaturas elevadas, ya que entonces las uniones intermoleculares de las moléculas de PVC quedan agrandadas y el plastificante puede penetrar mejor. El proceso se denomina **gelificar** o **plastificar**.

Compatibilidad.

El plastificante debe poseer una tendencia de disolución para el PVC. Si este no es el caso, o lo es solamente en pequeña proporción, éste se desprende de nuevo por exudación más pronto o más tarde. La compatibilidad depende de la relación entre los grupos polares a los apolares en el plastificante. Si predominan los grupos apolares, queda fuertemente reducida la compatibilidad. Por lo tanto, para la compatibilidad de un plastificante es determinante su polaridad, para el efecto plastificante su apolaridad

Acción Plastificante.

El efecto de los plastificantes es debido a que sus moléculas se introducen entre las cadenas macromoleculares del polímero y las solvatan total o parcialmente, facilitando su movimiento relativo respecto a las contiguas. Un plastificante que se agrega al PVC duro, disminuye las fuerzas intermoleculares entre las macromoléculas del PVC de forma que el estado en el cual el movimiento se detiene, se desplaza en dirección de zonas de temperaturas menores. Este desplazamiento constituye una medida para el efecto "reblandeciente" de un plastificante y para un mismo plastificante aumenta con una cantidad creciente de éste.

MÉTODOS DE PLASTIFICACIÓN DEL PVC

El PVC por la naturaleza rígida de su estructura molecular responde mejor a la plastificación que otros polímeros amorfos tales como poliestireno, polivinil acetato y acrílicos. Como consecuencia de la buena respuesta del PVC a la plastificación, la aplicación en PVC representa el uso final dominante de los plastificantes. La respuesta de PVC es única en su aceptación de cantidades grandes de plastificantes con cambios graduales en propiedades físicas desde un sólido rígido a un gel suave o líquido viscoso. El nivel y tipo de plastificante tienen una profunda influencia sobre el desarrollo final del sistema plastificado. Los plastificantes se incorporan en las resinas de PVC de las siguientes maneras principales:⁽⁶⁾

1. Resinas de Propósitos Generales

Las resinas homopolímero de propósitos generales para uso en aplicaciones flexibles deben tener buena incorporación de plastificante en una operación de mezclado en seco, "dry - blending", y deben estar libres de partículas no porosas las cuales tienden a causar imperfecciones u "ojos de pescado" en la película final.

Método de Mezclado en Caliente.

El método de mezclado en caliente consiste en mezclar el plastificante y la resina en polvo con los aditivos requeridos en un molino de dos rodillo a temperaturas de 150 - 175°C aproximadamente o en un mezclador por lote interno con dos aspas de forma sigma que giran en una cámara caliente o en un mezclador continuo.

La mezcla resina/plastificante avanza rápidamente a un estado final solvatado por el gasto rápido de energía de calentamiento y mezclado vigoroso. La mezcla resina/plastificante en un estado solvatado incompleto llamado "dry blend", donde el plastificante que se adsorbe en la superficie de la partícula de resina se puede aislar para permitir versatilidad en el procesamiento.

Mezclado en seco. "Dry blending"

La técnica de mezclado en seco generalmente se usa en composición en caliente. Los plastificantes en cantidades moderadas se absorben totalmente en ciertos grados de resinas después de pocos minutos de agitación a temperaturas de 50 - 80°C para producir polvos que fluyen libremente o mezcla en polvo el cual apenas se distingue en apariencia exterior de la resina original. El mezclado y manejo de tales sistemas es más fácil de operar que con mezclas pegajosas y semifluidas.

2. Resinas de Dispersión

La tecnología de la resina de dispersión se basa en la conversión de un PVC que se mezcla con plastificante para formar una dispersión coloidal, a un material sólido. Estas dispersiones se conocen como plastisoles. Las resinas de PVC llamadas resinas de pasta se formulan de manera que el plastificante moje a las partículas de la resina a la temperatura ambiente pero con penetración y solvatación lenta del plastificante.

En la técnica del plastisol la mezcla resina/plastificante se lleva a un estado completamente solvatado por calentamiento, igual que en el método de mezclado en caliente, el aislamiento de un estado solvatado incompleto llamado gel permite versatilidad en el procesamiento.

3 Látex

Los látex de PVC son suspensiones coloidales de partículas submicrométricas en agua, estabilizadas por un sistema surfactante. Generalmente se preparan por polimerización en emulsión. Las partículas del polímero en las micelas de moléculas surfactantes son lo suficientemente pequeñas de modo que el movimiento las mantiene en suspensión.

Generalmente las partículas del polímero se plastifican a temperatura ambiente mezclándolas con un plastificante por lo general preemulsificado en el látex y permitiendo a la mezcla reposar 48 horas para que el plastificante se difunda en las partículas de la resina. Para las resinas tipo PVC la facilidad sorprendente de plastificación se considera como resultado del tamaño de partícula muy pequeño, el cual proporciona una área de superficie muy grande.

4. Resina de Solución

En el método de solvente la energía libre del sistema resina-solvente y el pequeño tamaño molecular del solvente (ciclohexanona, tetrahidrofurano o mezclas de cetonas e hidrocarburos) permiten un mezclado íntimo de plastificante y resina sin calentamiento. El procesamiento de la solución y la subsecuente eliminación del solvente produce el sistema completamente plastificado.

3.3.1.1 REQUISITOS DE LOS PLASTIFICANTES

Los plastificantes se agregan para mejorar el flujo, la procesabilidad y flexibilidad del producto. La práctica exige que un plastificante reúna en sí la mayor cantidad posible de las siguientes propiedades:

1. Buena compatibilidad con la resina de PVC

El plastificante debe ser compatible con la resina de PVC para formar una mezcla homogénea y que no exude. La exudación puede producirse directamente después del enfriamiento de la masa de PVC blando o solamente mucho más tarde, después de almacenaje y se pone de manifiesto por medio de una película grasosa sobre la superficie.

Los fenómenos de exudación o migración son favorecidos a una concentración de plastificante dada, por la exposición a la luz, la aportación de calor o el esfuerzo de presión. También, como el tamaño molecular de un tipo de plastificante dado aumenta, la compatibilidad con alguna resina dada disminuye.

2. Alto efecto plastificante

El plastificante que muestra el mejor efecto plastificante es del que se necesitan dosis menores para poder obtener una dureza "Shore" prevista; este caso se daría con un plastificante con la máxima apolaridad, la mínima viscosidad y una estructura predominantemente alifática.

3. Estabilidad térmica suficiente

Aunque no siempre se incorpora el plastificante en el PVC a temperaturas entre los 150° y los 190° C, la masa de PVC blando se continúa trabajando a estas temperaturas hasta fabricar el artículo de PVC. Por este motivo, es importante que un plastificante resista estas temperatura durante un período correspondiente, sin llegar a ser dañado por dichas temperaturas altas.

4. Ausencia de color y estabilidad a la luz

De ser posible, el plastificante debe mostrar un índice de color bajo, de lo contrario, con materiales de PVC blando transparente o de color claro, puede producir una alteración de tonalidad por el color propio del plastificante. Una radiación de luz intensa puede originar con un plastificante o su mezcla con PVC, una decoloración que depende, a su vez, también de la cantidad empleada.

5. Escasa volatilidad

Un plastificante debe mostrar una volatilidad lo más baja posible, debido a que una vez incorporados los mismos en el PVC las pérdidas por evaporación significan un gasto innecesario y por otro lado, la reducción del contenido de plastificante de una parte de PVC durante su utilización es todavía más desventajosa.

6. Resistencia al frío

Los plastificantes de baja viscosidad y escasa polaridad muestran un buen efecto plastificante y pueden emplearse en un amplio rango de temperatura, porque su viscosidad depende menos de la temperatura que los plastificantes fuertemente polares. Estos plastificantes especialmente resistentes al frío, se emplean en todos aquellos casos en los que de la pieza de PVC se exija una buena flexibilidad también con temperaturas por debajo de los 0°C.

7. Suficiente estabilidad a la saponificación

Los artículos de PVC blando entran en contacto frecuentemente con productos químicos en la práctica, por breve tiempo o constantemente. Estos pueden repercutir perjudicialmente sobre los plastificantes en el sentido de que los ésteres se desdoblan en sus componentes de partida -alcohol y ácido- que luego no son más compatibles con PVC y migran. Este proceso llamado saponificación es favorecido por la influencia de temperaturas elevadas y origina un endurecimiento del material de PVC blando originalmente flexible.

8. Resistencia a la extracción

Las piezas de PVC blando pueden entrar en contacto durante el empleo práctico, provisional o constantemente con productos químicos (tales como álcalis, ácidos, grasas, aceites, gasolinas, etc.) que saponifican al plastificante o lo extraen por disolución, de donde puede producirse un endurecimiento del material. Un plastificante es disuelto a una determinada temperatura tanto mejor cuanto más soluble sea en el disolvente y menor sea su compatibilidad.

9. Mínima absorción de agua

En la inmersión en agua o bajo los efectos de la misma, en el PVC blando pueden suponerse, en principio, dos procesos: (1) La mezcla muestra una cierta absorción de agua y (2) El plastificante es extraído por disolución. La absorción de agua en el PVC en suspensión es muy escasa y llega a un máximo de 10mg, mientras que el PVC en emulsión puede absorber hasta 50mg. Los plastificantes usualmente empleados son casi insolubles en agua, pero especialmente con una temperatura elevada puede ocurrir que el plastificante se encuentre parcialmente saponificado y los productos de saponificación solubles en agua son extraídos por disolución. La consecuencia es entonces una disminución de peso y un endurecimiento.

10. Resistencia a la emigración

Si el PVC plastificado entra en contacto continuo con otra sustancia orgánica, el plastificante puede pasar al material orgánico. Este proceso se designa Migración de Plastificante y es favorecido por elevadas temperaturas.

La migración de los plastificantes se produce también en los casos en que dos materiales de PVC plastificado de forma diferente, se encuentran entre sí en contacto íntimo. La transición de plastificante tiene lugar, con tendencia a una compensación de la concentración, siempre en dirección de menores concentraciones de plastificante.

11. De combustión difícil

El PVC duro puro es ya por naturaleza, difícilmente inflamable, pero esta propiedad queda afectada por la adición de plastificante. En la práctica, a los artículos de PVC blando se impone la exigencia de ser difícilmente inflamables; por lo cual de un plastificante se exige que tenga difícil combustibilidad (buen "poder ignífugo").

12. Buen comportamiento eléctrico

El PVC que no se ha reblandecido, posee siempre una conductividad menor que el PVC blando. A pesar de todo, no puede renunciarse al empleo del PVC blando; por este motivo, el plastificante que se escoga debe dar el comportamiento aislante eléctrico más favorable en combinación con el PVC, para el fin de aplicación previsto.

13. Inocuidad fisiológica (No Tóxico)

Si del PVC blando se fabrican artículos que están en contacto directo y prolongado con la piel humana; así como objetos de consumo para productos alimenticios, hay que prestar necesariamente atención al empleo de plastificantes que sean fisiológicamente inocuos. Grado FDA.

3.3.1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS PLASTIFICANTES

Los plastificantes externos se pueden clasificar en varias formas, pero la clasificación puede cambiar para un producto dependiendo del sistema de resina bajo consideración:

DE ACUERDO A SU COMPATIBILIDAD Y PODER DE SOLVATACIÓN CON LA RESINA

La selección de un plastificante para una formulación depende de su eficacia y compatibilidad. El índice de eficacia es la cantidad de plastificante necesaria para reducir la temperatura de fragilización o la dureza de una formulación de PVC en un número determinado de grados. Un plastificante se considera eficaz si logra los resultados esperados con una cantidad mínima. La compatibilidad está en función de la capacidad de formar una mezcla homogénea entre la resina y el plastificante.⁽¹⁾

1. PLASTIFICANTES PRIMARIOS.

Plastificantes que exhiben un alto grado de compatibilidad con el PVC a concentraciones altas como 150pcr y aún en el envejecimiento, solvatan adecuadamente al PVC. Se pueden usar sólo o en combinación. Los plastificantes primarios se dividen en:

a) Plastificantes de Propósito General

Químicamente los plastificantes de propósito general o uso general comúnmente son ésteres ftalatos de alcoholes conteniendo de 8 a 10 carbonos de longitud, derivados de ácido ftálico.

Ftalatos

Es el grupo de plastificantes más versátil y de mayor uso; imparten buena compatibilidad, excelente comportamiento de procesamiento, flexibilidad a temperatura baja, volatilidad baja, estabilidad al calor y a la luz y están disponibles a costo relativamente bajo. El DOP es el plastificante "commodity"; abarca la mayoría del mercado de plastificantes debido a su bajo costo, buena compatibilidad, baja volatilidad y buenas características de procesamiento. El Butil bencil ftalato (BBP) imparte fusión rápida y fácil procesamiento.

b) Plastificantes de Especialidad.

Los plastificantes de especialidad proporcionan un desempeño específico requerido que no es posible alcanzar con los dialquifthalatos.

Trimellitatos.

Se desarrollarán para impartir volatilidad extremadamente baja al mismo tiempo que mantienen un buen balance de propiedades similares a los ftalatos. Su baja volatilidad, buena resistencia a la oxidación y baja polaridad los hace especialmente útiles para aislamiento de cable eléctrico.

Éster	Abreviatura
Ftalatos	
Dioctil ftalato. (Di 1- 2 etilhexil ftalato)	DOP (DEHP)
Diisodecil ftalato)(Di - isodecil ftalato)	DIDP
Difisobutil ftalato	DIBP
Dibutil ftalato (Ftalato de dibutilo)	DBP
Difisocil ftalato (Ftalato de diisooctilo)	DIOP
Dialquil ftalato	DAP
Dinonil ftalato	DNP
Difisononil ftalato	DINP
Diundecil ftalato	DUP
Trimellitatos	
Tris(2-etilhexilol)	TOTM
trisooctilo	TIOTM
Fosfatos	
Tricresil fosfato (o Tritoil fosfato)	TCP (TTP)

Tabla 3.4. Plastificantes de PVC Primarios. ^(1,6)

Plastificantes epoxi.

Los plastificantes epoxi se usan ampliamente por sus efectos beneficios en estabilidad a la luz y el calor en una composición de vinilo. Consisten de aceites vegetales epoxidados tales como soya o aceites de linaza o ésteres epoxidados de ácidos grasos. Los aceites epoxidados se consideran no tóxicos y se caracterizan por su baja volatilidad y permanencia. También actúan como estabilizadores adjuntos mostrando un efecto sinérgico con la mayoría de los estabilizadores metálicos, especialmente los que contienen cadmio o zinc.

2. PLASTIFICANTES SECUNDARIOS

En el campo de los vinilos, los plastificantes secundarios se definen como materiales que presentan compatibilidad limitada y poca solubilidad con la resina de PVC, no se usan como plastificantes únicos en una formulación, por lo que generalmente se usan en combinación con un plastificante primario. En general se usan para impartir alguna propiedad especial (requerimientos de desarrollo de uso final) al compuesto o para reducir costos. Además de la compatibilidad limitada, los plastificantes secundarios imparten otras características indeseables tales como pobre estabilidad a la luz y al calor y alta volatilidad

Fosfatos

Los fosfatos (ésteres de ácido fosfórico) son eficientes para aplicaciones de PVC que requieren resistencia a la flama. En general, se usan TAP (Triaril fosfato) y AAP (alquil diaril fosfato). Debido a su alto contenido de cloro, el PVC arde con dificultad y los plastificantes contribuyen a que arda por el incremento del valor combustible del sistema; comparados con otros plastificantes, el TAP y AAP inhiben que se incendie el PVC plastificado. Los fosfatos se pueden mezclar con otros tipos de plastificantes para obtener un balance aceptable de resistencia a la flama y propiedades físicas.

3. PLASTIFICANTES EXTENDERES o DILUYENTES

Son plastificantes no compatibles con el PVC pero si miscibles con el PVC plastificado. Este tipo de plastificantes se utiliza para reducir el volumen de plastificantes primarios empleados en una formulación de PVC, a fin de reducir costos (son de menor precio que los plastificantes primarios o secundarios) e impartir ciertas propiedades a los compuestos. (6)

Parafinas cloradas.

Las parafinas cloradas confieren retardancia a la flama y reducen el envejecimiento. Los productos que se encuentran en el mercado difieren por su contenido de cloro y, con ello, por su compatibilidad con el PVC, el cual, con un mayor contenido en cloro se mejora, pero también aumenta la viscosidad. Los ésteres de ácidos grasos y fracciones de benceno alquilado y petróleo son ejemplos de este tipo de plastificantes.

EN BASE A LA ESTRUCTURA QUÍMICA

1. ÉSTERES ORGÁNICOS DE ACUERDO A SU PESO MOLECULAR

a) Plastificantes Monoméricos

Los plastificantes monoméricos son ésteres obtenidos a partir de alcoholes monohidroxílicos, combinados con ácidos o anhídridos (adípico, cítrico, ftálico, etc.); la molécula puede ser mono, di o triéster y con pesos moleculares menores de 500. Principalmente se usan por su buen desarrollo y excelente flexibilidad a bajas temperaturas.

b) Plastificantes Poliméricos

Los plastificantes poliméricos son poliésteres producto de la reacción de un ácido dibásico (tales como: adípico, sebásico o azeláico) y alcoholes divalentes (glicol). Los pesos moleculares van de 500 a más de 2,000. Tienen un alto grado de compatibilidad con el PVC y ofrecen buenas características de volatilidad y resistencia a la migración y solvente para PVC plastificado. Producen compuestos con excelente resistencia a temperaturas altas pero con propiedades relativamente pobres a temperaturas bajas. (6,7)

Nombre del Plastificante	Abreviatura
Monoméricos	
Dialquil adipato	DAA
Dialquil sebacato	DAS
Diisooctil adipato	DIOA
Diisooctil sebacato	DIOS
Poliméricos	
Polipropilen adipato	PPA
Polipropilen adipato	PPL
Polipropilen sebacato	PPS

Tabla 3. 5. Plastificantes Monoméricos y Poliméricos. (6)

2. HIDROCARBUROS

Generalmente son aceites de polaridad baja o ceras que se usan a bajas concentraciones como extenderes o en elastómeros como aceites de procesamiento. La parafina clorada es un ejemplo de un tipo de hidrocarburo que se usa como extender en composiciones de PVC.

3. COMPUESTOS RESINOSOS.

Los compuestos resinosos típicamente son sustancias poliméricas sólidas tales como los copolímeros acetato de vinilo etileno, polietileno clorado y terpolímero de monóxido de carbono acetato viniloetileno. Funcionan como plastificantes ineficientes para PVC y tienen dificultad en procesamiento pero ofrecen un grado de permanencia que no se obtiene por otros medios.

3.3.2 ESTABILIZADORES DE LUZ Y CALOR

3.3.2.1 MECANISMO DE LA DESCOMPOSICIÓN DEL PVC

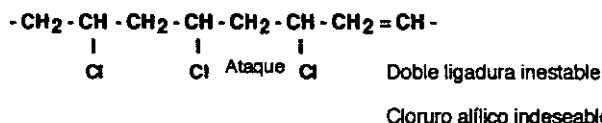
El proceso decisivo de descomposición del PVC al exponerse el polímero al calor o a la luz, radica en el desdoblamiento térmico del ácido clorhídrico y sus reacciones secundarias las que -favorecidas por los procesos secundarios foto oxidativos y termoinducidos - originan las peligrosas decoloraciones, en perjuicio de sus propiedades mecánicas y, en la fase adelantada, provocan una reticulación.

Efecto del calor en el PVC.

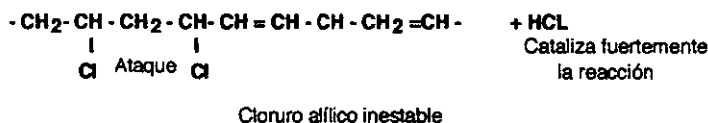
La causa del desdoblamiento del ácido clorhídrico, que empieza por encima de los 100°C y que a temperaturas de transformación cercanas a los 170°C tiene lugar a una notable velocidad, son las agrupaciones lábiles de C - Cl, como consecuencia de irregularidades estructurales de la molécula de PVC que generan una alta inestabilidad que se propaga rápidamente.

Una vez que se produce el comienzo de la reacción en dichos centros, si la reacción no se detiene, ésta progresa de una unidad estructural a otra debido a que cada enlace doble que se origina aumenta la movilidad del átomo de cloro permanente-a por la "activación alílica" y origina un nuevo desdoblamiento de HCL. Los átomos son los responsables directos de la inestabilidad del PVC; ya que estos se extraen con facilidad al exponer al polímero al calor o a la luz, y si la reacción no se detiene, el polímero continúa degradándose. Éste proceso que se sigue a lo largo de las macromoléculas puede originar la formación de cadenas conjugadas de polieno. La secuencia de degradación por calor, se muestra en las siguientes reacciones:⁽⁷⁾

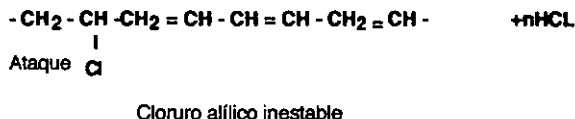
1ª Etapa



2ª Etapa



N-ésima Etapa



Consecuencias de la descomposición del PVC

Bajo calores de procesamiento, como consecuencia de la descomposición del PVC se presenta el fenómeno de decoloración del material degradado, pasando por el amarillo y el marrón y finalmente el negro que son más intensos cuanto más largo es el sistema de conjugación, así como también la pérdida de propiedades mecánicas.

3.3.2.2 GENERALIDADES SOBRE LA ESTABILIZACIÓN.

Bajo los efectos del calor o la luz, el cloruro de vinilo sin modificar degrada, dando como resultado la pérdida de propiedades físicas, decoloración y evolución de cloruro de hidrógeno. Para minimizar o eliminar estos efectos, el procedimiento de estabilización de mayor uso sigue siendo la mezcla de estabilizadores durante composición. Los **estabilizadores** son productos químicos, generalmente sales organominerales que impiden la degradación del PVC.^(1,7,8)

En términos simples no teóricos, la función principal de un estabilizador es la de absorber las moléculas de cloruro de hidrógeno que se desprenden durante calentamiento, y así, proteger al vinilo de la decoloración indeseable causada por el calor necesario para procesar el artículo y minimizar los efectos del calor y del medio ambiente (UV y oxidación) durante la vida útil del producto. A esta protección inicial se le conoce como **Estabilización Primaria o de Procesamiento**. El proceso de estabilización consiste de tres etapas:

1. Estabilidad de Periodo Corto ("Color Tempranero")

Esta etapa es la que mejor describe el menor cambio posible de color permitido para producir un producto terminado satisfactorio. Las combinaciones particulares de materiales estabilizantes pueden prolongar la cantidad de tiempo de procesamiento, el punto final será cuando aparezca una coloración no deseada.

2. Estabilidad Intermedia.

La estabilidad intermedia es la etapa de transición entre un producto y el material que ya no se puede recuperar (regenerar). Con frecuencia los productos ligeramente coloreados se pueden convertir exitosamente a artículos de color oscuro.

3. Estabilidad de Periodo Largo

Es el punto en el cual la degradación del compuesto ya no es regenerable o empieza a poner en peligro al equipo de procesamiento. No siempre se asocia con un color negro pero puede ocurrir cuando se calientan compuestos blancos seriamente eslabonados.

La **Estabilización Secundaria** se refiere al procesamiento y atributos de aplicación requeridos por el producto. Las características requeridas se pueden introducir en el PVC por la selección adecuada de las porciones no-metal del estabilizador: aniones orgánicos, solventes, antioxidantes etc.

3.3.2.3 CLASIFICACIÓN DE LOS ESTABILIZADORES

La elección de los estabilizadores que deben formar parte de las formulaciones de PVC depende de los procesos de fabricación y las características deseadas del producto. La elección debe ir más allá de solamente proteger al PVC de la degradación térmica; además del efecto estabilizador de un compuesto, también son importantes otros factores tales como: la compatibilidad con los polímeros (su ausencia origina una separación de las fases con "exudación"), volatilidad y posibilidad de extracción, daño del color del polímero, olor, toxicidad, menoscabo del proceso de aplicación, daño de las propiedades utilitarias y rentabilidad. Por lo anterior, a un estabilizador ideal de PVC se le deben imponer como exigencias fundamentales lo siguiente: impedir el desdoblamiento de HCL, así como enlace del ácido clorhídrico desdoblado para evitar los procesos autocatalíticos; la reacción con enlaces dobles para la ruptura de las estructuras de polieno cromóforas; inhibición de los procesos de degradación oxidativos o de radicales y absorción UV.⁽³⁾ Dependiendo del tipo de acción que los estabilizadores efectúen sobre el PVC se pueden clasificar en:

1. ESTABILIZADORES PRIMARIOS

Los estabilizadores primarios cumplen con la función de neutralizar el ácido clorhídrico formado para evitar que catalice la reacción de degradación. Además, sustituye al cloro expulsado para estabilizar a la molécula y evitar que pierda propiedades.

a) Compuestos de Plomo (Sales Básicas de Plomo)

Los estabilizadores de plomo son tóxicos e inconvenientes para aplicaciones transparentes, ya que estos en contacto con azufre proveniente de pigmentos o de la atmósfera, reaccionan para formar el sulfuro de plomo de color oscuro, produciendo manchas negras en el producto. Generalmente se utilizan en aplicaciones opacas para recubrimiento de cable y alambre, por impartir buenas propiedades de aislamiento eléctrico y estabilidad al calor. Entre estos están: Carbonato básico de plomo, sulfato tribásico de plomo, fosfito dibásico de plomo y estearato de plomo.

b) Mezclas de Sales de Metal (Derivados Metálicos de Ácidos Orgánicos e Inorgánicos y Fenoles)

Son los estabilizadores de uso más común en aplicaciones para PVC plastificado, proporcionándole estabilidad al desplazar el cloro, neutralizar al ácido clorhídrico y forman cloritos estables. Estos estabilizadores, conocidos en el mercado como **Jabones Metálicos**, son a base de mezclas sinérgicas de varios componentes.⁽⁷⁾ (Producen sinergismo, es decir, propiedades superiores a la suma de las de cada material si se usarán separadamente). La estabilización sinérgica ocurre cuando las sales de metales pesados y metales de tierras alcalinas o alcali, combinados con ácidos grasos de cadena larga se usan con estabilizadores secundarios. Entre los jabones metálicos destacan las combinaciones de sales de:

Jabones de Bario - Cadmio

Generalmente los jabones de bario - cadmio consisten de mezclas o sales coprecipitadas de bario y cadmio con un ácido graso tales como: ácido laurico, mirístico o esteárico. Muchos de los materiales disponibles contienen antioxidantes y otros aditivos para impartir estabilidad. Los jabones generalmente se usan de manera conjunta con estabilizadores fosfito. Los sistemas de jabón imparten excelente estabilidad de término largo, buen control de color y moderada transparencia. Su principal desventaja es su tendencia al manchado moderado en la presencia de sulfuros (formación de sulfuro de cadmio amarillo) y su tendencia a acumularse sobre las paredes del equipo de procesamiento ("plate out").

Líquidos de Bario - Cadmio

Los líquidos de bario cadmio se pueden describir como los estabilizadores básicos de la industria del vinilo para la estabilización de materiales flexibles. Imparten excelente estabilidad al calor y la luz y se pueden usar para la producción de películas claras y opacas. Los líquidos son menos propensos que los jabones a "plate-out" y manchado por sulfuro y generalmente son menos costosos.^(1,7)

Bario - Cadmio - Zinc

Los líquidos o jabones de bario - cadmio frecuentemente se combinan con sales orgánicas de zinc. Dichas combinaciones de bario-cadmio-zinc imparten estabilidad efectiva especialmente para mezclas altamente cargadas y excelente estabilidad a los rayos ultravioleta. La presencia de zinc también puede impartir una protección casi completa contra manchado de sulfuro de cadmio. Su desventaja consiste en que es tóxico, imparte poca claridad y presenta adherencia, exudación y veteado.

Bario - Zinc y Calcio - Zinc

No es tóxico y no presenta manchado, pero tiene poca fuerza y pérdidas de claridad.

c) Compuestos Organometálicos de Estaño

Mercaptidos de Estaño

Los mercaptidos organo estaño representan a los estabilizadores de calor mas poderosos disponibles para el vinilo. Imparten excelente estabilidad de período largo, buen color inicial y claridad de película. Entre sus desventajas esta el olor que imparten al producto terminado, su pobre acción de estabilización a la luz y su tendencia al manchado cuando estan en contacto con algunas sales de plomo, antimonio o cadmio presentes en la planta de procesamiento o en productos de vinilo cercano. Otros compuestos organo - estaño son: tioglicolatos de estaño y metilo, butil y octil estaños.

Compuestos Organo - Estaño.

Son eficientes estabilizadores de calor para el PVC e imparten buen color inicial, estabilidad a período largo y excelente grado de claridad de producto. Son más caros que otros estabilizadores, inducen altas viscosidades durante procesamiento y el azufre puede impartir un olor desagradable al producto por lo que generalmente se usan en concentraciones pequeñas.

2. ESTABILIZADORES SECUNDARIOS.

Los estabilizadores secundarios tienen una función más limitada, ya que sólo sirven para neutralizar al ácido clorhídrico. Nunca se emplean solos, sino exclusivamente en mezclas de acción sinérgica como "coestabilizadores" con compuestos de metal. Los estabilizadores secundarios pueden reprimir ciertas propiedades perjudiciales de un estabilizador, de forma que la mezcla muestra un efecto estabilizador mejor a que si fuera una mera superposición aditiva del efecto aislado de los componentes.

a) Compuestos Epoxidados

Son compuestos derivados de aceites epoxidados de soja que actúan como plastificantes además de estabilizantes, no son tóxicos y tienen buena permanencia. Se utilizan como estabilizadores para PVC, especialmente cuando se combinan con bario, cadmio o ciertos sistemas de estabilizadores organometálicos de estaño. Proporcionan estabilidad al calor y a la luz, así como flexibilidad a bajas temperaturas. No se pueden emplear en forma única, debido a que requieren estar combinados con estabilizadores primarios.

b) Formadores de Complejos o Quelatos. (Fosfitos)

En la mayoría de los casos son ésteres del ácido fosforoso (fosfitos orgánicos). Enmascaran las trazas de sales calcicas o clucicas de los ácidos grasos, frecuentemente en unión de combinaciones epóxi. Son importantes coestabilizadores que se utilizan principalmente en combinación con sistemas bario-cadmio, bario-zinc y calcio-zinc. Mejoran la estabilidad térmica en el PVC flexible .

3. ESTABILIZADORES PARA PROPÓSITOS ESPECIALES

ESTABILIZADORES DE LUZ ULTRAVIOLETA

Compuestos químicos que evitan la fotodegradación del PVC originada por la radiación UV de la luz solar. Las radiaciones atmosféricas contienen luz visible, ultravioleta (UV) e infrarrojos (IR). La de mayor energía se encuentra en el espectro UV entre 290 y 400 nm. Esta energía es suficiente para romper los enlaces primarios del polímero y, en presencia de oxígeno, la reacción de degradación tiene lugar de forma similar a la asociada con la radiación térmica. Los tipos de estabilizadores de luz ultravioleta son:

a) Absorbedores de Luz Ultravioleta.^(4,7)

Los absorbedores de luz UV estabilizan al polímero absorbiendo la radiación ultravioleta convirtiéndola en energía infrarroja de naturaleza menos perjudicial que se disipa como calor, y la eliminación del estado de excitación estabiliza al polímero por reacción con los radicales producidos en el proceso de degradación. Las clases más importantes de absorbedores son:

Clase I: son derivados de la 2 - hidroxibenzofenona, que se transforman en una estructura quinónica, capaz de transformar la energía alta a otra menor y menos peligrosa.

Clase II: son los hidroxifenilbenzotriazoles, que actúan mediante un mecanismo similar a la clase I.

Clase III: está formada por ésteres fenólicos de benzoina y ácidos salicílicos e isoftálicos, que en presencia de luz y mediante una reacción de "Fries" forman derivados 2 - hidroxibenzofenónicos.

Clase IV: son los derivados de ácido cinámico

Los desarrollos más recientes de estabilizadores UV son:

b) Los "Quenchers" o Desactivadores (Represores) de luz UV.

Los "Quenchers" son aditivos que inhiben el estado excitado de las moléculas debido a la absorción de luz UV; no se basan en la absorción UV sino en su capacidad de desactivar los estados excitados que adquieren los grupos cromofóricos antes de que conduzcan a la degradación de la cadena molecular. Absorben energía en la región UV y desactivan las moléculas foto-excitadas, por disposición del exceso de energía en forma de radiaciones infrarrojas. Los más comunes son los compuestos de Niquel.

c) Aminas Bloqueadoras "HALS" (del Inglés, Hindered Amines Light Stabilizers)

Son compuestos poliméricos a base de aminas con impedimento estérico; algunos de estos pueden servir como depresores del nivel de excitación o peróxidos destructores. Su función principal es recolectar los radicales libres y terminar la secuencia de degradación. Son totalmente diferentes a los absorbedores de UV y los desactivadores de Niquel. El mecanismo de reacción mediante el cual actúan aún no ha sido completamente explicado por ser de extrema complejidad; se cre que bajo condiciones foto-oxidativas los HALS se convierten en radicales nitrosilo que actúan como estabilizantes.

3.3.3 CARGAS

Las cargas son materiales inorgánicos u orgánicos en forma de polvo con densidades superiores al PVC, en su mayoría de naturaleza mineral y en menor medida de naturaleza orgánica; se emplean en la transformación del PVC como componentes de mezclas adicionales junto a otros aditivos. La finalidad fundamental que se persigue con la incorporación de cargas al polímero es: (7,9)

1. Abatir Costos

Aumentan el peso específico del producto, como el peso específico de las cargas (densidad 2.5 hasta 4.5 g/cm³) es mucho más elevado en comparación con el PVC (densidad 1.4 g/cm³), el peso específico de la mezcla aumenta también y al mismo tiempo su cantidad medida en unidades de volumen se reduce, así, disminuyen los gastos.

2. Aumentar la Producción.

Mejoran la procesabilidad de los plásticos mediante el control de las propiedades de flujo.

3. Mejorar la Calidad.

Con la adición de cargas se logran propiedades específicas de los productos acabados: aumento de los valores de las resistencias al impacto, a la flexión, a la tensión, etc. y convierten al plástico más resistente a la intemperie, a los rayos U.V. y a los productos químicos.

Transformación de las Cargas.

La selección de una carga requiere de la consideración del usuario, ya que dependiendo del tamaño de partícula, la absorción del plastificante cambia considerablemente las propiedades de los compuestos vinílicos en flexibilidad, pigmentación, trabajo interno y de degradación durante el mezclado. Una carga tiene que satisfacer numerosas exigencias:

- Inerte frente al PVC y las influencias externas
- Fácil incorporación en la mezcla
- No influir negativamente con los demás componentes de la fórmula.

3.3.3.1 TIPOS DE CARGAS⁽²⁾

1. CARGAS PARA REDUCCIÓN DE COSTOS

a) Inorgánicas

Carbonato de calcio (CaCO₃).

El carbonato de calcio se presenta en diferentes formas con tamaño de partícula promedio de 0.07 a más de 50 um y tratados algunos con ácido esteárico, plastificante epoxidado o algunos otros aditivos que se agregan para mejorar su proceso. Sus ventajas son disponibilidad, baja abrasión y color blanco.

Asbestos (Silicato de Magnesio).

Imparten estabilidad dimensional y resistencia al impacto

Arcilla calcinada.

Incrementa la resistencia eléctrica

Talco.

Se emplea en aplicaciones translucidas dado que su índice de refracción es más cerrado que el del PVC.

Minerales Varios.

El hidrato de alumina que es alto en dureza y resistente a la abrasión, contribuye como retardante de flama. Se usa para aplicaciones eléctricas y para superficies de vinilo resistentes al patinado

b) Orgánicas. Diversas cargas no minerales.

Entre estas cargas se incluye al vidrio, la lana, el almidón, naylon y rayon

2. CARGAS PARA PROCESAMIENTO ESPECÍFICO O PROPIEDADES DE USO FINAL

Sales de silicato metálico precipitado.

Los silicatos metálicos precipitados mejoran la resistencia eléctrica, resistencia a la exudación y pegajosidad.

Silica gel precipitada.

Mejora la resistencia eléctrica, la resistencia a la exudación y pegajosidad y reduce el lustre.

Silica pirógena o ahumada.

Disminuye el "plate out" y aumenta la dureza y la resistencia al rasguño.

Carbonato de calcio precipitado.

Se emplea para aumentar la resistencia al impacto

Oxido de antimonio.

Se emplea como retardante de flama

Oxido de hierro.

Se emplea para aumentar la sensibilidad magnética en aplicaciones para cintas de discos magnéticos.

3.3.3.2 AGENTES DE ACOPLAMIENTO

Pocas carga o agentes reforzantes son completamente funcionales en ausencia de agentes de acoplamiento. Los agentes de acoplamiento son compuestos organo/metálicos que actúan como puente molecular entre dos materiales incompatibles: un material hidrofílico y un polímero hidrofóbico. La mayor parte de los agentes de acoplamiento son bifuncionales. Uno de los grupos es atraído hacia la superficie de la carga (fase discontinua) y el otro hacia la resina (fase continua)

Los agentes de acoplamiento incrementan la adhesión de la carga que generalmente es inorgánica, con la matriz del polímero orgánico y produce aumento de resistencia eléctrica, resistencia al impacto y fuerza de tensión. Los agentes de acoplamiento ayudan a las cargas a incorporarse a nivel molecular, aumentan el porcentaje de carga total sin modificar las propiedades mecánicas del material, mejoran la dispersión de las partículas aglomeradas y aumentan las propiedades mecánicas y de procesamiento. Existen tres tipos de agentes de acoplado: (9,10)

1. Titanatos

Son los aditivos de mayor aplicación, mejoran el enlace interfacial entre la resina y las cargas. Reducen la viscosidad de las resinas con cargas para un procesamiento más fácil y permiten utilizar un mayor contenido de carga.

2. Zirconatos

Se utilizan como agentes humectantes hidrofóbicos para humedecer y dispersar las cargas en las resinas

3. Silanos

Aditivos utilizados como posibles agentes de entrecruzamiento.

3.3.4 LUBRICANTES

Los lubricantes son compuestos químicos que forman parte esencial de las formulaciones de PVC, por los beneficios a que contribuyen durante el proceso de transformación, para asegurar que éstos no se adhieran al equipo de proceso.

De los lubricantes depende: la velocidad de fusión, la cual esta en función de la temperatura, presión y fuerza de corte, la viscosidad de fusión, la cual depende de la fuerza cohesiva entre las moléculas de la resina y la adhesión entre el polímero y las partes metálicas calientes. La propiedad más importante de los lubricantes es el efecto de estabilidad. De acuerdo a la compatibilidad que presentan con la resina de PVC y su funcionalidad los lubricantes se clasifican en tres grupos:

1. Lubricantes internos.

Los lubricantes internos son altamente compatibles de modo que se solubilizan con las resinas de PVC, disminuyendo la fuerza cohesiva de las moléculas formando una mezcla de bajo coeficiente de fricción. La característica más importante es la promoción del flujo del polímero de PVC con un mínimo de esfuerzo. Los lubricantes internos son estearatos de metal, por ejemplo, ácido esteárico y ésteres de ácidos grasos.

2. Lubricantes Externos.

Presentan una compatibilidad baja con la resina de PVC y emigran hacia la superficie de las partículas o del material fundido; reducen la fricción entre las partículas del polímero antes y durante la fusión y disminuyen la tendencia del polímero a adherirse a las superficies metálicas calientes del equipo de procesamiento. Los lubricantes externos son las ceras y existen tres clases: ceras parafínicas; ceras del polietileno de bajo peso molecular y ceras de tipo éster, que son glicéridos obtenidos del sebo, contienen ácidos grasos con 16 a 18 carbonos, como el triestearato de glicerol.

3. Lubricantes Internos/Externos.

Algunos lubricantes se consideran como externos, pero tienen características de un interno y viceversa, por lo que se conocen como lubricantes internos/externos. Controlan el calor generado internamente en el material fundido, forman una película entre el material y las partes metálicas de la maquinaria para que se deslice sin que exista fricción. Dentro de éstos, se incluyen a los ésteres de cera montánica (ceras de elevado punto de fusión) y los estearatos metálicos (estearato de calcio y plomo).

La elección del lubricante depende de los métodos de procesamiento y el tipo y concentración de los otros ingredientes de la composición. Mientras que en el PVC rígido se requieren los dos tipos de lubricación interna y externa, en el PVC plastificado es importante tener lubricación externa, pues en este caso el plastificante ejerce el papel de lubricante interno.

3.3.5 BIOCIDAS o FUNGICIDAS

Aunque el PVC mismo y la mayoría de los compuestos de PVC rígido son resistentes al ataque microbiológico, los productos de PVC flexible no lo son. El uso de plastificantes y otros materiales biodegradables en los compuestos de PVC algunas veces requieren el uso de un bactericida o un fungicida, para atacar a las bacterias, hongos o algas que puedan desarrollarse por algunos plastificantes, pigmentos y otros aditivos con los que estén formulados. El ataque microbiológico se manifiesta como color, puntos negros o manchas rosas en la superficie, y mas tarde como pérdidas medibles de propiedades. Los biocidas constituyen medios eficaces para detener o reducir dicha interacción. (1,9)

La selección de un biocida debe incluir una consideración de su efecto sobre la estabilidad al calor, toxicidad, compatibilidad y alterabilidad a la intemperie del compuesto de PVC, por ello, se pueden escoger diversos rangos de concentración. Los compuestos orgánicos de azufre ó combinaciones activas a base fenólica, se caracterizan, junto a su ligera toxicidad, por una alta estabilidad duradera de la eficacia.

3.3.6 RETARDANTES DE FLAMA

El PVC puro es inherentemente resistente al fuego por su alto contenido de cloro, pero el PVC plastificado es altamente flamable, debido a que se reduce el contenido de HCl. En el PVC, la adición de plastificantes y otros aditivos disminuye su carácter autoextinguible y requiere de la incorporación de productos auxiliares que refuercen las propiedades retardantes de flama.

Los retardantes de flama son compuestos químicos orgánicos e inorgánicos, cuya función es la de retardar la combustión así como la eliminación de humos que se generan. En el mercado existen bastantes aditivos que evitan la combustión, para seleccionarlos es necesario tomar en cuenta el siguiente criterio:

- Cumplimiento de las normas exigidas en las pruebas de cada uno de los plásticos
- Fácil incorporación del aditivo en el plástico
- Económicos
- No causar problemas después de incorporarse, en las propiedades finales del material (físicas, eléctricas y mecánicas).

En este último punto se requiere la reconsideración de formulaciones y pruebas de laboratorio que permiten tener un balance aceptable en las propiedades finales del material que reproduzcan fielmente las necesidades de funcionalidad.

Los retardantes de flama químicos actúan tanto en la fase sólida como en la fase gaseosa y en algunas ocasiones en forma paralela, debido a que es muy difícil aislar una fase de la otra. (10)

Inhibición en Fase Sólida

En esta fase actúan los retardantes basados en compuestos inorgánicos fosforados, halógenos, boro, nitrógeno, antimonio o una combinación de estos materiales, que reducen las partículas inflamables. Producen ácidos metafosfóricos poliméricos que proporcionan un efecto de escudo entre flama y combustible. El óxido de antimonio es el material más efectivo para PVC en un nivel de 1 - 6 por.

Inhibición en Fase gaseosa

Esta forma de inhibir la flama se basa en reemplazar el radical libre activo OH por uno menos activo, que provocará una reducción en la propagación. Los más conocidos en esta fase son los halógenados

3.3.6.1 SUPRESORES DE HUMO

Además de la retardación de flama, también es importante el control de generación de humo. El uso de aditivos supresores de humo puede ayudar a minimizar la generación de humo liberado durante la combustión del plástico, provocando la precipitación de las moléculas de carbono suspendidas en el aire. Los supresores de humos son: óxidos metálicos como las mezclas de polvos de hierro y óxidos de molibdeno, ferrocianuros de cinc metal alcalino; y óxidos de vanadio o acetoniil - acetonato de vanadio o alcanocarboxilatos de litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, bario, zirconio, manganeso o hierro en combinación con un triéster fosfato.

3.3.7 COLORANTES PARA PVC

El color es una característica muy importante de los plásticos; los colorantes se añaden a la formulación de PVC para dar las coloraciones deseadas a los materiales plásticos, haciendo posible una amplia gama de productos con tonos que van del pastel a los oscuros en una variedad de colores y matices. Tradicionalmente los colorantes se dividen en dos clases: Pigmentos y Tintes (11,12,13)

3.3.7.1 PIGMENTOS

Los pigmentos son compuestos inorgánicos u orgánicos insolubles en agua y en la mayoría de los disolventes comunes; consisten de partículas sólidas muy finas que se dispersan por medios físicos y con un vehículo adecuado desarrollan color. Debido a que los pigmentos no son solubles en la resina con frecuencia influyen en las propiedades físicas de las mezclas. Se conocen como pigmentos a aquellos que forman aglomerados. El efecto de los pigmentos se basa en la absorción de la luz, el índice de refracción difiere apreciablemente de un plástico a otro. Cada uno de los pigmentos presenta diferentes propiedades y de acuerdo a éstas se define su uso.

1. PIGMENTOS INORGÁNICOS

Los pigmentos inorgánicos se pueden dividir en **sintéticos**, que están hechos a base de combinaciones de óxidos metálicos, sulfuros, y otros, y los **naturales**, que se extraen de minas y se refinan. (12)

La ventaja principal de los pigmentos inorgánicos es su excelente resistencia al calor, a la luz y a la migración de color (resistencia al sangrado), estabilidad a la intemperie, facilidad de dispersión. La resistencia química generalmente es buena, aunque varía según el grupo de pigmentos. En general, la familia de colores inorgánicos produce colores opacos y son de bajo precio. Los pigmentos inorgánicos típicos que se usan en formulaciones de PVC flexible son:

Dióxido de Titanio (TiO₂).

El dióxido de titanio es el pigmento blanco de mayor uso en la industria del plástico. Su poder cubriente es excelente así como su resistencia a la luz, al calor y a la migración. Es el blanco más opaco y su costo es bajo.

Existen dos tipos cristalográficos de dióxido de titanio: el rutilico y el anatásico. El grado rutilico cubriente se prefiere debido a mayor intemperización; actúa como un blanqueador intensivo y refuerza el efecto de color de tintas para impresión y estampado que se aplican al sustrato de PVC. El anatásico es ligeramente azulado.

Óxido de Zinc, Sulfuro de Zinc y Sulfato de Bario.

Se usan como pigmentos de difusión cuando se desea transmitir tanta luz como sea posible pero ocultando la fuente, por ejemplo en un filamento o tubo fluorescente.

Negro de Carbono

Los negros de carbono además de sus funciones como pigmentos, mejoran la intemperización de plásticos al bloquear la radiación ultravioleta, visible e infraroja. También previenen la descomposición de algunos polímeros actuando como trampas de radical libre.

Los tipos más antiguos de negro de carbono fueron los negros de canal o "channel", provenientes de la combustión del gas natural o del gas de petróleo obtenidos por el procedimiento de canal. Paulatinamente los negros de carbono producidos por el procedimiento de horno o "furnace" están desplazando a aquéllos en una amplia gama de aplicaciones. Los negros de horno se forman por la descomposición térmica de petróleo de alimentación residual de refinerías de petróleo. Generalmente se agregan como una dispersión líquida viscosa en plastificante o en forma de "chips" o "pellets"

Negro de Humo.

Al negro de humo se le puede clasificar también como orgánico, aunque su producción, uso y comportamiento es más apegado a los inorgánicos.

Óxidos de Hierro

Existen cuatro tipos de pigmentos de óxido de hierro: el rango va de **amarillo** (hidrato férrico Fe₂O₃·H₂O), **rojo** (Fe₂O₃ anhidro, disponible en muchos tonos dependiendo de tamaño de partícula y método de preparación), **marrón** (mezcla de óxido férrico y ferroso, (FeO)_x(Fe₂O₃)_y) y **negro** (Fe₃O₄). Algunos ocurren naturalmente y todos pueden ser sintéticos. Los óxidos de hierro sintéticos se recomiendan para su uso en vinilos flexibles. (3)

Los tonos de todos los óxidos de hierro es mate pero los pigmentos tienen buena durabilidad. Permiten la protección ultravioleta además de color. El óxido de hierro tiene buena estabilidad de calor.

Azules de Hierro

El Azul de hierro es ferrocianuro de amonio férrico (FeNH₄Fe(CN)₆). Existen tres variedades comunes de azules de hierro: "Milor", "Chinese" y "Prussian" que difieren principalmente en color, facilidad de dispersión y características de reactividad. Estos pigmentos no migran, poseen buena solidez a la luz y a los ácidos y baja resistencia al calor y a la acción de los álcalis. Tienen buena iluminación en el tono de la masa o tonos bajos.

Verdes de óxido de cromo

El verde de óxido de cromo (Cr_2O_3) es opaco, muy estable y tiene excelente intemperización. Los amarillos de cromo se combinan con azul ftalocianina tono verde para dar verdes atractivos.

Verdes y Amarillos de Cromo.

El verde de cromo se prepara precipitando amarillo de cromo en una lechada acuosa de azul de hierro y consecuentemente sus características dependen de las proporciones en la mezcla. En general, tienen buen brillo y resistencia a la luz, bajo costo y baja resistencia a los álcalis.

Los amarillos de cromo de tono amarillo claro a medio se usan ampliamente debido a su excelente color y bajo costo. La estabilidad moderada de calor y la pobre intemperización se mejoran en los tipos de recubridores recientes. Los amarillos de cromo son atacados por ácidos y se tornan negros en la presencia de sulfuro de hidrógeno.

Violeta mineral

El violeta mineral ($\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$) también conocido como violeta de manganeso, manganeso azul o violeta permanente, consiste de una mezcla de cristales de sulfato de bario y manganato de bario. El brillo y la limpieza son buenos. Se puede usar en combinación con pigmentos azules inorgánicos con tono rojo. Es débil y tiene pobre resistencia al calor y álcalis. El violeta de manganeso esta siendo reemplazado por los pigmentos orgánicos quinacridona y dioxazina.

Azul Ultramarino

Si se calcina una mezcla de caolín, carbonato sódico, sulfato de sodio, carbón, sílica y sulfuro se forma un complejo de sulfosilicato de aluminio que es azul ultramarino. El ultramarino es ligeramente azul rojizo con un tono limpio y brillante, tiene buena durabilidad excepto con los ácidos, pero tiene solo 7% del poder tintorial del azul de ftalocianina.

Combinaciones de Óxidos Metálicos

Existen muchos pigmentos inorgánicos que se producen por el calcinamiento de combinaciones de sales de metal a temperaturas de 800 a 1300 °C, generalmente para convertirlos a los óxidos. Estas sales metálicas inorgánicas exhiben buena estabilidad al calor y no migran, pero tienen una alta gravedad específica, que incrementa el costo de fabricación volumen-libra. Ejemplos de estos pigmentos son azul de cobalto y manganeso de bario.

Rojos, Naranjas y Amarillos de Cadmio

Los sulfuros y seleniuros de cadmio en diferentes combinaciones constituyen una serie continua de pigmentos con matiz desde amarillo limón a naranja y rojo a marrón. El amarillo claro contiene más de 25 % en mol de sulfuro de zinc. El color natural del sulfuro de cadmio puro es amarillo dorado (naranja). Cuando la cantidad de selenio se incrementa, aumenta también la intensidad del color, los tonos se convierten en rojos y finalmente marrón a 50 % en mol. Cuando los cadmios precipitan forman cristales cúbicos; cuando se calcinan a una atmósfera inerte a 650°C se convierten a cristales mezclados con una estructura hexagonal, reduciendo la reactividad.

Los amarillos de cadmio tienen buena estabilidad a la luz y al calor pero su resistencia al ácido es limitada y no se pueden usar con estabilizadores de plomo.

Pigmentos Pearlescentes o Nacarantes

Los pigmentos pearlescentes o nacarados están compuestos de capas orientadas de cristales delgados semitransparentes, parte de la luz incidente se refleja. Los pigmentos nacarados deben sus efectos a la transmitancia parcial y reflexión parcial de luz desde las múltiples capas de recubrimiento.

2. PIGMENTOS ORGÁNICOS

Comparados con los pigmentos inorgánicos, los pigmentos orgánicos generalmente tienen excelente brillo y fuerza tintorial, tamaño de partícula más pequeño y baja resistencia al calor y la luz. Presentan tendencia a migrar en plastificantes o presentar el "plate out" en el equipo, facilidad de dispersión y precio elevado. Los pigmentos orgánicos se dividen en dos grupos:⁽¹⁴⁾

1. Barniz Laca.

Los pigmentos lacas son derivados organometálicos insolubles en agua, que han sido coprecipitados o mezclados con sustancias que actúan como carga. Su poder tintorial es superior al de la mayoría de los pigmentos inorgánicos.

2. Entonadores.

Son prácticamente puros y generalmente consisten de sales organometálicas insolubles y sin la carga que generalmente llevan los pigmentos laca. Se subdividen en: (a) entonadores orgánicos insolubles y, (b) Entonadores laca.

Naranjas y amarillos de bencidina

Los naranjas y amarillos de bencidina se preparan de diclorbencidina acopladas a dos moles de una acetoacetanilida substituida. Los amarillos de bencidina tienen suficiente estabilidad al calor para vinilos flexibles. El uso de los amarillos de bencidina se limita a cubiertas de pisos debido al sangrado. El naranja de bencidina tienen pobre resistencia al calor y a la luz.

Las pirazolonas son similares a las bencidinas excepto que fenil metil pirazolona o un derivado es el agente de acoplamiento. El naranja pirazolona tiene uso en los vinilos, aunque raramente se usan.

Azules y Verdes de Ftalocianina

Los azules y verdes de ftalocianina son los de mayor uso en la industria del plástico. Sus características de resistencia son buenas y no migran. Su brillo y limpieza son excelentes.

Los azules ftalocianina de tono rojo son poco resistentes a la luz. Los verdes ftalocianina son más estables a la acción del calor que los azules de tono rojo, pues éstos tienden al tono verdoso después de una larga exposición. Son translúcidos a una concentración normal. Los azules y verdes de ftalocianina son magníficos para lograr tonos pastel en donde se requiere estabilidad a la luz.

Pigmentos Quinacridonas

Las Quinacridonas y sus derivados son pigmentos resistentes a los solventes estables. Los tonos de estos pigmentos pueden ser rojo, violeta, naranja, marrón y magenta, dependiendo de la modificación cristalina y los substituyentes. Las quinacridonas son estables por encima de 400°C. El violeta se usa para tonos blancos donde los pigmentos inorgánicos son inadecuados. Es bueno evitar las resinas y temperaturas donde se puede encontrar ligera solubilidad. Los rojos y magentas de quinacridona son excelentes colorantes.

Violetas de Dioxazinas

El violeta de dioxazina carbazol se prepara por la reacción de cloroanilo con 2 moles de amino etil carbazol. Puede ser sometida a descomposición lenta a temperaturas altas pero es excelente para sombras de azul de ftalocianina.

Pigmentos Perinone

Cuando el naftaleno-1,4,5,8-tetracarboxílico anhídrido se condensa con 2 moles de orto fenilenediamina, resultan dos pigmentos útiles que se separan en pigmento naranja 43 (Vat naranja 7) y Vat rojo 7. El primero tiene excelente resistencia al calor, a la luz y a la migración.

Pigmentos Perileno

Químicamente los pigmentos perileno son diimidas de ácido tetracarboxílico de perileno. Los tonos son rojo o marrón dependiendo de la naturaleza del grupo substituyente "R", que puede ser alquilo o fenilo substituido. Tienen excelente resistencia a los productos químicos, al sangrado y a la luz.

Pigmentos Fluorescentes.

Los colorantes fluorescentes de luz natural son pigmentos orgánicos que están dispersos molecularmente en vidrios orgánicos y se rompen al tamaño requerido de partículas por medios convencionales de triturado. Los colorantes fluorescentes son de naturaleza transparente y por ello asumen el nivel de transparencia y tono de los plásticos usados.

La propiedad característica de estos productos es su capacidad de convertir la luz UV en color, dando como resultado elevados niveles de reflexión de la luz, lo que conduce a tonalidades muy fuertes. Son sensibles al calor pero tienen la ventaja de que el calor de procesamiento de dispersiones de vinilo es generalmente mucho menor que en compuestos con proceso de fundido.

3.3.7.2 TINTES.

Los tintes son productos químicos orgánicos, naturales o sintéticos, solubles totalmente en la mayoría de los disolventes comunes. Los tintes son solubles bajo condiciones de uso pero deben ser completamente disueltos para mostrar poca o ninguna neblina en el producto final. En algunas ocasiones también se les denomina simplemente **colorantes**.⁽¹²⁾

El uso de tintes como colorantes para plásticos produce efectos que de otra manera sería imposible alcanzar. El efecto de color que se obtiene con los tintes es muy distinto al obtenido con los pigmentos orgánicos o inorgánicos. Muchos materiales transparentes o aquellos de pureza óptica alta dependen de tintes o pigmentos orgánicos para su color. Los tintes únicamente absorben la luz, pero no la reflejan, obteniéndose artículos transparentes. Además, los tintes con frecuencia imparten intensidad de color y tonos brillantes a un costo mínimo. Las principales ventajas características de los tintes incluye las siguientes:

- Gama ilimitada de colores
- Buena transparencia
- Alto poder tintorial
- Bajo peso específico

Sus principales desventajas consisten en:

- Uso limitado a altas temperaturas
- Los plastificantes usados en el PVC solubilizan a los tintes causando el sangrado.

La facilidad de los tintes para colorear diferentes resinas varía considerablemente de un grupo o familia de tintes a otra. Los tintes generalmente se clasifican de acuerdo a su clase de índice de color, nombre genérico y número de constitución en las siguientes clases: tintes azo (un amplio rango de tintes para plásticos son azo); tintes antraquinona y otras clases de tintes.

3.3.7.3 PROPIEDADES DE LOS COLORANTES

Las características más importantes que deben considerarse en la selección de un pigmento o tinte para uso en un sistema de vinilo son^(2,10)

1. Fuerza Colorante

El incremento de esta característica se logra con la disminución del tamaño de las partículas pigmentarias, al obtener mayor superficie de contacto y menor poder reflejante de la dispersión, aunque esta relación no se comporta de manera lineal.

2. Poder Cubriente.

Es una propiedad vinculada con la fuerza colorante, variando de manera semejante en cuanto al tamaño de partícula del aditivo. Por debajo del límite de 0.025 micras, se pierde opacidad al tiempo de obtener transparencia.

El poder cubriente se comporta de manera inversa a la cantidad de pigmento o colorante empleado para obtener un color o tono deseado, entonces se requiere una cantidad pequeña de un pigmento con poder cubriente alto para alcanzar las características deseadas.

3. Matiz

La variación de esta propiedad es función del aumento en la finura de las partículas del pigmento.

4. Efecto Óptico

El color que aportan los pigmentos y tintes se define por la absorción y refracción de luz que presentan sus partículas, por lo tanto, la luz puede causar diferentes efectos en el color resultante del pigmento como son: Metamerismo (cambio de color o tono de color con un artículo expuesto a diferentes fuentes de luz); Anisotropía (cambios de color que presenta un producto por efecto de la orientación de sus partículas).

5. Fácil Dispersión en el Sistema de Resina

La fácil dispersión en el sistema está relacionada con el tamaño de las partículas, hasta el punto de que el pigmento debería dispersarse lo más posible para alcanzar un tamaño de partícula óptimo para conseguir las propiedades máximas de comportamiento óptico.

6. Resistencia a la Migración y Solubilidad.

La migración ocurre cuando el pigmento se hace soluble en el plástico o en una sustancia en contacto con el plástico. Esto causa el fenómeno conocido como **efluorescencia y depositación o "plate our"** y puede ser particularmente agudo cuando el pigmento se disuelve completamente en el plástico y cristaliza en una superficie. El color de un plástico puede emigrar hacia otro plástico con el cual se encuentra en contacto; esto se conoce como **sangrado**.

7. Influencia de las Propiedades Reológicas

Pequeñas cantidades de colorantes solubles no tienen influencia en la viscosidad de la fusión, pero altas concentraciones pueden tener en efecto considerable.

Otras propiedades importantes de los colorantes son: (8) Resistencia al ataque por químicos (ácidos, alcalis, jabones y decoloración de sulfuro); (9) Estabilidad al Calor y a la Luz; (10) Compatibilidad Química; (11) Inerte al Polímero y otros Componentes de la Formulación. y; (12) Resistencia a la intemperie (Agentes Atmosféricos).

3.3.7.4 MÉTODO DE PIGMENTACIÓN

La concentración del colorante que se incorpora es variable, ya que con frecuencia es un equilibrio entre un requerimiento de una propiedad particular final y control de catálogo o tono deseado. Las diferentes formas de colorantes disponibles se agregan a los plásticos por varios métodos:⁽¹⁴⁾

1. Pigmentos en Polvo.

El método consiste en agregar los pigmentos en polvo directamente a la resina. El pigmento se encuentra totalmente disperso en un portador sólido, es decir, la resina con una compatibilidad adecuada. Este proceso se usa cuando existen concentraciones significativas de colorante (colorante usado como carga) o cuando es posible un mezclado de corte suficiente y calentamiento. Normalmente, los únicos colorantes que se agregan en seco son pigmentos inorgánicos blancos de difusión y negros de carbón.

La pigmentación en seco ofrece varias ventajas importantes: (1) El fabricante puede trabajar varios colores o puede mezclarlos evitando tener un alto inventario de plásticos coloreados y, (2) El material no se desperdicia, pues el fabricante usa solamente lo que necesita. Los peligros de usar un colorante seco directamente son contaminación, desarrollo incompleto de la intensidad de colorante (mala dispersión), vetado y color inconsistente con respecto a matiz e intensidad.

2. Pigmentos en Pasta (Dispersiones)

Para obtener el mejor desarrollo de un pigmento y con frecuencia un tinte, los colorantes se dispersan en un medio neutral compatible con la resina a la cual se le agregará la dispersión. El medio de dispersión no debe tener ninguna propiedad adversa con respecto a la mezcla final o condiciones de procesamiento final.

El proceso de dispersión de un pigmento seco en un vehículo líquido o plástico fundido se puede visualizar como ocurre en dos etapas: (1) rompimiento de aglomerados de pigmento en partículas mucho más pequeñas y, (2) desplazamiento del aire de las partículas para obtener una interfase completa vehículo - pigmento. Los colorantes se mezclan íntimamente en un molino de rodillos calientes.⁽³⁾

Dispersiones de pigmento en plastificante pueden adquirirse en el mercado. El vehículo plastificante para hacer la pasta es muy importante pues debe ser del mismo tipo de la resina que se va a colorear para que no se tengan incompatibilidades en el producto final. La viscosidad de estas pastas es variable, desde muy fluidas hasta muy espesas, dependiendo del vehículo y pigmentos usados y de la concentración de sólidos.

3. Concentrados de Color "Masterbatches"

Los concentrados de color son mezclas de resina y pigmento para combinarse con una cantidad conocida de resina virgen a una relación baja para producir un color y una opacidad específica en el producto final. Los concentrados de color se han convertido en el método de elección para incorporar los colorantes en las resinas.⁽¹⁰⁾

La cantidad de colorante que se puede añadir depende del área de superficie y la absorción de aceite del colorante y la capacidad de mojado del vehículo. Los concentrados de color tienen altas proporciones de colorante para un vehículo compatible. El colorante puede ser añadido a 70% de colorante para 30% de vehículo en una mezcla de dióxido de titanio, mientras la proporción puede ser 15% de colorante para 85% de vehículo en una mezcla de negro carbón.

4. Colorantes Líquidos.

Son dispersiones especiales para pigmentar por vía húmeda resinas termoplásticas. La característica principal de estos pigmentos es la posibilidad de pigmentar sin polvos contaminantes y además su dispersión es más efectiva.

Los colorantes líquidos se pueden incorporar directamente a la tolva de la máquina por gravedad o bombeo. Las ventajas de los líquidos son mejor exactitud en bombeo, mejor calidad de dispersión y mayor calidad de colorantes en la dispersión. Las desventajas de un sistema líquido incluye el tiempo para la limpieza y pérdida de material sobre cambio de color.

Los colorantes líquidos siempre han sido de interés para la industria de los plásticos porque cuanto más se disperse un pigmento en un medio dado será más eficaz.

3.3.8 AGENTES DE SOPLADO

Para la fabricación de plásticos ligeros con estructura celular se necesitan agentes de soplado. Los agentes de soplado algunas veces referidos como **agentes esponjantes o espumantes** son aditivos químicos de naturaleza orgánica e inorgánica que se descomponen a temperatura elevada o por reacción química, siendo por lo menos uno de los productos de reacción gaseiforme (producen gas), y entonces se pueden usar para generar celdas (depósitos de gas) en materiales poliméricos. Los agentes de soplado reducen peso y costo y aumentan el aislamiento acústico y térmico.^(3,7)

Requerimientos de los Agentes de Soplado

Independientemente del tipo (físico o químico), un agente de soplado por lo que concierne a su comportamiento y a las propiedades de las espumas sintéticas obtenidas con el mismo, debe poseer los siguientes requerimientos:⁽⁸⁾

- Fácil incorporación en el plástico a espumar y distribución o disolución completamente homogénea.
- La temperatura de descomposición del agente de soplado debe discurrir en un rango controlado de temperatura y tiempo. La temperatura de descomposición del agente de soplado debe ser cercano al punto de fusión y a la temperatura de endurecimiento del polímero, es decir, el intervalo de temperatura debe corresponder a la temperatura de elaboración y al esfuerzo térmico del plástico.
- Los residuos de descomposición deben ser compatibles con el plástico, no dar eflorescencias ni originar decoloración.
- El desdoblamiento del gas no debe tener lugar tan espontáneamente como en el caso de los explosivos. La reacción no debe ser excesivamente exotérmica con el fin de evitar una acumulación de calor ya que la matriz del polímero se destruye térmicamente.
- El gas que se produce debe ser en lo posible nitrógeno y que no contenga ningún componente explosivo.

- El esponjante y los productos de descomposición tienen que ser en la medida de lo posible fisiológicamente inocuos (baja toxicidad, olor y color), no deben influir negativamente en la estabilidad del plástico y sin efectos corrosivos.
- El esponjante debe producir un alto rendimiento de gas y ser económicamente factible.
- Estabilidad a largo plazo de almacenaje bajo condiciones ordinarias.
- Buena relación costo - desarrollo y disponibilidad.

3.3.8.1 CLASIFICACIÓN DE LOS AGENTES DE SOPLADO

1. AGENTES DE SOPLADO FÍSICOS.

Los agentes esponjantes físicos (PBA*, del inglés Physical Blowing Agents), son compuestos que liberan gases como resultado de un cambio en el estado físico a temperaturas elevadas (evaporación) o presiones reducidas. Los "PBA" no sufren transformación química por sí mismos y la mayoría son líquidos.

Los agentes esponjantes físicos generalmente son baratos y tienen la ventaja de no dejar ningún residuo sólido que pueda afectar el color o las propiedades del polímero. Su principal desventaja es que puede requerir equipo especializado para su aplicación (tanques de almacenamiento, bombas, compresores, instrumentación). Los siguientes compuestos se clasifican como "PBA": (8,15)

a) Líquidos Volátiles de Ebullición Baja.

Los líquidos volátiles de ebullición baja son el grupo más importante de "PBA". Estos incluye hidrocarburos alifáticos (C₅ - C₇), aromáticos y halógenados (incluyendo freones, clorofluorocarbonos (CFC)), alcoholes de baja ebullición, éteres, cetonas, etc. La liberación de gases de estos compuestos ocurre incrementando la temperatura o reduciendo la presión en el sistema o ambos. El incremento de temperatura se puede alcanzar desde el exterior o por reacciones de polimerización exotérmicas.

Agentes de Soplado Físicos	Peso molecular	Densidad a 25°C (g/cm ³)	Punto de ebullición (°C)
Hidrocarburos Alifáticos			
Butano	58.0	0.579	- 0.5
Pentano	72.15	0.613	30 - 38
Neopentano	72.15	0.613	9.5
Hexano	86.17	0.658	65 - 70
Isohexanos	86.17	0.655	55 - 62
Heptano	100.20	0.680	96 - 100
Isopentano	100.20	0.670	88.92
Hidrocarburos Aromáticos			
Benceno	78.11	0.874	80 - 82
Tolueno	92.13	0.862	110 - 112
Hidrocarburos Halógenos			
Cloruro de metilo	50.49	0.952	-23.8
Tricloroetileno	134.40	1.466	87.2
Dicloroetano	98.97	1.245	83.5
Cloruro de metileno	84.94	1.325	40.0
Triclorofluorometano (CCl ₃ F) - Freon 11	137.38	1.476	23.8
Diclorodifluorometano (CCl ₂ F ₂) - Freon 12	120.93	1.311	-29.8
Trifluoroclorometano (CF ₃ Cl) - Freon 13	104.47	0.850	-81.4
1, 2, 2 - Triclorotrifluoroetano (CFCl ₂ - CF ₂ Cl) - Freon 113	187.39	1.565	47.6
1, 2 - Diclorotetrafluoroetano (CCLF ₂ - CClF ₂) - Freon 114	170.90	1.440	3.55

Tabla 3.6. Propiedades de los Agentes de Soplado Físicos Típicos. (15)

b) Gases

Los gases comprimidos se incorporan directamente en composiciones de polímero para la formación de la estructura celular, usando extrusores para inyección de gas. Los gases comprimidos más utilizados son: dióxido de carbono, aire y el nitrógeno, aunque el nitrógeno es comercialmente más significativo. El nitrógeno siendo inerte no deja ningún residuo sólido en la matriz.

c) Agentes Espumantes Sólidos ("PBA" - Absorbentes).

Son compuestos que liberan gas como resultado de la desorción de gas, entre estos se incluye carbón activado, carbonato de calcio altamente disperso, silicatos, arcillas, sílica gel, etc. La saturación del sorbente con gases o líquidos de baja ebullición (cloruro de metileno, cloroamina, acetona, etc.) se desarrolla bajo presión. Los gases se liberan en calentamiento por desorción térmica.

2. AGENTES DE SOPLADO QUÍMICOS.

Los agentes esponjantes químicos (CBA, del inglés Chemical Blowing Agents), son compuestos individuales o mezclas de compuestos que liberan gas por descomposición térmica (**poróforos**) o como resultado de reacciones químicas o interacciones de "CBA" con otros componentes de la formulación. La mayoría de los "CBA" son sólidos y son los de mayor uso. El criterio más importante para su selección es su rango de temperatura. (2)

Las dos ventajas de usar "CBA" son: (1) fácil introducción en la composición a espumar y, (2) procesado fácil con equipo ordinario. Los costos de producción son considerablemente más bajos para "CBA" sólidos que para "CBA" líquidos volátiles y gases, los cuales deben almacenarse en equipo especializado. Los agentes esponjantes químicos constituyen los agentes esponjantes más numerosos y de mayor uso, pero aunque se han propuesto numerosos químicos como agentes esponjantes, pocos poseen suficientes propiedades deseables para alcanzar importancia comercial.

a) AGENTES DE SOPLADO INORGÁNICOS SÓLIDOS

Compuestos que liberan productos gaseosos como resultado de la descomposición térmica con equilibrio reversible. Los compuestos inorgánicos más sencillos productores de gas fueron los primeros en usarse cuando empezó la industria de espumas de polímeros. Se dispone de ellos fácilmente y se producen en gran escala. Los representantes principales de este tipo de "CBA" son:

Carbonato de amonio.

Cantidades grandes de amonio y dióxido de carbono se forman durante la descomposición de estas sales, resultando un aumento violento en la presión. Esto significa que es difícil almacenar carbonato de amonio y su uso como un agente esponjante requiere de gran cuidado.

Carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y tierras alcalinas.

EL bicarbonato de sodio descompone entre 100 y 140°C con la evolución de CO₂ y H₂O formando carbonato de sodio. Los carbonatos y bicarbonatos de sodio son los materiales de mayor interés industrial en esta categoría. El bicarbonato sódico se trabaja en forma de una suspensión en aceite. Con excepción del bicarbonato sódico, estos esponjantes inorgánicos no han dado buenos resultados. El motivo es la mala distribución y la estructura irregular de poros que resulta en consecuencia. Su aplicación es limitada porque su descomposición es más difícil de controlar que los espumantes orgánicos.

b) AGENTES DE SOPLADO ORGÁNICOS.

Compuestos que liberan productos gaseosos como resultado de la descomposición térmica. Los agentes esponjantes de este tipo tienen la ventaja de que la reacción que libera gas es irreversible; los compuestos se pueden usar si tienen la temperatura de máxima liberación de gas cercana al rango de flujo de temperatura de la composición del polímero y, el agente esponjante puede ser mezclado uniformemente con el resto de los componentes. La desventaja es su alto costo y en algunos casos su toxicidad

Los principales CBAs orgánicos que descomponen a temperaturas elevadas, con la liberación de N₂, CO₂, y NH₃ así como otros gases, caen en una de las siguientes clases: (11,12)

1. Compuestos Azo y Diazo
2. Compuestos N - Nitroso

3. Sulfonilhidrazidas
4. Azidas
5. Triazinas
6. Triazoles y Tetrazoles
7. Sulfonil Semicarbazidas
8. Derivados de Urea
9. Derivados Guanidina
10. Ésteres

De acuerdo con las patentes detectadas en la bibliografía, las de interés económico son en realidad un número reducido, principalmente se trata de derivados de las tres primeras clases de compuestos.

1. COMPUESTOS AZOICOS

Los compuestos azoicos son derivados organo nitrógenados con la funcionalidad característica -N=N- y la fórmula general $R-N=N-R'$ donde R y R' pueden ser los mismos o diferentes grupos orgánicos (alifáticos o cicloalifáticos). De los compuestos azoicos que se describen a continuación, hoy en día se utilizan solamente el dinitrilo de ácido azoisobutírico y la azodicarbonamida.

a). Azodinitrilos de series alifática y alicíclica

Los azonitrilos se preparan por la interacción de dianhídridos de las cetonas correspondientes con hidracina, con subsecuente oxidación del compuesto resultante (hidrazo en azodinitrilo). Entre los compuestos de esta clase, los de mayor interés como "CBA" son:

Dinitrilo del ácido azoisobutírico (2,2'-azo-bis-isobutironitrilo o AZDN)

Es un compuesto cristalino que descompone entre 95 y 104°C con la liberación de nitrógeno (137cm³N₂/g). Los radicales libres formados por la descomposición de AZDN son iniciadores efectivos en la producción de espumas basadas en monómeros de vinilo. El uso de AZDN no se recomienda para artículos de plástico espumado de uso doméstico. Este poróforo tiene actividad vulcanizante y es por lo tanto de interés para el PVC espumado. La desventaja de AZDN es la toxicidad moderada de los productos de su descomposición que pueden originar daños a la salud.

Azodiciclohexildiclanida (o 1,1'- azobis (1 - ciclohexilolamida) o ADC)

Compuesto con temperatura de descomposición de 110 - 115°C y un "número de gas" de 85cm³/g. Se usa principalmente para la producción de policloruros de vinilo espumado flexible y es menos tóxico que AZDN

b). 2,2' - Dialcoxi - 2, 2' - azopropanos

Compuestos adecuados para evitar la alta toxicidad de los productos de descomposición, principal desventaja de AZDN.

Nombre (abreviatura)	Punto de ebullición (°C/Pa)	T. de D. ^a (°C) (en DBP)	No. de gas (cm ³ /g)		
			Calculado	Real	
				aire	DBP*
DMA	60-62/500	180	129	135	220
DEA (2,2'-dietoxi-2,2'- azopropano)	70-74/400	160	111	125	200
DBA (2,2'- dibutoxi - 2,2' - azopropano)	114-116/400	180	86.5	100	157

Tabla 3.7. Propiedades de Agentes Esponjantes (poróforos) basados en 2,2' - dialcoxi - 2,2' - azopropanos.

^aT. de D = Temperatura de Descomposición.

c) Derivados de Acido Azodicarboxílico.

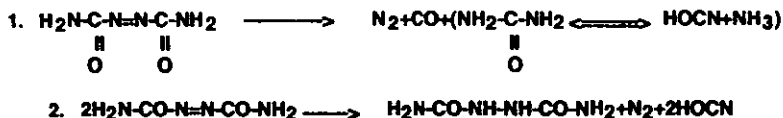
Azodicarbonamida (Azodicarboxamida. Diamida Ácido Azodicarboxílico. ACA).

La azodicarbonamida es un polvo cristalino de color amarillo no tóxico que en su forma pura posee un punto de fusión y de descomposición de 190 - 240 °C, se produce de la hidrazodicarbonamida que es producto de reacción de la urea e hidracina. La hidrazodicarbonamida se oxida a el azo compuesto con una variedad de agentes oxidantes.

La azodicarbonamida, con un rendimiento total de gas de 220-270 cm³/g y dejando un residuo blanco inodoro y no tóxico es el esponjante universal mas común y rentable de los que se encuentran en el mercado. En comparación con otros esponjantes tiene la ventaja de que al contacto con una flama es inflamable, es decir, que el almacenaje del mismo no trae consigo ningún peligro. El Poróforo ACA es el más recomendado para espumado de PVC.

Descomposición Térmica de la Azodicarbonamida

La descomposición térmica de "ACA" es compleja. Un mecanismo propuesto para la descomposición de la azodicarbonamida segun la composición de la mezcla y la temperatura obedece a dos reacciones:⁽¹²⁾



La descomposición seca de "ACA" a 190°C produce productos gaseosos (32% en peso) consistiendo de Nitrógeno (N₂, 65%), Monóxido de carbono (CO, 31.5%) y Dióxido de carbono (CO₂, 3.5%). Los sólidos residuales (41% en peso) los cuales pueden decomponerse o sublimar (27% en peso) bajo las condiciones de descomposición consisten de urazol (39%), hidrazodicarbonamida (2%), ácido cianúrico (26%) y ciamelida (1%).⁽⁸⁾

Activación de la Azodicarbonamida

La temperatura de descomposición de la azodicarbonamida es relativamente elevada. Sin embargo, mediante una composición apropiada de las fórmulaciones y una selección adecuada de catalizadores, llamados "kickers", puede reducirse la temperatura de descomposición de la azodicarbonamida, adaptándola para cada sector de aplicación respectivo. Los activadores reducen la temperatura de descomposición normal de la azodicarbonamida de 190 - 240° C a cerca de 160 - 190°.

Los catalizadores mas eficaces son ciertas sales metálicas, pero especialmente compuestos a base de plomo, cadmio, zinc o mezclas de estos metales. Las sustancias que producen un efecto acelerante de la descomposición pueden ser los componentes de la formulación, es decir, estabilizantes, plastificantes, antioxidantes, desizantes, cargas y otros auxiliares de procesamiento.

N,N' -d(ter - butilo) azodicarboxamida.

Es una azodicarbonamida N,N' - substituida. Cuando se calienta a 180°C libera 177cm³/g de gas durante los primeros 20 minutos, mientras "ACA" a la misma temperatura libera 154cm³/g en 35 minutos.

Pollazocarboxamidas y sus análogos

d) Diazoaminobenceno. Nombres comerciales incluye: DAB y DB - Unicel (U.S.A)

El "DAB" fue uno de los primeros agentes espumantes orgánicos que encontró aplicación industrial. Su punto de descomposición de 99 - 150°C y número de gas de 113cm³/g dependen del PH del medio.

2. COMPUESTOS N - NITROSODERIVADOS

Compuestos que contienen al grupo nitrosoamina con diferentes grupos orgánicos que caen en esta categoría. R - N - R'



N, N' - Dinitrosoopentametilentetramina (DNPA).

El "DNPA" es un compuesto cristalino de color amarillo ligero con densidad de 1.4g/cm³. El punto de descomposición de "DNPA" puro es 210 - 220 ° y en mezclas 150 - 180°C, el número de gas a 180°C es 200 - 230cm³/g.

N,N' - Dimetilo - N, N' - dinitrosotereftalamida (DTA).

La temperatura inicial de degradación térmica del "DTA" es 109 - 118°C, el número de gas es 175 - 216cm³/g. Nombres comerciales incluye BL - 353 y Nitrosan (U.S. A)

3. SULFONILHIDRACIDAS

Las sulfonil hidracidas (**R - SO₂ - NH - NH₂**) se han usado más tiempo como agentes esponjantes químicos comerciales versátiles que ningún otro tipo. El sulfonilhidracida mas importantes es:

4,4' - oxí bis (benceno sulfonilhidracida) (OBHS)

El "OBHS" es un sólido cristalino blanco que descompone a 160°C y desprende 125cm³/g de gas nitrógeno y una pequeña cantidad de vapor de agua. Se prepara por clorosulfonación de éter difenilo seguido por reacción con hidracina en un medio básico. El hecho de que su residuo es no polar, ha convertido al OBHS una elección ideal para la producción de aislantes espumados de PVC para cable donde no interfiere con propiedades eléctricas.

c) MEZCLAS DE COMPUESTOS

Mezclas de compuestos que liberan productos gaseosos como resultado de la interacción química de los componentes.

Mezclas de ácidos y metales

La reacción de ácidos orgánicos (esteárico, oléico, etc.) o inorgánicos (hidroclórico, sulfúrico, ortofosfórico, etc.), con polvos de algunos metales de los grupos II o III de la tabla periódica; liberan gas por calentamiento

Mezclas de ácidos orgánicos con carbonatos inorgánicos

Mezclas de ácidos esteárico, oléico, ftálico y maleico con carbonato sódico y mezclas de ácido oléico con carbonato de cinc.

Mezclas de nitritos y sales de amonio

Ejemplos de estas mezclas incluye la interacción equimolar de nitrato de sodio con cloruro de amonio para formar nitrito de amonio que se descompone rápidamente con la liberación de nitrógeno.

3.3.9 ADITIVOS VARIOS.

MODIFICADORES DE FLUJO o AYUDAS DE PROCESO.

Los modificadores de flujo, también llamados ayudas de proceso se consideran aditivos (plastificantes sólidos o lubricantes internos compatibles) que mejoran el procesamiento del plástico o en muchos casos, hacen posible su fabricación. Los modificadores de flujo son materiales poliméricos de mayor peso molecular que el PVC y elevado grado de compatibilidad. Ayudan a modificar el flujo del polímero fundido y aumentan la resistencia al impacto. Todas las ayudas de proceso por lo general ofrecen las características siguientes:

- Aceleran el proceso de fusión
- Mejora de las propiedades reológicas en el estado termoplástico
- Mejora en las propiedades mecánicas en el estado termoplástico
- Dispersabilidad en el polímero (Evita los ojos de pescado "fish - eye").
- Evita la sedimentación de cualquier otro aditivo (Reduce "Plate - Out", ingredientes del compuesto dejados sobre los molinos).

Las ayudas de proceso están catalogadas dentro de los polímeros de alto peso molecular. La mayoría de estos son derivados del polimetacrilato que en combinación con otros elementos forman comonomeros tales como: polimetilmetacrilato, butil - acrilato, butil - metacrilato -estireno, resinas acrilonitrilo - butadieno - estireno (ABS) y polietileno clorado (CPE).

MODIFICADORES DE IMPACTO.

El PVC es predominantemente un termoplástico amorfo con una estructura molecular sindiotática en su fase cristalina. Los modificadores de impacto (generalmente de naturaleza elastomérica) convierten al PVC de un compuesto frágil a un material de alta resistencia al impacto sin la pérdida de propiedades, sin hacerlo más blando o flexible, es decir, proporcionan características elásticas con capacidad de absorber choques o sacudidas sin fractura; además, los modificadores de impacto aplicados al PVC actúan sobre el comportamiento reológico de la resina mejorando su procesabilidad.

Generalmente tienen limitada compatibilidad con el PVC y los principales son: copolímeros de acrilatos (acrílicos), polietilenos clorados ("CPE"), acrilonitrilo - butadieno - estireno (ABS), metacrilato - butadieno - estireno (MBS) y VAc - etileno (EVA). Los modificadores de impacto son caros y generalmente se usan en cantidades menores de 15 pcr. (3,9)

Los compuestos de PVC plastificado no requieren modificadores de impacto, pero los compuestos de productos rígidos necesitan de ellos para mejorar su resistencia.

AGENTES DESLIZANTES

Este aditivo proporciona lubricación en la superficie de las películas de PVC evitando la adherencia de la película a la maquinaria, es decir, permite que el compuesto producto de la extrusión, se deslice bien sobre otros equipos como calandrias, anillos, enfriadores, aumentando la velocidad de llenado y empaclado. El principal agente deslizante utilizado para PVC es la estearamida, con una concentración de 0.05 pcr.

AGENTES ANTIBLOQUEO

Los agentes antibloqueo evitan que las películas de PVC se adhieran unas con otras debido a la generación de cargas electrostáticas. Los agentes antibloqueo se pueden aplicar interna o externamente al plástico y los principales son las ceras, sales metálicas de ácidos grasos, sílicas y algún plástico.

3.4 PROPIEDADES DEL PVC COMO UN COMPUESTO

El PVC es un material químicamente resistente a líquidos corrosivos, soluciones básicas y ácidos, aceites, detergentes y agua. Esto justifica su aplicación en tuberías para la conducción de agua y drenaje, en la producción de botellas para aceite, vinagre, jugos y champú.

Por otra parte, sus propiedades físicas son extremadamente versátiles, ya que se pueden formular compuestos rígidos para la fabricación de tuberías de alta presión o sillas de jardín; compuestos flexibles para producir mangueras de riego o pelotas infantiles; compuestos resistentes a la abrasión, como una suela de zapato deportivo o loseta para el piso y compuestos suaves como la goma de borrar.

1. Propiedades Físicas

a) Densidad

Los compuestos modifican su densidad al adicionar cargas o plastificantes (aditivos). El plastificante reduce la densidad del compuesto y la variación está en función del tipo y cantidad de carga o plastificante. El valor típico para el PVC rígido es de 1.4 g/l.

2. Propiedades Térmicas

a) Estabilidad Térmica

Durante su procesamiento, las resinas de PVC se degradan al recibir calor y luz. La degradación provoca el empobrecimiento de las propiedades mecánicas, así como un color amarillento. Para evitarlo, se adicionan los estabilizadores en cantidades relativamente bajas.

b) Temperatura de Fusión.

La temperatura de fusión de los compuestos rígidos es de 170°C aproximadamente y de los plastificados 130°C.

3. Propiedades Químicas

El PVC es soluble en ciclohexanona y tetrahidrofurano. Cuando forma un copolímero con el acetato de vinilo o cloruro de vinilideno se reduce su temperatura de deflexión. El PVC puede postclorarse para formar el CPVC, elevando su temperatura de distorsión. Resiste a ácidos y bases fuertes, y regularmente a solventes orgánicos. Tiene buena resistencia a los efectos de los procesos oxidativos de la atmósfera, principalmente al ozono.

4. Propiedades Eléctricas.

El PVC posee un gran poder de aislamiento eléctrico, que se mejora notablemente empleando estabilizadores y cargas como aditivos. Para medir cuantitativamente este aislamiento se emplea el método de resistividad volumétrica. Las resinas de dispersión y solución, debido a la presencia de los diversos aditivos usados durante la polimerización poseen pobres propiedades dieléctricas.

3.5 APLICACIONES DE LOS COMPUESTOS DE PVC

Después de que el PVC ha sido procesado como compuesto, tiene una diversidad de aplicaciones debido a sus múltiples propiedades. En la actualidad, se clasifican en el mercado de acuerdo al proceso de fabricación, tipo de resina y productos obtenidos. Tomando en cuenta el tipo de compuesto utilizado, se presentan las siguientes aplicaciones.

1. COMPUESTOS DE RESINAS DE MASA Y SUSPENSION.

a) Compuestos Rígidos

Entre las principales aplicaciones de este plástico se incluyen garrafones para agua, botellas para champú y aceites comestibles. También se fabrica lámina transparente para envases denominados "Blister Pack", en medicinas, galletas, promociones y opaca para las tarjetas de crédito. La tubería sanitaria e hidráulica también es de PVC rígido, así como los perfiles para persianas, muebles y marcos de ventana.

b) Compuestos Flexibles.

Se utiliza para fabricar películas transparentes para envoltura de carnes y alimentos, cintas adhesivas, forros de carpetas, cortinas para baños, pañales. En calzado para la fabricación de tenis, sandalias y suelas. Para recubrimientos de cable y alambre para la conducción de energía eléctrica y señales de telecomunicaciones. Perfiles fabricados para la industria automotriz y la construcción. También se producen mangueras para jardín, de riego agrícola, ventilación, conducción de aire comprimido y líquidos a presión. Losetas para recubrimiento de pisos.

2. COMPUESTOS DE RESINAS DE DISPERSIÓN.

Los recubrimientos de tela para tapicería, utilizadas en la industria automotriz, del vestido, zapatería, tapiz para paredes, petacas, portafolios, carpetas y agendas. Pielés sintéticas, lonas de camión y manteles individuales. Elaboración de pelotas, muñecas, filtros de aire, carpetas sintéticas y conos de tránsito. Recubrimientos y sellos para las coronas de los envases de refrescos (plastilatas) y de frascos. Por inmersión, guantes domésticos, industriales y recubrimientos de metales. También se usan en la fabricación de artículos pequeños: goma de borrar, juguetes, pinturas e impermeabilizantes.

BIBLIOGRAFÍA Y HEMEROGRAFÍA

1. Mcketta, John J. Encyclopedia of Chemical Processing and Design. 2nd edition. Summary. Marcel Dekker. New York, 1993.
2. BFGoodrich. Geon^R Vinyl Dispersion and Blending Resins. The BFGoodrich Company Chemical Group. EP. Cleveland, Ohio. September, 1983.
3. Kirk - Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 23 4th ed. John Wiley & Sons. New York, 1993.
4. Irvin I. Rubin. Handbook of Plastic Materials and Technology. John Wiley & Sons Inc. 1990.
5. Robert D. Athey, Jr. Emulsion Polymer Technology. M. Dekker. New York, 1991.
6. Ullmann's. Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol A5, A6, A11. 5th edition. New York, 1992.
7. Nass, Leonard I. and C.A. Heiberger (ed) . Encyclopedia of PVC. Vol. 2, 2nd ed. Marcel Dekker. New York. 1988.
8. Mark Bikales. Overbeger. Menges. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol 2, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A. 1989.
9. Wickson, Edward J. Handbook of PVC Formulating. John Wiley & Son. New York, 1993
10. Seymour, R.B. Aditivos para Polímeros desde Agentes de Acoplamiento hasta Estabilizantes Ultravioleta. Hule Mexicano y Plásticos. Vol. 42 No. 481, Septiembre 1986.
11. Herbst, W. , K. Hunger. Industrial Organic Pigments. Chapman & Hall. New York, 1993.
12. Webber, Thomas G. Coloring of plastics. John Wiley & Sons. U.S.A. 1979
13. Meyers, Robert A. Encyclopedia of Physical Science and Technology. Vol. 3. Vol. 11. TRW, INC. Academic Press Inc. 1967.
14. FERRO. Pigmentación de Plásticos. Ferro Mexicana S.A. de C.V. México 1994.
15. Klemptner, Daniel and Frisch c. Handbook of Polymeric Foams Technology. Hanser Publishers. New York, 1991.
16. Rodriguez, Ferdinand. Principios de Sistemas de Polímeros. El Manual Moderno S.A. de C.V. México, 1984.
17. Ramos Carpio, M.A; De María Ruiz M.R. Ingeniería de los Materiales Plásticos. Ediciones Díaz Santos, S. A. Madrid, 1988.
18. D.H. Morton - Jones. Procesamiento de Plásticos. Editorial Limusa. Grupo Noriega Editores. México, 1993.
19. Berins, Michael L. SPI Plastic Engineering handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc. 5th ed. Chapman & Hall. New York - London, 1991.
20. CYDSA. Geon 121 en Formulación de Plásticos. Cydsa. México, 1992
21. Torres, A. Aldimir. Aditivos para Plásticos. Wtco México, S.A. de C.V. México 1993.

CAPÍTULO 4.

LOS PLASTISOLES DE VINILO

4.1	Antecedentes de los Plastisoles	93
4.1.1	Definición y Tipos de Plastisol	93
4.2	Formulación de los Platisoles de Vinilo	94
4.2.1	Resinas de Dispersión	95
4.2.1.1	Copolímeros de PVC	97
4.2.2	Resinas de Mezclado	97
4.2.3	Plastificantes	98
4.2.3.1	Influencia del Plastificante en las Propiedades del Plastisol	99
4.2.4	Estabilizadores	101
4.2.5	Carga	101
4.2.6	Colorantes para Pastisoles de PVC	102
4.2.6.1	Métodos de Pigmentación de Plastisoles	103
4.2.7	Aditivos de Control de Viscosidad	103
4.2.8	Retardantes de Flama	104
4.2.9	Agentes de Soplado	104
4.2.10	Aditivos Diversos	105
4.3	Preparación de Pastas de PVC o Plastisoles	106
4.3.1	Mezclado	106
4.3.1.1	Tipos de Mezcladores de Pasta	107
4.3.1.2	Procedimiento de Mezclado	108
4.3.2	Remoción de Aire. Deaereación	109
4.3.2.1	Métodos de Deaereación del Plastisol	109
4.3.3	Filtrado	110
4.3.4	Almacenamiento y Manejo de Plastisoles	110
4.4	Reología de Plastisoles	111
4.4.1	Equipo de Medición	112
4.4.2	Tipos de Flujo	113
4.4.3	Comportamiento Reológico del Plastisol	115
4.4.4	Control de Calidad del Plastisol	116
4.5	Gelación y Fusión de Plastisoles	116
4.5.1	Factores que Afectan la Fusión	118
4.6	Procesos y Aplicación de Plastisoles	118
4.6.1	Recubrimiento por Esparcimiento	118
4.6.2	Moldeo	119
4.6.3	Procesos Especializados	120
4.6.4	Requerimientos Reológicos Generales de los Plastisoles	120
4.6.5	Artículos de Plastisoles de PVC	121
	Bibliografía y Hemerografía	122

LOS PLASTISOLES DE VINILO

4.1 ANTECEDENTES DE LOS PLASTISOLES

Hay dos opiniones acerca de la primera operación del plastisol. La elección es entre la planta Bitterfield en Alemania y la planta Union Carbide en los Estados Unidos.

Las primeras aplicaciones para plastisoles de vinilo se desarrollaron al inicio de los años treinta en Alemania donde se hicieron considerables usos de aquellos primeros plastisoles crudos para remplazo del caucho. Las primeras resinas comerciales fueron producto de la compañía Union Carbide Chemicals Co. en el Instituto Mellon. Estas resinas polimerizadas por emulsión que podían dispersarse por mezclado en un medio orgánico para formar dispersiones estables, demostraron que la fase suspendida contiene suficientes líquidos polares para tener alguna acción de solvatación en la resina pero no suficiente para disolverlo. Esta técnica fue introducida a la industria de recubrimiento de tela en 1943, y la resina introducida comercialmente en 1944. En la descripción de esta técnica, los términos plastisol y organosol se mencionaron por primera vez. La importancia de este desarrollo fue reconocido por la industria del plástico con el premio de La John Wesley Hyatt Medal en 1950 a G.M. Powell de Union Carbide (1,2)

En 1947 ocurrieron progresos notables en el campo de las dispersiones de vinilo con la introducción comercial por la BFGoodrich Company de una resina tipo plastisol que simplificó la preparación de dispersiones. Esta resina se pudo mezclar por una técnica sencilla de mezclado con niveles relativamente bajos de plastificante y los diluyentes volátiles ya no fueron requeridos.

En los años de 1950 y 1960 se realizaron mejoras a las resinas grado dispersión vía la incorporación de copolímeros, los cuales disminuyen la temperatura de procesamiento del plastisol. Productos de mayor brillo se desarrollaron así como mejoras al control de viscosidad y reproducibilidad de productos.

El descubrimiento del método del plastisol para procesar cloruro de vinilo fue una de las exposiciones incluidas en la presentación de 1968 en La Morley Medal al Dr. Semon de la BFGoodrich Company por la Sección Cleveland de la Sociedad Americana de Química.

En las últimas décadas los esfuerzos se enfocaron sobre seguridad y emisiones al ambiente en forma de desechos, fuego y humo. Se realizaron mejoras al producto en áreas tales como estabilidad al calor del polímero y plastisoles de viscosidad baja que no se vuelven más viscosos con el tiempo. La industria también experimento una consolidación importante, restructuración y cambios de propietarios de compañías de producción.

Actualmente los plastisoles son una útil e interesante aplicación tecnológica de PVC plastificado. En esta tecnología, solamente a elevadas temperaturas, el plastificante es un solvente para el polímero. A temperatura ambiente el plastificante no disuelve apreciablemente al sólido.

4.1.1 DEFINICIÓN Y TIPOS DE PLASTISOL

Los Plastisoles de Policloruro de Vinilo (PVC).

Los plastisoles de PVC comúnmente llamados pastas de vinilo, consisten de una dispersión de resina de PVC de tamaño de partículas finas divididas en un plastificante. Pueden contener desde 25 a más de 500 partes de plastificante por cada 100 partes de resina de dispersión de vinilo; así como otros aditivos para desarrollar características especiales. (3,4)

Los plastisoles no contienen componentes acuosos volátiles y todos los componentes presentes en la fase líquida también están presentes en el estado sólido (fundido); los plastisoles se consideran materiales "sólidos 100% ". Se han desarrollado diversas variaciones de plastisol para alterar las propiedades del líquido así como las del sólido final. Los dos tipos generales de dispersiones de vinilo son:

• **Plastisol Modificado**

Son plastisoles a los cuales se les agrega diluyentes volátiles para reducir la viscosidad del sistema para facilitar el procesamiento; los niveles de plastificante generalmente caen en el rango de 45 - 55pcr. El diluyente esencialmente no tiene ninguna acción solvente para la resina de PVC.⁽⁴⁾

• **Organosol**

Un organosol es un plastisol diluido, se añaden mas de 10 partes de un solvente orgánico volátil por 100 partes de resina al plastificante antes de mezclarlo, los niveles de plastificante están en un rango de 30 - 40 pcr. Los solventes orgánicos volátiles o diluyentes no están significativamente presentes en el producto terminado porque ellos son removidos por el calor (evaporados) durante la fusión. Entonces, ambos plastisoles modificados y organosoles se comportan como materiales que tienen menos de 100% sólidos.⁽³⁾

Los productos pueden producirse en el rango de relativamente duros y rígidos (rigisoles) a muy suaves y flexibles. Las viscosidades pueden variar desde muy bajas a uno muy altas de consistencia parecida a masilla (plastigel).

• **Plastigel**

Los plastigels se hacen agregando a la suspensión de resina y plastificante un jabón metálico o una carga finamente dividida como agente gelante.⁽⁵⁾

4.2 FORMULACIÓN DE LOS PLASTISOLES DE VINILO

El formulador de vinilos primero debe determinar los requerimientos de desarrollo del producto final, tales como dureza, propiedades mecánicas (tensión, elongación y modulo), flexibilidad, propiedades ópticas (brillo y claridad), flamabilidad, resistencia al humo y toxicidad.⁽⁶⁾

Las materias primas que se escogen para la elaboración varían de acuerdo al proceso y a los requerimientos del producto final. Los requerimientos dictan el tipo y cantidad de ingredientes de compuesto.

Ingrediente	Función
1. Resinas de Dispersión	Es una resina muy fina, en el rango de 0.5 a 2.0 micras; partícula que puede ser homo o copolímero
2. Resinas de Mezclado	Partícula pequeña de resina en el rango de 10 - 15 micras usada para disminuir el costo y la viscosidad
3. Plastificantes	Partículas pequeñas suspendidas Imparte flexibilidad Ayuda en proceso
4. Estabilizadores	Inhibe degradación
5. Cargas	Reduce costos
6. Colorantes (Pigmentos y Tintes)	Imparten color
7. Aditivos de Control de Viscosidad	
• Modificadores para aumentar viscosidad	Aumenta viscosidad
• Surfactantes	Reduce viscosidad
• Diluyentes	Reduce Viscosidad
8. Agentes de soplado	Proveen una estructura celular
9. Retardantes de Flama	Retarda la flama
10. Aditivos Varios	
• Agente desmoldante	Reduce fricción
• Promotores de adhesión	Mejoran la adhesión
• Agente Antiestático	Disipan la electrostática
• Agente gelante	Valores altos de viscosidad
• Agente liberador de aire	Libera aire del plastisol
• Absorvedores de humedad.	Absorbe las trazas de agua

Tabla 4.1. Ingredientes Esenciales Típicos en Formulaciones Comerciales de Plastisol .⁽²⁾

Características	Carga	Pigmento	Estabilizador	Cantidad de Plastificante	Tipo de Plastificante	Resina
Propiedades Tensiles	M ^a	-	-	S ^b	M	S
Flexibilidad	M	-	-	S	M	-
Dureza	M	-	-	S	M	-
Resistencia a la flexión a temperatura baja	M	-	-	S	S	M
Brillo	S	S	-	-	-	S
Volatilidad	-	-	-	S	S	-
Extracción	-	-	-	S	S	-
Color	S	S	M	-	-	-
Resistencia a la luz	-	S	S	-	M	-
Costo	S	-	M	M	M	-

Tabla 4.2. Influencia de Ingredientes del Plastisol en las Características del Producto Final.⁽⁷⁾ ^aM = Efecto Moderado; ^bS = Efecto Fuerte.

4.2.1 RESINAS DE DISPERSIÓN

Las resinas de vinilo usadas en plastisoles, llamadas resinas de dispersión o resinas de pasta, son principalmente homopolímeros de cloruro de vinilo de peso molecular alto producidos por la técnica de polimerización de emulsión o polimerización en suspensión. Las resinas de dispersión algunas veces son copolímeros para aplicaciones especiales, los cuales polimerizan con otro monómero: un éster de vinilo (acetato de vinilo) o un ácido carboxílico.

Existen más de 75 resinas comerciales de dispersión de vinilo. Actualmente, se pueden modificar grandes cambios reológicos y de fusión con una selección adecuada de resinas de plastisol. El tipo y nivel de emulsificante usado durante polimerización y los surfactantes añadidos al compuesto que permanecen en el producto afectan las propiedades de uso final.^(1,8)

La razón principal de usar un sistema de resina de dispersión es para obtener el beneficio de las propiedades de fluido. Las propiedades que determinan las calidades reológicas de la resina son:

Tamaño de Partícula

La propiedad peculiar de la resina de vinilo que permite la dispersión de las partículas de resina en plastificante es su fino tamaño de partícula. El rango de las resinas comerciales en tamaño de partícula promedio es de 1 a 5 micras en diámetro. El tamaño de partícula tiene un mayor impacto sobre la reología del plastisol. Para plastisoles es más conveniente utilizar partículas grandes de resina, puesto que se obtiene mejor flujo y mayor estabilidad de la viscosidad con proporciones equivalente de plastificante.⁽⁹⁾

Si la distribución del tamaño de partícula es muy estrecho, las viscosidades de la pasta a corte alto y bajo son muy altas y dilatantes. Al ampliar la distancia del tamaño de partícula, el flujo de la pasta es más pseudoplastico y en general menor que la viscosidad de la pasta a alto corte.

Peso Molecular

El peso molecular es una variable importante, las resinas de peso molecular alto son las de mayor uso en plastisoles debido a que aumentan la viscosidad y requieren altas temperaturas de fusión para desarrollar la fuerza de tensión máxima. A medida que aumenta el peso molecular la temperatura de fusión sube y la temperatura de gelación baja.

Las resinas de dispersión están disponibles en un amplio rango de pesos moleculares, el peso molecular se reporta como el "Valor K", el cual se deriva de las medidas de viscosidad en solución de la resina de PVC en un solvente. El "Valor K" depende del solvente usado, la concentración de PVC y la temperatura de determinación.

Braddicks y Kraus Kopf mostraron que la viscosidad inherente obtenida por el método ASTM D 1243 -79 para PVC proporcionaba números idénticos a medidas de viscosidad intrínseca obtenida a 30°C en ciclohexanona, al menos sobre el rango de viscosidad inherente de 0.42 - 1.37. También desarrollaron una tabla que abarca el rango de viscosidad inherente de 0.40 - 1.36 para convertir viscosidad inherente a viscosidad intrínseca, viscosidad relativa (1g de PVC/100ml de ciclohexanona a 25°C), Valor K Fikentscher, viscosidad específica y peso molecular número promedio.⁽⁶⁾

Las diferencias en las resinas se deben principalmente a la viscosidad inherente. La viscosidad Inherente o V.I. es la medida más común de peso molecular. Las resinas de dispersión caen en el rango típico aproximado de 0.7 a 1.40. ⁽⁹⁾

V _{inh} ^a	Valor K ^b	Valor K ^c	PMPP ^d	PMNP ^e
0.42	-	45	40 000	20 000
0.44	-	46	-	-
0.47	-	47	-	-
0.49	47	48	54 000	26 000
0.52	49	49.3	-	-
0.55	51	50.5	-	30 000
0.57	52	51.5	-	-
0.60	53	52.7	-	-
0.62	54	53.9	70 000	36 000
0.65	55	55	-	-
0.67	57	56.1	-	40 000
0.70	58	57.2	-	-
0.73	59	58.3	-	-
0.75	60	59.5	100 000	45 500
0.78	61	60.6	-	-
0.80	62	61.9	-	50 000
0.83	63	62.9	-	-
0.85	64	64	-	-
0.88	65	65.2	140 000	55 000
0.91	66	66.3	-	-
0.92	67	67.4	-	-
0.95	68	68.5	-	60 000
0.98	69	69.7	-	-
1.01	70	70.8	200 000	64 000
1.03	70.5	72	-	-
1.06	71	73.1	-	-
1.08	72	74.2	-	70 000
1.11	73	75.3	-	-
1.13	74	76.5	260 000	73 000
1.16	-	77.7	-	-
1.21	-	80.3	-	-
1.23	-	80.7	-	80 000
1.26	-	83.1	340 000	82 000
1.28	-	84.8	-	-
1.30	-	86.3	-	-
1.33	-	88	-	-
1.35	-	89.8	-	90 000
1.38	-	91.8	480 000	91 500

Tabla 4.3. Peso Molecular de Composiciones de Resina de PVC, Viscosidad Inherente y Valor K. ⁽⁹⁾ ^a Viscosidad Inherente ASTM D 1243 (Método A); ^b Valor K Ciclohexanona 1%; ^c Valor K 0.5g/100 ml. de ciclohexanona a 25°C; ^d Peso Molecular Peso Promedio; ^e Peso Molecular Número Promedio.

Plastisol y Propiedades del Producto	Efecto de las Características de la Resina			
	Peso Molecular	Tamaño de Partícula	Distribución del Tamaño de Partícula	Cantidad y Tipo de Emulsificante
Preparación de la Pasta	-	S ^b	S	S
Viscosidad del Plastisol	-	S	S	S
Liberación de Aire	-	-	-	S
Gelación	M ^a	M	M	S
Fusión	S	-	-	-
Propiedades Mecánicas	S	-	-	-
Brillo	-	S	M	-
Transparencia	-	S	-	S
Espumado	S	M	-	S
Brumoso (Neblinoso)	-	-	-	S
Flujo Veteado	-	S	-	-
Resistencia al Agua	-	-	-	S

Tabla 4.4. Influencia de las Características de la Resina en el Plastisol y Propiedades del Producto Final. (7)

^aM = Efecto Moderado; ^bS= Efecto Fuerte

4.2.1.1 COPOLÍMEROS DE PVC.

Para plastisoles se usan copolímeros con un alto porcentaje de cloruro de vinilo. Los copolímeros están disponibles con un contenido aproximado de 5 a 10% de acetato de vinilo. La temperatura de fusión disminuye fuertemente por la inclusión de comonómeros como el acetato de vinilo; cambios en otras propiedades también ocurren con el uso de copolímeros, particularmente por los incrementos del contenido de comonómero. (1) Estos incluyen:

- Viscosidad inicial alta
- Rápida viscosidad de envejecimiento
- Gelación más rápida
- Pobre estabilidad al calor a cierta temperatura de procesamiento
- Productos fundidos más suaves. Los productos de compuestos usando homopolímeros son más fuertes que aquellos con copolímeros al ser fundidos.

4.2.2 RESINAS DE MEZCLADO

Las resinas de mezclado son homopolímeros de cloruro de vinilo polimerizado por el proceso de suspensión o masa para formar partículas esféricas finas de baja porosidad. Las resinas de mezclado de plastisol se usan como un reemplazante parcial quizá mayor a 50% de las resinas de dispersión para formar un sistema plastisol con las mismas propiedades de flujo utilizando menos plastificante, lo que hace posible obtener productos terminados de mayor dureza.

Las resinas de mezclado no forman pastas solas y son intermedias en costo entre los tipos grado calandreo y grado dispersión y su incorporación en el sistema plastisol se usa para: (4,7)

- Reducir costos
- Disminuir la viscosidad en formulaciones con bajos niveles de plastificante
- Aumentar la dureza del compuesto fundido
- Cambiar la velocidad de gelación
- Aumentar la liberación del aire
- Mejorar la estabilidad de viscosidad al envejecimiento. Debido al mayor tamaño, las partículas de resina de mezclado segregan y estabilizan más rápido que las partículas de las resinas de dispersión al envejecimiento.

Además, la resina de mezclado reduce claridad y brillo. En una formulación altamente plastificada, las resinas de mezclado imparten tacto más seco al producto terminado.

Categorías Generales de las Resinas de Mezclado de Plastisol

Las resinas de mezclado varían ampliamente en el tamaño de partícula y viscosidad inherente. El tamaño de partícula generalmente se fija en términos del rango en el cual cae el 80% de las partículas.

1. Resinas de Tamaño de Partícula Fina

El tamaño del rango es de 25 a 50 micras. Se usan en trabajo de recubrimiento de esparcimiento donde la eliminación de las partículas gruesas permiten procesar al compuesto a través de los espacios angostos del equipo de recubrimiento sin que las partículas grandes queden atrapadas y rayen el recubrimiento.

2. Resinas de Tamaño de Partícula Grande.

Las resinas de partícula grande en el rango de 50 a 125 micras, son bastante útiles en trabajo de moldeo donde el efecto de reducción de viscosidad asociado con las partículas grandes es ventajoso.

4.2.3 PLASTIFICANTES

La selección del sistema plastificante reviste importancia crítica en la formulación de plastisoles. Como el plastificante es el único medio de dispersión, la selección del tipo y concentración de plastificante para plastisoles determina en gran parte las propiedades de flujo de la pasta de vinilo -viscosidad de plastisol y envejecimiento de viscosidad-. La estructura molecular del plastificante influye en las características de gelación y fusión y en las propiedades del producto final.

Tanto la viscosidad como el poder de solvatación de los plastificantes afectan a la viscosidad del plastisol. En principio, la viscosidad del plastificante determina la viscosidad del plastisol. La acción solvatante del plastificante tiene un marcado efecto en la estabilidad de la viscosidad. Al envejecer, los plastificantes altamente solvataantes hinchan las partículas de resina vinílica y aumentan la viscosidad del plastisol.

Se usa una gran variedad de plastificantes en formulaciones de plastisoles, pero los más comunes se basan en ésteres C4 - C12. Pueden ser ésteres de alcoholes de cadena larga con aromáticos como el anhídrido ftálico (ftalatos); con ácidos dibásicos de cadena lineal como el sebásico o adípico (sebacos o adipatos); con ácidos fosfóricos (fosfatos); o poliésteres como los basados en propilen glicol y ácido sebásico; trimelitados y las parafinas cloradas.⁽⁷⁾

Ésteres Ftalatos.

Los ésteres de ftalato se usan más que ningún otro plastificante en las dispersiones de vinilo y, particularmente el DOP. El DOP es el plastificante básico en formulaciones de plastisoles, es posible mezclarlo con otros plastificantes (DIDP, DINP, BBP, 610P, 711P etc.) para lograr un buen balance en las propiedades del producto y durante el proceso. El DOP muestra mínima interacción con la resina a temperatura ambiente, buenas propiedades de fusión, volatilidad baja, flexibilidad aceptable, buena compatibilidad y rendimiento óptimo a un costo bajo con dosificaciones de 30 a 60 pcr.

Ésteres ftalatos de alcohol de cadena más corta tales como el di-etil y di-butil ftalato son más volátiles pero funden más rápido en las dispersiones debido a su alto porcentaje de aromaticidad. Los alcoholes ftalato de cadena más largas se usan principalmente por su alta permanencia en el producto debido a la baja volatilidad.

Los ftalatos de alcoholes lineales, basados en alcoholes de 7 a 11 carbonos han tenido éxito recientemente ya que imparten menores viscosidades de dispersión y propiedades algo mejores que el DOP a temperatura baja y al mismo precio.⁽⁹⁾

Plastificantes Fosfatados.

Los ésteres de fosfato, tales como el tricresil fosfato (TCP) y octil difenil fosfato son altamente solubles y tienen uso especial en las dispersiones de vinilo. Estos, excepto para trioctil fosfato (TOF), proporcionan viscosidades iniciales y de envejecimiento más altas y temperatura de fusión más baja comparada con el DOP.

Tienen un poder de solvatación alto y se utilizan cuando se requieren temperaturas de fusión bajas, su uso hace posible la incorporación de una gran cantidad de cargas, imparten retardancia a la flama por la formación de carbón durante la combustión, su resistencia a la extracción por aceites es buena, pero están sujetos a la extracción por agua y soluciones de detergentes.

Monoméricos.

Los plastificantes de esta naturaleza se encuentran con mucha frecuencia en los plastisoles debido a su influencia en la estabilidad de la viscosidad. Varían extensamente en la viscosidad de aceite (entonces, la viscosidad de la pasta variará) y en el poder solvente.

Éstos plastificantes estabilizan la viscosidad. Los de mayor uso en plastisoles son los ftalatos con cadenas largas de alcoholes lineales, su costo es relativamente bajo y se obtienen dispersiones de viscosidad baja y buenas propiedades en el producto.

a) Adipatos y Sebacatos.

Esteres de alcoholes de cadena larga de ácidos dibásicos de cadena lineal, tales como el dioctil adipato, sebacato y dioctil azelato, frecuentemente se usan en mezclas por sus baja viscosidad inicial y excelente flexibilidad a baja temperatura en compuestos fundidos. Son más volátiles que el DOP y tienen mayor temperatura de gelación y fusión.

b) Trimelitatos

Los trimelitatos son ésteres monoméricos especializados que están ganando terreno en las formulaciones. Algunos de estos son el trioctil trimetilato (TOTM), triisooctil trimetilato (TIOTM), tri-isononil trimetilato y ésteres similares de alcoholes lineales. Su contribución principal es la baja volatilidad y la resistencia a la extracción por solventes y aceites.

Plastificantes Poliméricos.

Los plastificantes poliméricos como el poliester de propileno glicol y ácido sebásico, encuentran utilidad en dispersiones de vinilo donde contribuyen con baja volatilidad y excelente resistencia a la extracción del producto fundido por solventes. Estos plastificantes son generalmente viscosos por lo que su uso es limitado, casi siempre se mezclan con plastificantes de menor viscosidad. Aumentan la viscosidad, el tiempo y temperatura de gelación de plastisol e imparten estabilidad a la viscosidad.

Epóxicos.

Los plastificantes epoxi tipo soya - aceite tiene efectos similares a aquellos del plastificante polimérico. Como los plastificantes epoxi generalmente son menores en peso molecular que los plastificantes poliméricos, influyen en aquellas propiedades del producto final a un menor alcance. Los ftalatos epoxidados y estearatos se comportan similarmente a los plastificantes de temperatura baja.^(4,9)

La soya epoxidada y aceites de linaza también se usan en cantidades pequeñas para mejorar la estabilidad a la luz y al calor, así como por su acción plastificante, particularmente en formulaciones que contienen compuestos de zinc como estabilizador.

Plastificantes Diversos.

Otros plastificantes altamente solventes utilizados cuando la temperatura de fusión debe mantenerse baja son el butil bencil ftalato y ésteres de ácido benzoico. Estos frecuentemente se usan con dispersiones de copolímeros y resinas de mezclado a una temperatura de fusión menor a 138°C.

Un buen plastificante debe tener baja volatilidad, bajo valor de color, reacción neutral, resistencia a hidrólisis, insolubilidad en agua, resistencia a la flama y no tóxico. Como ningún plastificante puede satisfacer todas estas propiedades varios plastificantes se mezclan para alcanzar las propiedades deseadas del producto final.

4.2.3.1 INFLUENCIA DEL PLASTIFICANTE EN LOS PLASTISOLES

La cantidad de plastificante usado en formulaciones de plastisoles juega un papel principal en determinar la dureza y flexibilidad del producto final y puede variar de 40 - 130 pcr.

Propiedades del Plastisol	Plastificantes
Temperatura de fusión baja	DBP (Dibutil Ftalato), BBP (Butil bencil ftalato) TCP (Tricresil ftalato)
Viscosidad baja	DOA (Dioctil adipato), DOS (Dioctil sebacato) DIPA
Viscosidad alta	BBP, TCP, poliméricos
Temperatura de fusión alta	DIDA (Diisodecil adipato), DOZ (Dioctil azalato) DTDP (Ditridecil ftalato), DOS, poliméricos.

Tabla 4.5. Influencia de Plastificantes en Propiedades del Plastisol.⁽⁷⁾

Propiedades del Producto	Plastificantes
Retardancia a la flama	Fosfatos, Parafinas cloradas
Resistencia al calor y la luz	Plastificantes epoxi
Flexibilidad a temperatura baja	Adipatos, azelatos, sebacatos, ftalatos de cadena recta
Volatilidad baja	Poliméricos, trimelitados, ftalatos lineales, plastificantes epoxi.
Resistencia al manchado	Butil bencil ftalato
Migración baja	Poliméricos, trimelitados.

Tabla 4.6. Influencia de los plastificantes en las propiedades del producto final.⁽⁷⁾

La viscosidad es principalmente una función del nivel de plastificante. Como el nivel de plastificante aumenta, la viscosidad del plastisol baja debido a la dilución del sistema líquido. A la inversa, como el nivel de plastificante se reduce para producir una película dura o moldeada, la viscosidad aumenta.

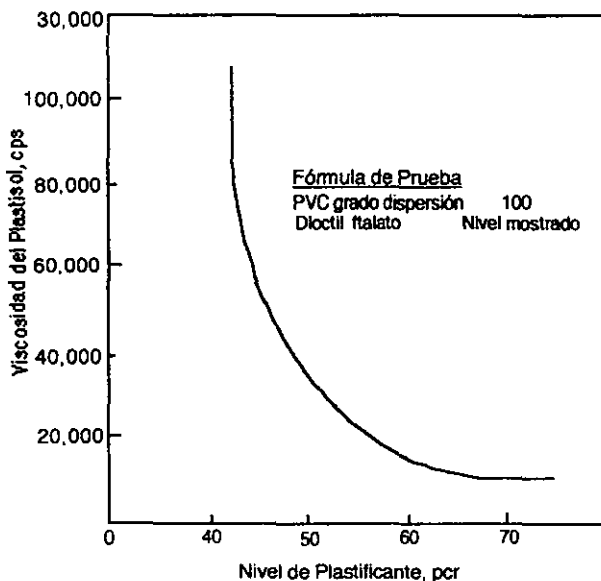


Figura 4.1 Viscosidad del Plastisol como Función del Nivel de Plastificante.⁽⁷⁾

4.2.4 ESTABILIZADORES

Los plastisoles vinílicos siempre llevan estabilizadores para disminuir al mínimo el deterioro por el calor o la luz. El nivel de estabilización térmica que se requiere para los plastisoles no es tan alto como el que se necesita para otros compuestos vinílicos debido al poco antecedente térmico que tienen los plastisoles.

La naturaleza química del estabilizador y el nivel de adición se basa en las propiedades físicas y requerimientos de procesamiento del sistema. El nivel de adición dictado por los requisitos del proceso se considera normal de 2.0 a 5.0 pcr ⁽⁴⁾

Debido a los requerimientos de propiedades de flujo del plastisol, la mayoría de los estabilizadores usados en plastisoles son líquidos. Algunas veces se agregan estabilizadores de tipo sólido para contribuir al incremento del esfuerzo mínimo de deformación o aumentar la viscosidad de la pasta, si estas propiedades se requieren. Los estabilizadores sólidos se agregan en la mayoría de los casos después de que estos se han dispersado completamente en plastificante en un molino de tres rodillos. La mayoría de los absorbedores UV en uso hoy en día son sólidos, por lo cual deben dispersarse por la técnica del molino de tres rodillos.

Los estabilizadores de mayor uso en dispersiones de vinilo son sales de bario, cadmio y sales de zinc de ácidos grasos de cadena larga tales como esteárico, oleico, benzoico y laurico. Aunque los materiales basados en plomo como el fosfito de plomo dibásico, sulfato de plomo tribásico y estearato de plomo dibásico son excelentes estabilizadores térmicos, su uso ha sido limitado a alambre y aplicaciones de cable por razones de toxicidad, ya que al contacto con azufre proveniente de pigmentos o de la atmósfera reaccionan para formar el sulfuro de plomo de color oscuro, produciendo manchas negras. También se usan orgánicos de estaño tales como dilaurato de estaño dibutil y mercaptidas de estaño alquilo y derivados de estaño alquilo de tio ácidos cuando su alto efecto estabilizador garantiza su alto costo.

4.2.5 CARGAS

En los plastisoles las cargas generalmente se usan para reducir costos de materia prima, además de ayudar a controlar las propiedades de flujo e impartir propiedades especiales.

Un primer criterio de selección de cargas es el efecto de la adición de carga en la viscosidad, añadiendo una carga generalmente aumentará la viscosidad. Una guía para determinar hasta que punto ocurre esto es por la propiedad que tienen las cargas de absorber aceite, la densidad, el tamaño de partícula, forma y distribución de partícula, características de superficie y concentración de la carga usada. Dependiendo del valor de absorción de aceite del material inerte, una carga debe:

- Mejorar las características de desgaste
- Reducir el ataque de superficie
- Resistencia a la abrasión
- Ninguna adherencia.
- Bajar las propiedades Tensiles
- Aumentar la dureza del producto
- Bajar flexibilidad
- Aumentar las temperaturas de procesamiento

Las cargas con alto factor de absorción de aceite, producen un plastisol menos fluido, aumenta el esfuerzo mínimo de deformación, además de aumentar la viscosidad final de la pasta; mientras que una carga de menor absorción tiene un efecto relativamente bajo sobre el flujo. Si se añaden pequeñas cantidades de carga no hay pérdida significativa en las propiedades físicas. La densidad alta de la carga es útil para la reducción de costo.

Los tipos mas comunes de cargas utilizadas en plastisole en la actualidad incluye los carbonatos de calcio tipos silicatos y asbestos de partícula fina seleccionada o arcillas. También estan disponibles diferentes silica gel, baritina, yeso, alumbres y óxido de antimonio. Las variables principales con cargas para recubrimiento por esparramiento son:

Tamaño de partícula

El tamaño de partícula esta entre 1 y 5micras. Magnitudes superiores a las 5micras puede dificultar la obtención de una mezcla homogénea y empeorar la resistencia a la tracción y el alargamiento. Las magnitudes de partícula inferiores a 1micra originan una absorción de plastificante creciente, con lo que la dureza "shore" aumenta.⁽⁹⁾

Tratamiento de superficie

Los materiales de tamaño de partícula fina tienden a incrementar viscosidad y aquellos materiales al recibir tratamiento de superficie tienden a disminuir la viscosidad.

4.2.6 COLORANTES PARA PLASTISOLES DE PVC.

Los plastisoles de vinilo usan pigmentos y tintes para impartir un color al producto final. Una de las propiedades más importantes de un pigmento usado en un sistema plastisol es la fácil dispersión en el sistema y está relacionada con el tamaño de las partículas hasta el punto de que el pigmento debería dispersarse lo más posible para alcanzar un tamaño de partícula óptimo para conseguir las propiedades máximas de comportamiento óptico.^(1,10)

Los tintes son materiales solubles en el PVC- polímero y toman parte en la matriz del polímero sólo como el plastificante lo hace durante el proceso de fusión.

Los pigmentos son insolubles en el PVC y el plastificante por lo que conservan su estructura de partícula en la parte fundida. Los pigmentos pueden ser orgánicos o inorgánicos pero deben ser insolubles en el sistema plastisol. Los pigmentos adecuados para usarse en plastisoles son:

1. Pigmentos Inorgánicos.

Dióxido de titanio blanco.

El dióxido de titanio blanco es el de mayor uso en plastisoles. Tiene buena resistencia a la luz, al calor y a la migración y su costo es barato.

Óxidos de hierro

Los pigmentos de óxido de hierro son fuertes, tienen buena estabilidad a la luz y son relativamente baratos, sin embargo, no se recomiendan para aplicaciones a temperatura alta.

Cadmio - Seleniuro

Los pigmentos de cadmio-seleniuro son buenos principalmente respecto a que son estables a la luz y el calor, resistencia a ácidos y álcalis; pero son relativamente débiles en intensidad de color. Generalmente son mas difíciles para igualar color que los óxidos de hierro.

2. Pigmentos Orgánicos.

Negro de Carbono

Los pigmentos tienen efectos sobre la reología de la dispersión. Los negros con área de superficie grande actúan como formadores de película. Si esto no se desea, la adición de surfactantes reduce la interacción de partículas en el pigmento.

Verdes y azules de ftalocianina

Muchos colorantes pueden causar una alteración de propiedades reológicas en exceso extremo de lo que su concentración indica. Los pigmentos verdes y azules de ftalocianina y algunos negros pueden causar altas viscosidades de pasta.

Pigmentos Fluorescentes

Algunos pigmentos de interés especial incluye aquellos que producen efectos metálicos, pearlescentes y fluorescentes en el vinilo. Los materiales sensibles al calor como pigmentos fluorescentes son ventajosos ya que la historia térmica de las dispersiones de vinilo es menor que para compuestos procesados por fusión.

4.2.6.1 MÉTODO DE PIGMENTACIÓN DE PLASTISOLES

Los pigmentos que se incorporan en el sistema plastisol se pueden adquirir en el mercado en forma de dispersiones de pigmentos en plastificante o dispersiones de pigmentos, resina vinílica y plastificante en forma de polvo seco.⁽¹⁾

1. Pigmentos en Pasta

Las dispersiones de pigmento en plastificante simplemente se mezclan con el plastisol, cuando el plastisol se prepara en mezcladores intensivos de baja velocidad. El vehículo plastificante para hacer la pasta es muy importante, pues debe ser del mismo tipo de la resina que se va a colorear para que no se tengan incompatibilidades en el producto final. La viscosidad de las pastas es variable, pueden ser muy fluidas o muy espesas, dependiendo del vehículo y pigmentos usados y de la concentración de sólidos. Los pigmentos que se utilizan en los plastisoles generalmente se dispersan en pequeñas cantidades de plastificante en un molino de tres rodillos "tipo tintas" antes de agregarse al plastisol.

2. Pigmentos en Polvo Seco

Puede también incorporarse como polvos secos de pigmentos colorantes, resina vinílica y plastificante cuando se usan mezcladores de corte alto y velocidad alta.

4.2.7 ADITIVOS DE CONTROL DE VISCOSIDAD

1. Modificadores para aumentar Viscosidad

Se pueden usar aditivos para aumentar la viscosidad (rara vez se necesitan técnicas para aumentar viscosidad con ingredientes de nivel bajo). La función de los modificadores para aumentar la viscosidad en recubrimiento de tela es para controlar la penetración de tela y flotación del pigmento.

Polvo de Sílice.

Además de los pigmentos y cargas con alta absorción de aceite, el polvo de sílice de tamaño de partícula muy fino, es un excelente coagulante disponible para el control de viscosidad. Sólo es necesaria una pequeña cantidad de dicho compuesto debido al efecto poco común de este tipo de sílice "coloidal". Para mejores resultados deben dispersarse bien antes de mezclarse, aunque también el mezclado simple puede ser satisfactorio.

Agente Tixotrópico organo - metálico

Otros materiales específicos también están disponibles para aumentar la viscosidad. Uno de estos, descrito como un agente tixotrópico organo-metálico (complejos orgánicos de calcio líquido), tiene la ventaja de ser líquido y por lo tanto su incorporación en el compuesto plastisol es completamente simple en contraste con los materiales en polvo.

2. Surfactantes Para Reducción de Viscosidad.

A fin de bajar la viscosidad inicial de los plastisoles se agregan surfactantes, los cuales son agentes líquidos de superficie activa que actúan reduciendo la estructura interpartícula en la dispersión. El efecto es principalmente a corte bajo.

La adición de surfactantes es útil cuando el compuesto es demasiado viscoso para fluir por gravedad del mezclador a la bomba, o ser bombeado a la cabeza del recubridor, o bien para permitir que líneas de flujo fluyan después de que el recubrimiento se aplica. Aunque varios tipos de surfactantes están disponibles para uso en plastisoles, los más comunes caen en la clase de:

Éster de Polietilén Glicol

Son predominantemente mono- y diésteres de ácido taurico y oleico. Estos varían en la longitud de la cadena polioxi-etileno, con los monoésteres de peso molecular alto pobres en estabilidad al calor pero efectivos en la reducción de viscosidad y liberación de aire. Los ésteres de peso molecular bajo son más estables al calor pero su solubilidad excesiva en plastificante limita su efectividad. Entre los agentes de esta clase están el monolaurato de polietilén glicol. Otros aditivos disponibles para reducir la viscosidad del plastisol son el ácido oleico y ciertos aceites de silicón de peso molecular bajo.⁽¹⁾

Los surfactantes deben ser totalmente compatibles con el compuesto de vinilo en el nivel al cual se usan, generalmente por encima de 1% del peso del compuesto total aunque es preferible una proporción menor.

Depresores de Viscosidad

Los depresores de viscosidad actúan en conjunto con surfactantes ya presentes en la resina y el sistema estabilizador, por lo tanto se deben probar en cada formulación. Además el modo de adición puede ser importante; generalmente la adición es más efectiva al inicio de la mezcla antes de que la resina sea humedecida con el plastificante. Las ventajas de depresión de viscosidad vía modificadores puede ser sopesada contra posible pérdida en claridad de película y estabilidad al calor. (9)

3. Diluyentes para Reducción de Viscosidad

El uso de surfactantes se ha mencionado para reducción de viscosidad de corte bajo. Cuando es necesario controlar la viscosidad de corte alto del compuesto en un rango de recubrimiento consistente con las altas velocidades de corte usadas en recubrimiento de tela, se usan diluyentes volátiles para diluir la fase plastificante.

Diluyentes.

Los diluyentes son materiales orgánicos volátiles; principalmente de naturaleza alifática, cuando se agregan a un plastisol reducen marcadamente la viscosidad y aumentan la relación entre la viscosidad y el esfuerzo mínimo de deformación. Son miscibles con la mayoría de los plastificantes, y en combinación con el plastificante moja satisfactoriamente la resina para formar una pasta coherente sin grumos. También imparten estabilización de viscosidad dado que son no polares, sin embargo, no contribuyen a la solvatación de la resina y deben ser en la mayoría de los casos evaporados a bajas temperaturas antes de la fusión o se obtendrán burbujas y ampollas.

Los hidrocarburos aromáticos y alifáticos son los diluyentes de uso más común pero se prefieren los alifáticos porque tienden a hinchar menos las resinas.

Dispersantes.

Los dispersantes son diluyentes orgánicos volátiles, principalmente hidrocarburos aromáticos y tienden a solvatar e hinchar las partículas de la resina produciendo altas viscosidades. Son particularmente útiles para desarrollar buena fusión en compuestos con niveles de plastificante menor a 35 partes de plastificante por 100 partes de resina (p/cr). Algunas veces el plastificante es llamado dispersante no volátil.

En este grupo de diluyentes se incluye metil etil cetona, metil isobutil cetona acetone, ciclohexanona, tolueno, xileno y diisobutil cetona. Frecuentemente, en compuestos que contengan bajos niveles de plastificante (poliméricos) un balance de mezclas diluyente-dispersante son más efectivos tanto para la reducción de viscosidad como para las propiedades de fusión.

4.2.8 RETARDANTES DE FLAMA

Los plastificantes fosfato (fosfato triario y fosfato diarilo alquilo) reducen la flamabilidad. El óxido de antimonio a un nivel de 1-6p/cr sigue siendo el material retardante de flama disponible más efectivo. Si este pigmento blanco no se usa, los ésteres fosfato brominados o clorados son útiles. (12)

4.2.9 AGENTES DE SOPLADO

Los plastisoles incorporan diferentes tipos de agentes de soplado químico y surfactantes para espumado mecánico. Los primeros son los que más se aplican, siempre que un sistema se pueda mezclar a una temperatura menor que la temperatura de descomposición del agente de soplado. Las características importantes de un agente de soplado son: su temperatura de descomposición, el volumen de gas generado por unidad de peso y la naturaleza del residuo después de descomponerse. Los agentes de soplado que se recomiendan para los plastisoles de vinilo se muestran en la tabla 4.7. y en cada caso el gas que se genera es nitrógeno.

Descripción Química	T. D. A. ^a °C	R. D. P. ^b °C	Rendimiento de gas m ³ /g	Referencia.
A. Compuestos azo				
Azobisformamida (Azodicarbonamida)	195 - 200	160 - 200	220	1
Azobisisobutironitrilo	115	90 - 115	130	2
Diazoaminobenceno	103	95 - 105	115	3
B. Compuestos nitrosos N				
Dimetil N-N' dinitroso N-N' tereftalamida	105	90 - 105	126	4
Dinitroso N - N' pentametilentetramina	195	130 - 190	265	5
C. Hidrácidos de sulfonilo				
Hidrácido del bencensulfonilo	> 95	95 - 100	130	6
Hidrácido del sulfonil (4) tolueno	103	100 - 106		6
Hidrácido del disulfonil 1-3 benceno	146	115 - 130	85	6
Hidrácido del disulfonil 3-3' defenilsulfona	148	120 - 130	110	6
Hidrácido del oxibis 4,4' (bencensulfonilo)	150	120 - 140	125	6 y 7

Tabla 4.7. Agentes comerciales para espumado.⁽⁵⁾ ^aTemperatura de descomposición en el aire. ^bRango de descomposición en plásticos. ¹Reporte final del BIOS 1150, 23. Patente Alemana 871,835. ²Práctica Alemana de los Plásticos. De Bell-Richardson p. 456 (1946). Patente Alemana 899,414. ³Patente de los E.U.A. 2,299,593. ⁴Patente de los E.U.A. 2,754,326. ⁵Patente de los E.U.A. 2,491,709. ⁶Patente Alemana 821,423. Patente de los E.U.A. 2,626,933. ⁷Patente de los E.U.A. 2,552,065.

4.2.10 ADITIVOS VARIOS

Además del proceso y posible modificación del compuesto a través de la selección discreta de resina, plastificante y aditivos, el desarrollo de propiedades específicas es posible por medio del uso de aditivos particulares.

Agentes Desmoldantes. Lubricantes

En algunas operaciones de moldes se desea que el plastisol sea fácilmente removido del molde. Esto se puede lograr recubriendo el molde con algún lubricante adecuado e incorporando dicho lubricante a la formulación del plastisol. Entre los materiales que funcionan como lubricantes en la formulación de plastisoles están algunos jabones, ácidos grasos libres, algunos plastificantes incompatibles y silicones.

Promotores de adhesión para plastisoles.

Los compuestos de homopolímeros de vinilo fundidos no adhieren bien al metal, vidrio, cerámica, nylon o poliéster. Existen dos formas de mejorar adhesión: (1) usando un plastisol compuesto de una mezcla de metil metacrilato y una resina epoxi no esterificada disuelta en un solvente orgánico y; (2) incorporación de un ingrediente al compuesto para provocar la adhesión.⁽¹⁾

Agentes Antiestáticos

El PVC tiende a mantener las cargas estáticas acumuladas en su superficie, ya que no es conductor eléctrico, provocando la atracción de polvo, adhesión con otros materiales y generación de chispas eléctricas capaces de propiciar un incendio. Los agentes antiestáticos disipan la electrostática del polímero y evitan los problemas antes descritos. Se clasifican en agentes internos y externos.

1. Agentes Antiestáticos Internos

Se adicionan al plástico durante su procesamiento. Después de un tiempo migran a la superficie y ejercen su función. Ejemplos de este tipo son alquisulfonatos de sodio (el más usado), sales de fósforo y azufre, sales cuaternarias de amonio, ésteres de polietilén glicol y aminas etoxiladas.

2. Agentes Antiestáticos Externos

Se aplican sumergiendo los productos moldeados en solución, para generar una película que haga las veces de antiestático. Ejemplos son soluciones alcohólicas jabonosas, polioles y poliglicoles.

Agentes gelantes

Los agentes gelantes se usan frecuentemente para producir plastisoles con valores altos de viscosidad y esfuerzo mínimo de deformación, generalmente llamados plastigeles. El agente gelante de uso más común es el estearato de aluminio.

Agente liberador de aire

Los aditivos de silicón con peso molecular mayor que el de los tipos de depresores de viscosidad ayudan a liberar aire del plastisol. Los silicones de peso molecular alto son incompatibles en materiales fundidos y sangran a la superficie haciéndola ligeramente resbaladiza.

Absorvedores de humedad

El óxido de calcio absorbe las trazas de agua en el plastisol las cuales pueden originar burbujas durante la fusión.

4.3 PREPARACIÓN DE PASTAS DE PVC o PLASTISOLES

4.3.1 MEZCLADO

Para utilizar un polímero en la elaboración de productos, por lo común, hay que mezclarlo con otros ingredientes. La mezcla es la operación más importante que precede la conversión de un material polímero en su configuración final porque aumenta la uniformidad de la composición. Las propiedades físicas y químicas y la apariencia dependen grandemente de la uniformidad de la composición.

Un aspecto muy importante para lograr una buena producción y acabado de un producto de PVC depende fundamentalmente de la adecuada preparación de un compuesto, considerando para ello una formulación balanceada y técnica correcta de mezclado. El proceso de mezclado opera sobre el principio básico de que todos los ingredientes se incorporan y mezclan en una sola operación para producir una pasta o plastisol cuando se utiliza una resina de dispersión.

Como la operación de mezclado es un proceso intermitente, es muy importante seguir una técnica de mezclado adecuada y definida para lograr una mezcla homogénea y de calidad uniforme y consistente.

EQUIPO DE MEZCLADO.

Para la preparación de plastisoles se debe considerar el equipo de mezclado disponible, las características de los ingredientes y su orden de adición. Uno de los factores más importantes que debemos tener presente, es la suficiente acción cortante que debe obtenerse en el mezclador para producir una dispersión satisfactoria. Otros factores importantes a ser considerados son:⁽⁶⁾

1. Propiedades reológicas de la pasta resultante

- Pseudoplástico
- Dilatante
- Viscosidad aparente (alta o baja)

2. Procedimiento de carga:

Se refiere a si el proceso de mezclado se realizará en etapas. Esto puede causar un cambio en las propiedades reológicas durante las etapas adicionales.

3. Geometría y tamaño de áreas de mezclado

- Tamaño del lote (grande o pequeño)
- Características de los componentes
- Facilidad de vaciado
- Facilidad de limpieza

4. Otros

- Facilidad de manejo
- Requerimientos de potencia

4.3.1.1 TIPOS DE MEZCLADORES DE PASTA

La resina se puede dispersar en plastificante con mezcladores relativamente sencillos. Sólo es necesario suficiente corte para desintegrar los aglomerados dispersos. Es importante que la temperatura del plastisol durante mezclado se mantenga menor a los 35°C, de otro modo, puede resultar en solvatación demasiado rápida de las partículas de la resina, pobre control de viscosidad y fusión prematura de las partículas de la resina.

Originalmente se uso una gran variedad de mezcladores para la preparación de plastisoles de PVC, pero con los años estos se han reducido a dos tipos, los cuales se clasifican de acuerdo a la intensidad de mezclado en:

1. MEZCLADORES DE ALTA VELOCIDAD O DISOLVEDORES.

Mezcladores verticales equipados con una aspa agitadora de diseño especial al final de la flecha vertical, el aspa gira a alta velocidad para crear una enorme turbulencia en el área que rodea al aspa agitadora. En dicha área de turbulencia las partículas se dispersan por el impacto a alta velocidad de unas con otras y también por el esfuerzo cortante del agitador. Esto puede provocar un sobrecalentamiento que se evita efectuando el mezclado en una pequeña porción de toda la mezcla en un momento dado, disipando enseguida el calor generado en toda la mezcla.

En el equipo de mezclado de alto corte y alta velocidad no hay necesidad de limitar el contenido de plastificante para conseguir corte alto. Todos - o casi todos - los líquidos pueden ser pesados en el tanque de mezclado. Las velocidades altas conducen a rápido calentamiento por esfuerzo cortante, por lo tanto, el tiempo de mezclado y las temperaturas deben ser cuidadosamente controlados. El ciclo de mezclado después de la adición de resina es corto (15 a 30 minutos).^(1,4)

Los mezcladores de alta velocidad se fabrican en diferentes capacidades y su velocidad de agitación es de 600 a 6000 rpm. Se usan ampliamente para plastisoles de viscosidades bajas (menores a 20 000 centipoises).⁽¹⁾

2. MEZCLADORES DE BAJA VELOCIDAD

El equipo de mezclado de corte alto y velocidad baja se considera el mejor para plastisoles. Estos mezcladores son ventajosos para plastisoles con alta viscosidad (20000 - 10000 centipoises). Generalmente están encaquetados para control de temperatura.⁽⁹⁾ Los mezcladores de corte alto y baja velocidad son convenientes para procedimientos de mezclado de dos etapas:

1^a Etapa

El plastisol se mezcla cargando todos los ingredientes secos (sólidos), pero solamente parte del plastificante (50 - 55 partes en peso de plastificante por 100 partes en peso de resina). El bajo nivel de plastificante da como resultado una viscosidad alta, y así un corte alto. La dispersión generalmente se mezcla en esta forma por aproximadamente dos tercios del ciclo total.⁽⁹⁾

2^a Etapa

El plastificante restante se añade para "bajar" la pasta. El ciclo de mezclado total oscila en un tiempo de 30 a 60 minutos.

a) Mezcladores Planetarios

Mezcladores de diseño vertical, provistos de una o dos aspas que giran en doble movimiento tipo planetario con lo que desarrollan esfuerzos cortantes para dispersar las partículas de la resina en el sistema plastificante. Los mezcladores de éste tipo son convenientes para la preparación de pastas altamente viscosas ya que al trabajar a baja velocidad minimizan el riesgo de sobrecalentamiento de la pasta, pero estos no son óptimos para preparaciones mayores de 1000L. Los mezcladores planetarios requieren ciclos largos de mezclado. Existen diferentes versiones desde el punto de vista de diseño de aspas aunque todos trabajan sobre el mismo principio.

b) Mezcladores Internos

Los mezcladores internos son muy versátiles. Además de proporcionar excelente mezclado de corte, la mayoría de estas unidades están equipadas con chaquetas de agua y tapas de ajuste forzado para mezclado bajo condiciones de vacío. El mezclado en vacío es importante para muchas aplicaciones ya que remueve el aire ocluido en partículas y de mezclado el cual puede formar burbujas y ampollas en la fusión.

Mezcladores Tipo Nauta

Son los desarrollos más recientes en mezcladores internos. El mezclador tipo nauta tiene buena aceptación ya que corresponde a un término medio entre los mezcladores planetarios de baja velocidad y los mezcladores de alta velocidad. Tienen la forma de un cono invertido y emplea un tornillo sin fin como agitador, el cual gira sobre su propio eje mientras describe una órbita sobre la periferia del tanque cónico. Pueden manejar mezclas de viscosidades del doble de lo que pueden manejar los mezcladores de alta velocidad; sin embargo, no alcanzan a mezclar materiales muy viscosos como lo hacen los mezcladores de baja velocidad. Esta previsto con control de temperatura y vacío en la cámara de mezclado.

Mezcladores de Baja Velocidad	Mezcladores de Alta Velocidad
Manejan sistemas más difíciles de dispersar	Ciclos más cortos
No sobrecalientan la dispersión	Mayores capacidades
Ciclos prolongados	Sobrecalientan la dispersión
Menor capacidad	No pueden manejar sistemas altamente viscosos
	Tienden a incorporar aire a la mezcla

Tabla 4.8. Ventajas y Desventajas de los Mezcladores de Alta y Baja Velocidad.

4.3.1.2 PROCEDIMIENTO DE MEZCLADO

Las resinas de pasta tienen un tamaño de partícula comprendido de 0.2 a 2 micras por lo que al hacerse la dispersión se forma un sistema coloidal complejo, de tal manera que, sus características están influenciadas por cambios en el procedimiento de mezclado o preparación. Así, la temperatura alcanzada durante el mezclado influye sobre el grado de penetración del plastificante en las partículas de resina. Se pueden producir variaciones debido al grado de acción de esfuerzos cortantes, orden de adición y por interacción de agentes surfactantes de diversos ingredientes, por lo que es recomendable seguir fielmente un determinado orden de adición para asegurarse de obtener un plastisol preparado siempre con el mismo procedimiento.⁽⁹⁾

El orden de adición de los ingredientes y la secuencia de operaciones de mezclado se determinan por el tipo de mezclador y los ingredientes de la fórmula. En general, el criterio a usar es tener un material suave, cremoso en apariencia y libre de aglomerados.

1. Plastisoles de Baja Viscosidad.

Para mezclar plastisoles de baja viscosidad, se recomienda agregar una parte de los componentes líquidos (30 a 45 partes) sobre los ingredientes sólidos y mezclar hasta formar una dispersión. Como precaución se debe utilizar agua para enfriamiento o pausas para prevenir que la temperatura de la mezcla no exceda de 35°C. Después de la dispersión mencionada se agrega de forma lenta el resto de los ingredientes líquidos.⁽⁹⁾

2. Plastisoles de Alta Viscosidad.

Para mezclar plastisoles de alta viscosidad, se cargan al mezclador todos los ingredientes líquidos y una porción de los componentes sólidos. El resto de los ingredientes sólidos se agregan gradualmente para asegurar la obtención de una dispersión uniforme.

4.3.2 REMOCIÓN DE AIRE. DEAEREACIÓN.

En el mezclado de plastisoles la dispersión atrapa aire fácilmente, a menos que el mezclado se desarrolle en un equipo con una cámara de vacío, el aire aparece como burbujas pequeñas en la fusión o bien queda finamente disperso que no se le puede ver. Las posibles causas de la oclusión de aire son (1) Como resultado de la turbulencia durante mezclado, ya que a mayor agitación se atrapa mayor cantidad de aire y, (2) Aire ocluido en algunos polvos secos que se introducen a la mezcla (propiedad inherente de los ingredientes secos) tales como cargas, pigmentos y estabilizadores. La combinación de estos factores determinan la cantidad ocluida así como la rapidez de su liberación. (6)

La deaereación no siempre es necesaria ya que el uso final dicta la necesidad de hacerlo o no hacerlo. En el plastisol de superficie que se utiliza en recubrimiento de poco espesor, es importante efectuar la deaereación para prevenir burbujas o imperfecciones en el producto terminado. La deaereación no es necesaria para plastisoles espumados.

4.3.2.1 MÉTODOS DE DEAEREACIÓN DEL PLASTISOL.

1. Deaereación como parte de la etapa de mezclado. (Aplicación de vacío)

El método más eficiente de deaereación de plastisoles consiste en aplicar presión reducida durante el ciclo de mezclado en mezcladores equipados con vacío. La mayoría de los equipos pueden estar equipados para operación de vacío que dinámicamente remueve el aire. Para la completa remoción del aire, el nivel de vacío debe alcanzar 27 - 28 in. Hg (75 - 50 mm Hg). Las técnicas de vacío son más efectivas si la evacuación de la pasta se realiza directamente durante el ciclo de mezclado. (4)

2. Deaereación como una etapa separada después de mezclado. (Acción centrífuga)

Cuando los tipos de mezcladores equipados con vacío no están disponibles, se aplica vacío a la mezcla preparada por un proceso de deaereación separado. El proceso de deaereación separado se efectúa como proceso intermitente o continuo y puede ser uno o una combinación de: vacío, esparciendo la dispersión para formar una película delgada activando así la liberación de aire y fuerza centrífuga. Los métodos de este tipo son:

a) Sistema de deaereación de plastisoles para operación intermitente o continua .

Del tanque de abastecimiento, el plastisol se bombea a una cámara de vacío adaptada con una serie de conos distribuidores. Esto permite al plastisol formar una película delgada, exponiendo mayor área de superficie para facilitar remoción de aire. Aunque este sistema trabaja, no es tan efectivo como cuando la evacuación se lleva a cabo durante el ciclo de mezclado. Después de un corto periodo el lote deaereado se puede expulsar del tanque por aire comprimido a un recipiente de donde se alimenta para las operaciones de producción.

b) Versator

El Versator es un aparato deaereador continuo y consiste de una cámara de vacío con un disco en la forma de un tazón abierto en el interior el cual gira a velocidades de 90 a 600 rpm. El material que va a ser deaereado fluye a través de un anillo sobre la superficie del disco rotatorio. La fuerza centrífuga esparce el plastisol para formar una película delgada, al tiempo que se aplica vacío para efectuar la deaereación. Esta técnica no sólo proporciona una alta eficiencia de deaereación (libera aire y otros gases difusos y disueltos) sino que también aumenta homogenización del plastisol. (6)

3. Deaereación a través de un molino de pintura de tres rodillos

Después de la preparación del plastisol, este se pasa a través de un molino de tres rodillos para reducir por compresión el tamaño de las partículas gruesas en el plastisol que no se dispersarán completamente en el mezclador. Es importante que el molino no esté demasiado apretado y que la temperatura de operación se mantenga menor a 35°C, ya que temperaturas más altas aumentan la viscosidad del plastisol .

4. Adición de un agente tensoactivo

En este método se adicionan silicones como Dow Corning 200 para acelerar la liberación de aire durante el mezclado y el almacenamiento.

4.3.3 FILTRADO

La mayoría de los plastisoles preparados en la planta contienen algunos objetos externos indeseables tales como pedazos de bolsas de papel, fibras, fragmentos de metal del equipo usado y partículas sólidas secas o sin humedecer las cuales deben removerse. La filtración de plastisoles puede realizarse a través de un tamizador de malla metálica de 60 -100.⁽⁶⁾ Para aplicaciones críticas se dispone de sistemas de filtrado más sofisticados. Los dos tipos comunes de filtros son:

1. Filtros tipo cartucho

Consiste de un tubo tipo cartucho con los elementos del cartucho hechos de algodón, fibra de polipropileno, fibra de vidrio, etc.

2. Filtros de malla de canasta y bolsa.

La mayoría de los filtros tipo canasta pueden servir ya sea como un tamizador o como saco. Como un tamizador, el bastidor consiste de canastas perforadas de acero inoxidable. Los tamaños de perforación pueden variar. Los filtros de bolsa se usan para remover partículas muy finas sin dispersar y extrañas, las bolsas están disponibles con retención de tamaño de partícula de 1 a 800 micras. La filtración se realiza bajo presión.

4.3.4 ALMACENAMIENTO Y MANEJO DE PLASTISOLES

Después de la preparación de la dispersión de vinilo es importante proteger la homogeneidad de la mezcla durante almacenaje y manejo.

Almacenamiento.

El almacenamiento de plastisoles debe considerarse en función de tiempo y temperatura. Las precauciones que se recomiendan son:

- Los mejores materiales para el equipo de mezclado y almacenaje son: acero al carbón y acero inoxidable. Generalmente no hay interacción entre acero al carbón y la dispersión de vinilo, pero el acero inoxidable se recomienda para evitar oxidación en la dispersión. Además siendo un color contaminante, los óxidos de hierro pueden causar descomposición de la resina durante la fusión
- Para minimizar el incremento de viscosidad, el almacenaje debe ser menor de 38°C y cercano a 24°C como sea posible. Los recipientes que contienen plastisol no deben exponerse en forma directa a la luz solar durante las estaciones calurosas y en el interior del almacén deben estar lejos de radiadores, líneas de vapor u otras fuentes de calentamiento.⁽⁹⁾

Si el plastisol se expone a bajas temperaturas se debe tomar precaución para prevenir condensaciones que lo contaminen. El almacenamiento a bajas temperaturas no tiene efectos adversos aunque de momento se muestre muy viscoso, sin embargo, este es un incremento reversible y cuando se lleva a temperatura ambiente la viscosidad vuelve a su valor normal. El incremento de viscosidad a baja temperatura no es similar al incremento provocado por una temperatura elevada ya que ese incremento depende únicamente de la temperatura mientras que el último se debe al incremento de la solvatación del plastificante sobre la resina, de ahí la necesidad de evitar el almacenamiento a temperaturas mayores a 35°C.

- Se recomienda usar el plastisol tan pronto como sea posible después de su preparación. Los períodos de almacenamiento varían considerablemente de acuerdo a la formulación y a los plastificantes utilizados en la misma. Cuando se tienen prolongados períodos de almacenamiento, pueden ocurrir asentamientos de resinas, cargas o pigmentos. El grado de asentamiento está relacionado con el tamaño de partícula de los ingredientes secos, la viscosidad de la dispersión y el efecto solvatante de los plastificantes usados. Este asentamiento puede eliminarse con modificaciones a la formulación y con una ligera agitación; la agitación lo restituye a su condición original.

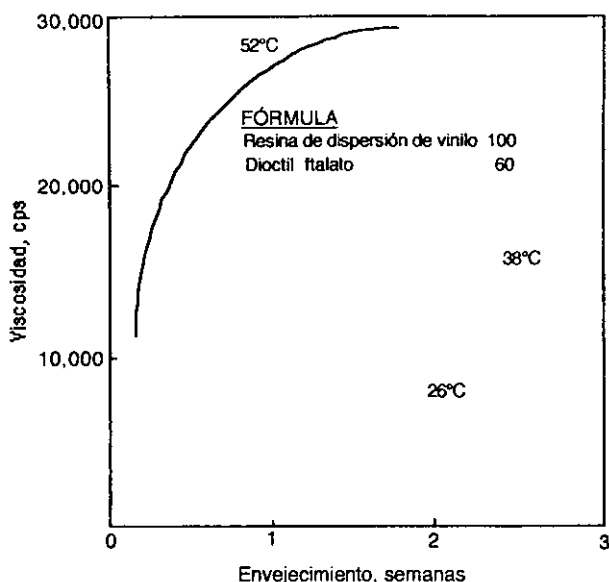


Figura 4.2. Efecto del Tiempo y Temperatura de Almacenamiento sobre la Viscosidad de un Plastisol.

Manejo.

• Si se usan bombas, éstas deben ser del tipo de desplazamiento positivo y deben usarse a una capacidad menor de su capacidad nominal para evitar aumentos de temperatura. No deben usarse bombas centrífugas o de engranes debido a que pueden someter al plastisol a altos esfuerzos cortantes provocando un aumento en la temperatura y una solvatación de la resina, aumentando la viscosidad o provocando la gelación del plastisol.

• Se pueden usar recipientes de alimentación gravitacional o aire presurizado para suministrar el material al punto de uso.

4.4 REOLOGÍA DE PLASTISOLES

Porque un plastisol es un sistema líquido, sigue ciertas reglas y regulaciones de flujo de fluidos. Un entendimiento de estos principios son esenciales en la formulación, procesamiento y comportamiento en uso final de plastisoles. La selección adecuada de los ingredientes, que dan la clase de flujo necesario es lo que hace que una determinada aplicación tenga éxito.

La **Reología** es la rama de la ciencia que se dedica al estudio de las características de flujo de fluidos y deformación. Uno de los principales estudios de reología de plastisol es la relación entre velocidad de corte y esfuerzo cortante, expresado a través del concepto de viscosidad.

La **Viscosidad (η)** es una medida de la resistencia al flujo líquido (de cualquier tipo de fluido) y se define como la relación de esfuerzo cortante (F) entre velocidad de corte (S). El **Esfuerzo Cortante (F)** es la fuerza tangencial por unidad de área aplicada a una placa de líquido. La **Velocidad de Corte (S)**, es la relación de cambio de rapidez con la distancia en el sistema de lámina. ^(1,2) (Ver tabla 4.3)

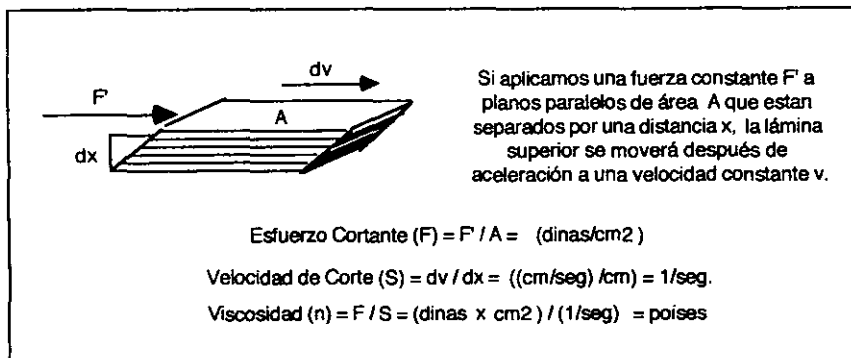


Figura 4.3. Definición de Viscosidad (Flujo Laminar).⁽⁴⁾

4.4.1 EQUIPO DE MEDICIÓN

Para desarrollar un entendimiento básico de reología es necesario examinar los instrumentos que miden las propiedades de flujo. Para generar datos de esfuerzo - deformación, el instrumento debe ser capaz de producir un valor del esfuerzo asociado con la velocidad de corte.

Los dos tipos de instrumentos utilizados para plastisoles que pueden producir valores reológicos, que generan relaciones de esfuerzo-velocidad son:

1. Viscosímetro Rotacional Brookfield

El viscosímetro Brookfield es el instrumento más ampliamente usado para determinar la viscosidad a velocidades de corte relativamente bajas. Es un viscosímetro del tipo rotacional, puede medir un rango de velocidades de corte en los diferentes modelos y el rango de viscosidades se limita al tipo de rotor utilizado.

El viscosímetro Brookfield consiste de un disco de diferentes tamaños suspendido de un rotor que gira en el plastisol para medir el torque requerido a una velocidad (rpm) especificada. La diferencia en torque requerida para la rotación es una medida del esfuerzo cortante y la velocidad de rotación es una medida de la velocidad de corte. Dependiendo del modelo, la velocidad rotacional puede variar de 0.5 a 100 rpm. La viscosidad se calcula de esta, tomando en cuenta el disco particular que se usa. El disco seleccionado esta relacionado con la viscosidad del plastisol que se prueba, los cilindros más pequeños se usan para plastisoles más viscosos. Generalmente las viscosidades se determinan a 2 y 20 rpm o 3 y 30rpm. El reporte de la viscosidad Brookfield debe incluir la temperatura de la muestra, el modelo de viscosímetro y el número de rotor usado y tiempo de acondicionamiento de la muestra.

A pesar de todo, la velocidad de corte es baja comparada a los niveles alcanzados en la planta durante el recubrimiento por esparcimiento a velocidades altas. Otros instrumentos pueden usarse para esas velocidades altas. Una determinación de un punto único (a una velocidad de corte) con el viscosímetro Brookfield da una viscosidad aparente la cual es útil para comparaciones de viscosidad de corte bajo.

2. Reómetro de Extrusión Severs.

El instrumento para medidas de plastisoles de características de velocidad de corte alto. Es un viscosímetro del tipo capilar (presión - orificio) y el rango de velocidades de corte es de 10^2 a $2 \times 10^3 \text{ seg}^{-1}$.

El reómetro de extrusión Severs consiste de un capilar de precisión unido a un deposito en el cual el plastisol se somete a una presión por arriba de 0.689 MPa. La presión que se ejerce es una medida del esfuerzo cortante y el volumen de plastisol extruido por unidad de tiempo es una medida de la velocidad de corte. Dado que existen capilares con orificios de diámetro nominal de $1/16''$ a $1/8''$, se tiene un amplio rango de efluente para obtener velocidades de corte.

4.4.2 TIPOS DE FLUJO

Un **Fluido** puede ser desde una sustancia de consistencia como el agua a una masa altamente viscosa como el plástico. El fluido puede tener un número infinito de viscosidades, dependiendo de las velocidades de corte, el tiempo bajo corte y la temperatura a la cual se obtienen las medidas de flujo ⁽⁴⁾

1. Fluido Newtoniano.

Líquido que a temperatura constante muestran un velocidad de corte o de flujo directamente proporcional al esfuerzo cortante aplicado, entonces, la viscosidad es independiente de la velocidad de corte ⁽⁴⁾

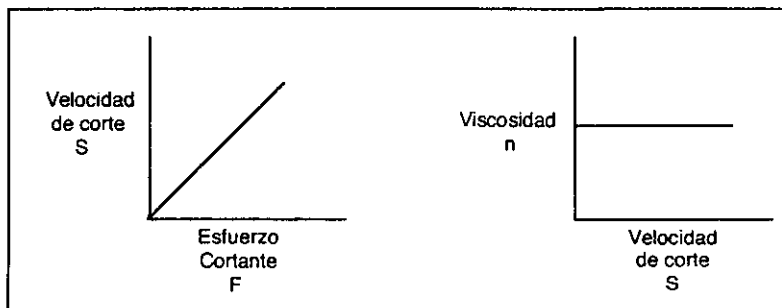


Figura 4.4. Fluido Newtoniano

2. Fluido No - Newtoniano

El flujo no es proporcional a la fuerza cortante que se le aplica, así que la viscosidad medida bajo cualquier determinada condición debe considerarse como "**Viscosidad Aparente**", es decir, la viscosidad que el material tendría si fuera un Newtoniano.⁽⁴⁾ La viscosidad aparente de un No-Newtoniano depende de la velocidad de corte a la cual se mide.

Debido a la importancia que las propiedades de fluidos tienen en el procesamiento de plastisoles, es importante describir los fluidos No-Newtonianos en todas sus manifestaciones:

a). Flujo Plástico. (Plásticos Bingham)

El flujo plástico se refiere a materiales que tienen un esfuerzo mínimo de deformación ("valor yield") definido, junto con una curva de flujo en línea recta. El esfuerzo mínimo de deformación es el esfuerzo (fuerza en dinas por centímetro cuadrado) mínimo que debe ejercerse sobre un fluido en reposo para iniciar el flujo.⁽¹⁾

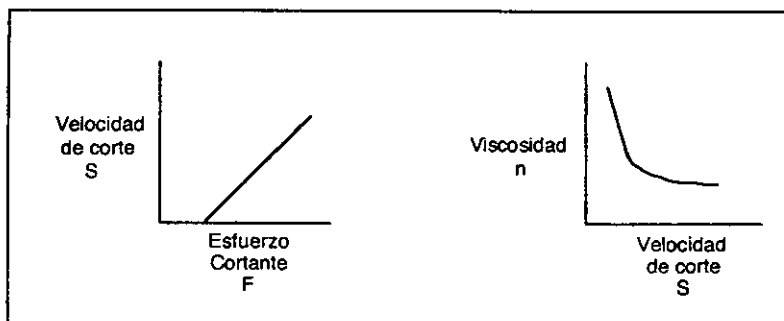


Figura 4.5. Carácter Reológico del Plástico Bingham.

b). Flujo Pseudoplástico.

Un fluido es pseudoplástico si la viscosidad disminuye con el aumento de la velocidad de corte. Muchos fluidos han sido observados para los cuales la velocidad de corte aumenta más rápido que el esfuerzo cortante. (9)

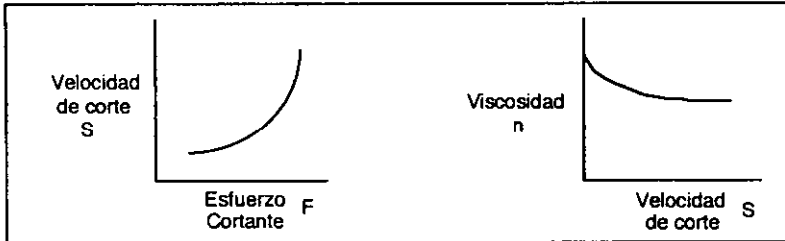


Figura 4.6. Carácter Reológico de un Fluido Pseudoplástico.

c). Dilatancia.

Un fluido es dilatante si se presenta un aumento reversible isotérmico en consistencia de viscosidad aparente con el incremento de la velocidad de corte. (1)

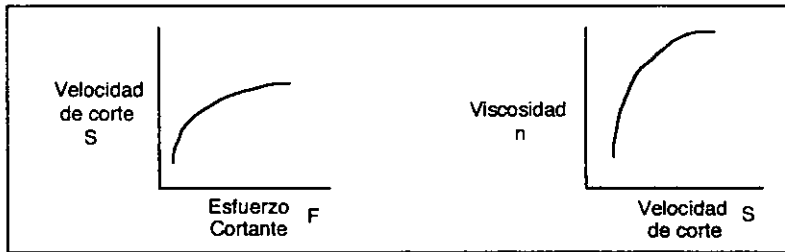


Figura 4.7. Carácter Reológico de un Fluido Dilatante.

d). Tixotropía

Muchas veces el término se aplica a flujo pseudoplástico. Un fluido es tixotrópico si la viscosidad disminuye con el tiempo de agitación a velocidad de corte constante. La tixotropía siempre esta presente cuando se obtiene una curva de histéresis. La curva de histéresis se forma a causa del incremento de tiempo finito entre la parte ascendente y descendente de la curva. (4)

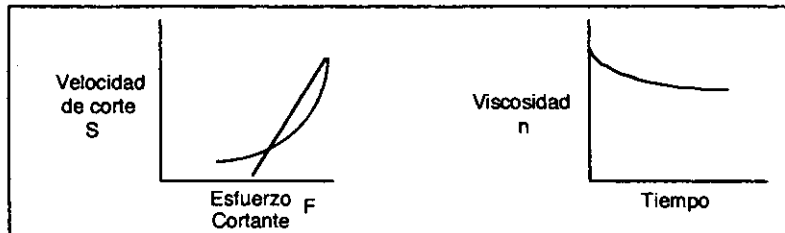


Figura 4.8. Carácter Reológico de un Fluido Tixotrópico.

e). Reopexía

La reopexía se presenta cuando la viscosidad aumenta con el tiempo de agitación a velocidad de corte constante. (4)

4.4.3 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DEL PLASTISOL.

No existe ninguna certeza sobre el mecanismo exacto del comportamiento reológico de los plastisoles de vinilo dado que es complejo y se ve afectado por muchos factores como:

- Relación de mezclado polímero/plastificante
- Tipo de plastificante y su interacción con el polímero
- Tamaño y distribución de partículas primarias de la resina de dispersión
- Estructura, forma, porosidad y superficie de las partículas secundarias de la resina de dispersión después de secado y molienda.
- Cantidad y tipo de surfactantes añadidos durante la polimerización o en la pasta.
- Peso molecular y distribución de peso molecular de la resina de dispersión
- Condiciones de preparación de la pasta (temperatura de mezclado, tiempo e intensidad).
- Otros ingredientes de la formulación
- Procedimiento de mezclado
- Temperatura de almacenamiento.

La resina de dispersión controla la reología global del plastisol, mientras que los otros ingredientes influyen en la magnitud de la viscosidad. Los altos polímeros y cargas que se agregan aumentan las viscosidades y exageran tendencias reológicas inherentes en el sistema. Similarmente, reduciendo la cantidad de plastificante o cambiando a uno de tipo más activo se produce una viscosidad mayor y acelera el envejecimiento de viscosidad debido a la fracción de volumen aumentado de las partículas y la solvatación incrementada del polímero. La viscosidad de la fase de plastificante misma influye en la viscosidad total. Si la temperatura aumenta demasiado durante el proceso de mezclado, ocurre una solvatación más rápida del polímero con un consecuente aumento en viscosidad y prematuro envejecimiento de viscosidad.

La mayoría de los sistemas líquidos simples exhibe flujo Newtoniano donde la viscosidad es independiente de la velocidad de corte. La viscosidad o características de flujo de un plastisol exhibe un comportamiento no Newtoniano. Sobre un rango amplio de velocidad de corte, el plastisol exhibe los siguientes tipos de flujo, factor importante en el procesamiento. (7.9)

- a) Dilatante: Viscosidad aumenta con el incremento de la velocidad de corte
- b) Pseudoplástico: Viscosidad disminuye como aumenta la velocidad de corte

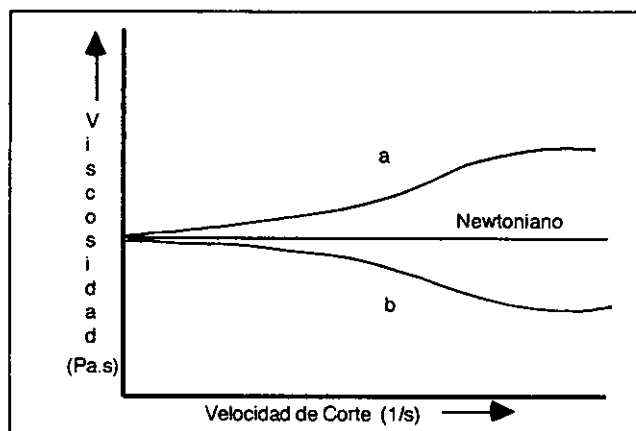


Figura. 4.9. Efecto de la Velocidad de Corte en Fluidos. (a) dilatantes y (b) pseudoplásticos.

A velocidades de corte bajo los plastisoles son generalmente pseudoplásticos, a valores intermedios muestran dilatancia y pueden algunas veces llegar a ser pseudoplásticos nuevamente a velocidades de corte más altos. Se debe tener cuidado para evitar formular plastisoles muy dilatantes, ya que estos pueden dañar al equipo de mezclado y bombas durante preparación y transferencia. Estos plastisoles dan como resultado pobre control de espesor de recubrimiento, atrapan aire y en general, afectan negativamente a la mayoría de las operaciones del plastisol y desarrollo del producto.

4.4.4 CONTROL DE CALIDAD DEL PLASTISOL

El control de calidad del plastisol debe practicarse mediante métodos sencillos y eficientes antes de proceder a procesar la mezcla ya preparada. El control más importante de un plastisol radica en verificar su viscosidad, ya que presenta inestabilidad con el tiempo debido a interacción entre el plastificante y el polímero, por lo que es importante considerar la temperatura y fijar la viscosidad de plastisoles sobre un rango amplio de velocidades de corte y efectuar las medidas en periodos de tiempo controlados cuidadosamente después de mezclado para obtener comparaciones significativas. Las propiedades del plastisol que se deben controlar son:

1. Viscosidad Brookfield.

Viscosidad a baja velocidad de corte. Se reporta en función de la velocidad de las espigas del Viscosímetro Brookfield (revoluciones por minuto). Esta propiedad tiene influencia prácticamente en todos los procesos, ya que siempre en alguna etapa del proceso se requiere el flujo del material.

2. Índice de Viscosidad.

El índice de viscosidad se define como la relación de valores de viscosidad a diferentes velocidades, por ejemplo, el cociente de la viscosidad a 5 rpm entre la viscosidad a 50 rpm. Este concepto varía según el caso ya que también se utilizan: viscosidad a 2.5/viscosidad a 25; viscosidad a 10/viscosidad a 100; etc. Este índice nos da una medida del esfuerzo mínimo de deformación del sistema de dispersión.

3. Viscosidad Severs

Viscosidad a alta velocidad de corte y tiene especial interés en aplicaciones de recubrimiento y donde el plastisol requiere ser bombeado. Se reporta en función de la presión aplicada y el flujo obtenido. Viscosímetro Severs.

4. Estabilidad de Viscosidad.

Esta propiedad también se reporta como **Viscosidad de Envejecimiento**. Todos los plastisoles una vez preparados tienden a aumentar su viscosidad, este incremento debe ser lo menor posible en función del control de proceso. Se reportan las diferencias de viscosidad después de ciertos periodos de tiempo de envejecimiento.

4.5 GELACIÓN Y FUSIÓN DE PLASTISOLES

Para que un plastisol sea útil, debe pasar del estado líquido a un sólido homogéneo por la aplicación de calor. Los plastificantes y mezclas de plastificantes son solventes pobres para resinas de PVC sólido a temperatura ambiente; como aumenta la temperatura del plastisol, el plastificante primero penetra, luego hincha y solvata la resina.

Esta conversión toma lugar en dos etapas: La **gelación** que se define como el cambio del estado líquido a semisólido y, la **fusión** que es cuando se alcanza una fase homogénea a nivel molecular entre el polímero y el plastificante, los cuales se deben a la solvatación de la resina por plastificante a temperaturas elevadas.⁽¹⁾

Gelación:

Al inicio el plastisol se calienta lentamente y el primer cambio que ocurre es una ligera disminución de viscosidad; la viscosidad del plastificante disminuye como lo hace la viscosidad del plastisol. Al mismo tiempo, las partículas de polímero absorben plastificante y se hinchan reduciendo la fracción de plastificante líquido y la viscosidad aumenta rápidamente, particularmente a una temperatura de 49 - 93°C. **Punto o Rango Gel.**

El punto conocido como el **Punto o Rango Gel** del plastisol, es el punto donde la resina absorbe el plastificante, en un compuesto muy suave, la resina disuelve en el plastificante y el sistema se seca. Debido a que cada partícula de la resina aparece separada, el gel resultante no tiene propiedades físicas útiles. Como la temperatura aumenta, los límites interpartículas desaparecen y la cadena del polímero progresivamente llega a ser cada vez más enmarañada y empieza el desarrollo de las propiedades físicas, donde la etapa de gelación se considera completa y empieza el proceso de fusión. (2)

Fusión:

Continuando el calentamiento del plastisol, el polímero parcialmente funde y fluye en una masa continua; es el estado llamado **Punto o Rango de Fusión**. Después de que la viscosidad de fundido alcanza un máximo comienza a disminuir, al fundir los pequeños cristales los límites de partículas desaparecen a 160°C y las propiedades de tensión se desarrollan de 190 - 200°C cuando se completa la fusión. (1)

Los procesos de gelación y fusión de plastisoles se pueden examinar (con un reómetro de torque) determinando los cambios de viscosidad del sistema líquido, la resistencia a la tensión y los cambios en las propiedades complejas de viscosidad y viscoelasticidad en el rango de temperatura de 25 a 200°C. Un entendimiento del mecanismo de gelación y fusión y su efecto en los procesos de aplicación es esencial para la utilización satisfactoria de plastisoles de vinilo.

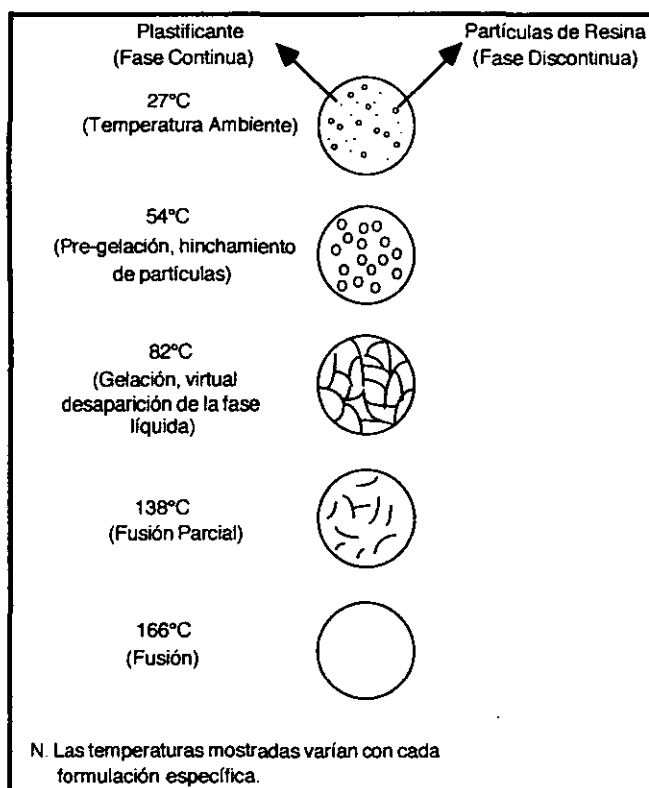


Figura 4.10. Gelación y Fusión del Plastisol. (4)

4.5.1 FACTORES QUE AFECTAN LA FUSIÓN

Los factores que afectan la fusión del plastisol también afectan la gelación en la misma dirección aunque no necesariamente en proporción directa. Estos factores están en función de las diferencias en la resina en:⁽⁹⁾

- Tamaño de Partícula
- Distribución del tamaño de partícula
- Morfología de las partículas
- Peso Molecular

A mayor tamaño de partícula, por ejemplo, con adición de resina de mezclado, aumentan la temperatura de gelación o tiempo debido a que reduce la penetración del plastificante dentro de la resina.

Las resinas de peso molecular bajo comienzan la fase de gelación más temprano y completan el proceso de gelación a una temperatura mucho menor, aunque el punto gel puede diferir por solo unos pocos grados. El mismo resultado se obtiene con plastificantes de mayor acción de solvatación; temperaturas menores de fusión y gelación. En otras palabras, la temperatura de fusión incrementa como el parámetro de interacción polímero - plastificante incrementa.

Aumentar el peso molecular conduce al aumento de fuerza de fundido a temperaturas más altas de fusión pero más lenta gelación. La temperatura de fusión óptima representa la temperatura a la cual el compuesto desarrolla las propiedades máximas.

4.6 PROCESOS Y APLICACIONES DE PLASTISOLES

Los plastisoles son los más versátiles de todos los compuestos del PVC. Los plastisoles se convierten por calor de una forma líquida de un compuesto de PVC de fácil uso en un producto sólido. Esta tecnología hace posible la aplicación de los plastisoles por diferentes procesos de recubrimiento y moldeo.^(4,8,9,14)

4.6.1 RECUBRIMIENTO POR ESPARCIMIENTO.

De los métodos de aplicación, el recubrimiento por esparcimiento es el de mayor uso. Los plastisoles de vinilo se pueden usar para recubrimiento de varios sustratos tales como: telas tejidas, papel y telas no tejidas, metales y fibras de vidrio. El proceso en su forma más sencilla consiste de equipo de desenrollado y rebobinado, una cabeza de recubrimiento, una zona de fusión, labrado en relieve opcional y una zona de enfriamiento. Cada aplicación necesita su propia formulación, en las cuales debe usarse el grado apropiado de resina y plastificante para dar las características reológicas requeridas. Los mecanismos más importantes de esparcimiento para aplicaciones de dispersiones son:

Recubridores de Cuchillas

Son el aplicador más sencillo para recubrimientos de dispersión a telas planas. El espesor de recubrimiento es controlado por el espacio entre la cuchilla y la tela.

Recubridores de Rodillo.

Minimizan tachado y rayado cuando el recubrimiento se transporta en exceso en la tela y se obtienen velocidades rápidas de recubrimiento.

Recubrimiento Celular

Las telas de vinilo espumado se hacen aplicando una capa delgada de plastisol sólido en un papel de transferencia estampado en relieve, después una capa de recubrimiento grueso de plastisol espuma y finalmente se coloca en una tela delgada. El compuesto se funde y se quita el papel de transferencia.

La capa de espuma se produce usando técnicas de espumado mecánico y espumado químico que usan la inyección directa de gases y descomposición térmica de la azodicarbonamida respectivamente.

4.6.2 MOLDEO.

1. Moldeo por Inmersión o Recubrimiento por Inmersión.

El moldeo por inmersión y el recubrimiento por inmersión son realmente uno mismo. En moldeo por inmersión, se refiere al proceso de sumergir un molde en el plastisol y entonces fusionar el recubrimiento de plastisol que se adhiere a al molde y desprendimiento de la parte de vinilo del molde o mandril. En recubrimiento por inmersión, el objeto se sumerge en el plastisol, y el plastisol que queda en la superficie se funde para dar un recubrimiento vinilo; el recubrimiento de plastisol llega a ser una parte funcional del molde, y el molde puede tener o no un adhesivo. La parte vinilo se convierte en parte del producto terminado.

El recubrimiento y moldeo por inmersión se puede realizar en caliente o frío, en un proceso por lote o por un proceso continuo altamente automatizado. Comúnmente se usa más el proceso por lote cuando se va ha recubrir sólo pocas partes iguales o un número grande de partes diferentes.

a) Proceso de Inmersión en caliente.

El proceso de inmersión en caliente se usa para tomar ventaja de las características inherentes de calor de gelificación del plastisol que origina un recubrimiento gelado sobre el molde caliente que se va a formar.

b) Proceso de Inmersión en frío.

En este proceso un molde frío o a temperatura ambiente se sumerge en plastisol y luego se funde.

Sistema automático de inmersión en caliente.

Este sistema esta diseñado para recubrir diferentes tipos de mangos de herramientas, tales como alicatas y cortadores de cable a una velocidad de 450 a 1000 piezas por hora. Los mangos que se van a recubrir son de acero y se desengrasan con vapor antes de entrar a la máquina de recubrimiento. El espesor de recubrimiento es aproximadamente 1/8 de pulgada. La máquina diseñada con circuito cerrado requiere un mínimo de espacio útil de trabajo.

2. Moldeo por Vaciado.

El moldeo por vaciado puede considerarse como un proceso de inmersión a la inversa, en el cual se recubre el lado interno del molde en lugar del lado exterior. En el proceso básico de moldeo, el molde hueco se llena con plastisol, luego el molde se expone a calor moderado, gelificando una capa interior o pared de plastisol en el molde, se invierte el molde para echar el exceso de plastisol líquido y luego se calienta el molde para fundir la capa de plastisol previamente gelada. El molde se enfría y se remueve la parte terminada.

3. Moldeo Rotacional

En moldeo rotacional el plastisol se vacia en un molde dividido, el molde se cierra y se calienta hasta alcanzar la temperatura de fusión del plastisol, mientras que simultáneamente gira alrededor de dos ejes perpendiculares para que la fuerza centrífuga distribuya al plastisol uniformemente en sus paredes. Después de gelación y fusión el molde se enfría en un baño de agua, se abre y se saca el artículo terminado.

4. Moldeo de Piezas

a) Moldeo en Cavidades

El moldeo de cavidades es el proceso más sencillo para la producción de partes moldeadas sólidas, consiste en vaciar un plastisol en un molde, calentarlo para que gele y luego fundir al plastisol que después se enfría y se desprende del molde la parte formada.

b) Moldeo en el Producto

El moldeo en el producto es un proceso de moldear directamente o sobre el artículo terminado. Es una técnica sencilla que se ha usado exitosamente para introducir empaques y superficies en un producto. Los filtros de aire automotriz constituyen un uso de gran volumen para plastisoles moldeados en el producto.

c) Moldeo a Presión Baja

Los plastisoles se pueden inyectar en moldes cerrados con bombas de desplazamiento positivo a baja presión, luego los moldes se colocan en hornos para fundir el plastisol. El detalle del molde se reproduce exactamente y se pueden obtener productos con espesores mayores a dos pulgadas.

4.6.3 PROCESOS ESPECIALIZADOS⁽¹⁾

• Recubrimiento de Hebra

Los plastisoles se han usado por muchos años como recubrimientos protectores en varios filamentos, cables y cordones de tejidos. Las fibras de vidrio se recubren a velocidades de 150 a 180 m/min con la velocidad variando acorde al espesor del recubrimiento deseado y el tipo de calor de fusión usado (radiante o convección). Las fibras de vidrio recubiertas después se tejen en varios tipos de telas protectoras.

• Recubrimiento por Aspersión

Como los plastisoles son líquidos se pueden asperjar en moldes o partes. La viscosidad de una formulación especial es no fluida después de asperjarse. Se pueden alcanzar espesores de más de 1.3mm en un paso sencillo en un panel vertical. Las partes se calientan y enfrían y luego se desprenden del molde o se dejan como recubrimiento. Muchos revestimientos de tanques se producen por esta técnica.

• Extrusión.

Los plastisoles se pueden extruir como un medio de preparación de materiales parcialmente fundidos para moldeado subsecuente o como un medio de producción de artículos terminados. La extrusión de plastisol es una forma ideal para producir formulaciones de vinilo de Durómetro bajo. Estos compuestos son muy difícil de producirse por el molino convencional de dos rodillos debido a la adhesión a los rodillos y la baja viscosidad del compuesto fundido. El método de alimentación del plastisol al extrusor depende de su viscosidad.

4.6.4 REQUERIMIENTOS REOLÓGICOS GENERALES DE LOS PLASTISOLES

	V.C.B	R.C.B	V.C.A	R.C.A	V.G	V.F
ESPARCIMIENTO						
Recubridores de Cuchillas						
1. Tejido holgado	B-M	A	B-M	A	b	M-A
2. Tejido apretado o superficie continua	B	B	B	A	b	M-A
Recubridores de Rodillo^c						
1. Tejido holgado	B	A	B	M	b	M-A
2. Tejido apretado o superficie continua	B	B	B	M	b	M-A
VINILOS CELULARES						
(A) Soplado químicamente						
1. Recubrimiento	B-M	B-M	B	A	R	B-M
2. Moldeo	B-M	B-M	a	a	R	A
(B) Espumado mecánicamente	B-M	M-A	B	A	R	M-A
INMERSIÓN						
1. Caliente	M	M-A	a	a	L	A
2. Frio	M-A	A	a	a	R	A
VACIADO	B-M	M-A	a	a	d	A
ROTACIONAL	B-M	B	a	a	L	A
RECUBRIMIENTO DE HEBRA	B-M	B-M-A	B	MA	R	A
ASPERSIÓN						
1. Vertical	B-M	A	B	A	b	A
2. Horizontal	B-M	B	B	A	c	M-A

Tabla 4.9 . Requerimientos reológicos generales de plastisoles para aplicaciones específicas.⁽⁶⁾

B= Bajo, M= Medio, A= Alto, MA= Muy Alto, R= Rápido y L= Lento. ^a No importante para esta aplicación. ^b Depende del calor disponible. ^c Los mismos principios aplican para recubridores de cuchillas, pero requerimientos de corte alto son mas severos. ^d Depende del substrato.

V.C.B = Viscosidad de Corte Bajo; R.C.B.= Razón de Viscosidad Aparente de Corte Bajo, V.C.A.= Viscosidad de Corte Alto, R.C.A.= Razón de Viscosidad Aparente de Corte Alto; VG= Velocidad de Gelación, V.F. =Viscosidad de Fusión.

4.6.5 ARTÍCULOS DE PLASTISOLES DE PVC

En la siguiente tabla se presentan los artículos típicos producidos por los diferentes procesos de plastisoles.

PROCESO	PRODUCTOS
Recubrimiento por Esparcimiento	Tapicería para transportes Techos de coches descapotables Telas para ropa Cubiertas de pared Zapatos Botas Cubiertas de piso Respaldo de alfombras Recubrimiento de papel
Moldeo • Inmersión • Vaciado • Rotacional	Soportes de alambre, soportes de galvanoplásticos, partes eléctricas, cubiertas de bujías, asas de herramientas, conos para seguridad del tráfico, guantes de trabajo, obstáculos (vallas). Botas, juguetes, caras de muñecas, respaldos para la cabeza, almohadillas para aterrizaje violento, presillas de conexión para cinturones de asientos de carro y cubiertas para cambios de velocidad, descansos para brazos en autos. Bulbos de jeringa, tanques de almacenamiento, balones inflables, muñecas, juguetes, maletas, asientos de bicicleta
Moldeo de Piezas • Cavidades • En el producto • Presión Baja	Cebos de pesca, tapones de evacuación, juguetes Filtros de aire para autos, juntas para canal de desagüe, interiores de las tapas de botellas Manteles, tapetes para autos, muñecas
Procesos Especializados • Recubrimiento de Hebra. • Recubrimiento por Aspersión	Telas metálicas para ventanas y puertas (protección contra los insectos) Recubrimientos protectores y decorativos para muebles y aparatos

Tabla 4.10. Procesos y Productos de Plastisoles.⁽²⁾

BIBLIOGRAFÍA Y HEMEROGRAFÍA

1. Berins, Michael L. SPI Plastic Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc. 5th ed. Chapman & Hall. New York - London, 1991.
2. Irvin I. Rubin. Handbook of Plastic Materials and Technology. John Wiley & Sons Inc. New York, 1990.
3. Shwartz, Seymour and Goodman, Sidney H. Plastics Materials and Processes. Van Nostrand Reinhold Company Inc. 1982.
4. Nass, Leonard I. Encyclopedia of PVC. Vols. 2, 3. 2nd ed. Marcel Dekker. New York, 1988.
5. Rodríguez, Ferdinand. Principios de Sistemas de Polímeros. El Manual Moderno S.A. de C.V. México, 1984.
6. Wickson, Edward J. Handbook of PVC Formulating. John Wiley & Sons. New York, 1993.
7. Ullmann's. Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vols A6, A21 5th. ed. New York, 1992.
8. Kirk - Othmer (eds). Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 23 4th. edition. John Wiley & Sons. New York, 1993.
9. BFGoodrich. Geon^R Vinyl Dispersion and Blending Resins. The BFGoodrich Company Chemical Group. EP. Cleveland, Ohio. September 1983.
10. Meyers, Robert A. Encyclopedia of Physical Science and Technology. Vol. 11. Academic Press Inc. 1987.
11. FERRO. Pigmentación de Plásticos. Ferro Mexicana S.A. de C.V. México 1994.
12. CYDSA. Geon 121 en Formulación de Plásticos. Cydsa. México D.F. 1992.
13. Kwak, Seung-Yeop. Structural Changes of PVC Plasticsols in Progress of Gelation and Fusion as Investigation with Temperature-Dependent Viscoelasticity, Morphology, and Light Scattering. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 56. 1995. pp. 1683-90
14. D.H. Morton - Jones. Procesamiento de Plásticos. Limusa. Grupo Noriega Editores. México 1993.
15. Riande, E. Objetivos Actuales en la Investigación de la Reología de Polímeros. Hule Mexicano y Plásticos. Vol. 43 No. 479, Diciembre de 1987.
16. Mark. Bikales. Overbeger. Menges. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2nd. edition. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A, 1989.

CAPÍTULO 5.

ESPUMAS FLEXIBLES DE PLASTISOLES DE VINILO

5.1	Los Plásticos Espumados	124
5.1.1	Teoría del Proceso de Expansión	124
5.1.2	Métodos Generales de Espumado	125
5.1.2.1	Clasificación de los Métodos Generales de Espumado	125
5.1.2.2	Técnicas de Producción de Espumas	126
5.1.3	Clasificación de los Plásticos Espumados	127
5.1.4	Propiedades y Métodos de Prueba	127
5.1.5	Mercado y Usos de los Plásticos Espumados	129
5.2	Espumas de PVC	129
5.2.1	Principios Básicos de Formación de Espumas de PVC	129
5.2.2	Tecnología del Plastisol	130
5.2.2.1	Procesos de Espumado de Plastisoles	130
5.2.2.2	Producción de Espumas Flexibles de Plastisoles de Vinilo	131
5.3	Espumas Flexible de Plastisoles de Vinilo con Soporte. Espumado Químico a Presión Atmosférica	132
5.3.1	Composición de los Plastisoles Espumados	132
5.3.2	Preparación de la Pasta y Desarrollo	133
5.3.3	Estabilización Física de Plastisoles Espumados. Gelación	133
5.3.4	Aplicación de los Plastisoles de Vinilo	134
5.3.4.1	Métodos de Recubrimiento a Presión Atmosférica para la Producción de Productos de Espumas de PVC flexible con Soporte	134
5.4	Línea de Recubrimiento	135
5.4.1	Desenrollado del Substrato	135
5.4.2	Mecanismos de Recubrimiento	136
5.4.2.1	Recubrimiento con Cuchillas	136
5.4.2.2	Recubrimiento con Rodillos	137
5.4.3	Laminado	139
5.4.4	Gelación y Fusión	140
5.4.5	Manejo del Substrato Fundido	142
5.5	Operaciones de Acabado. Decoración.	142
5.5.1	Impresión	142
5.5.2	Estampado en Relieve	143
5.6	Propiedades y Usos de las Espumas de PVC	144
	Bibliografía y Hemerografía	145

ESPUMAS FLEXIBLES DE PLASTISOLES DE VINILO

5.1 LOS PLÁSTICOS ESPUMADOS

Se usan los términos plástico espumado, plástico celular, plástico expandido y espuma plástica para denotar a todos los sistemas generalmente consistentes de un mínimo de dos fases: (1) sólido - gas, en los cuales el sólido es continuo y compuesto de un polímero sintético y, (2) la fase gas, continua o discontinua derivada de un agente de soplado, que se distribuye en huecos o depósitos llamados **celdas**; la estructura sólido - gas se estabiliza bajo fusión. (1,2)

Una celda es un pequeño hueco que se forma durante la producción de la espuma; esta encerrado parcial o completamente por las paredes de las celdas. Los plásticos espumados tienen numerosas celdas distribuidas por toda su masa con lo cual la densidad aparente disminuye substancialmente. La densidad aparente de un plástico espumado depende de la fracción del volumen total ocupado por la fase polímero que forma el esqueleto; es siempre menor que la densidad de la sustancia esquelética.

Si las celdas están interconectadas, el material es llamado de **celda abierta**. En contraste a una celda abierta, una **celda cerrada** está totalmente rodeada por sus paredes, por lo que no se interconecta con otras celdas vía la fase gas. (2)

5.1.1 TEORÍA DEL PROCESO DE EXPANSIÓN

El proceso de expansión es el fundamento de los plásticos espumados. En general, el proceso de expansión consiste de tres etapas: creación de pequeñas discontinuidades o celdas en un fluido o fase plástica; crecimiento de las celdas al volumen deseado y estabilización de la estructura celular resultante por medios físicos o químicos.

1. Formación de Burbuja.

La primera etapa en la producción de una espuma es el desarrollo de pequeñas discontinuidades (burbujas) o celdas de gas dentro de un sistema líquido o solución de polímero (fase plástica) llamada **nucleación**; si se presenta una segunda fase en la forma de sólidos finamente divididos, las burbujas se formarán con mayor facilidad en la interface líquido - sólido. Se dice que las burbujas se forman por un proceso de nucleación y las partículas sólidas se llaman agentes de nucleación. Este proceso tiene varias fuentes: (2,3)

- Gases disueltos normalmente presentes en el líquido o solución de polímero y forzados a entrar en supersaturación por aumento de temperatura
- Líquidos de ebullición baja que se incorporan en el sistema como agentes de soplado y forzados a entrar en la fase gas por aumento de temperatura o disminución de presión
- Gases producidos como agentes de soplado.
- Agentes de soplado químicos que descomponen térmicamente para formar un gas

Físicamente, el efecto de temperatura, presión y en algunos casos la humedad, afectan la nucleación de burbuja. Otros parámetros importantes son: suavidad de superficie del sustrato, características de superficie de partículas de carga, presencia y concentración de ciertos surfactantes o nucleadores, tamaño y cantidad de burbujas de la segunda fase líquida y la velocidad de generación de gas.

2. Crecimiento de Burbuja al volumen deseado.

La burbuja inicial es idealmente una esfera que crece como resultado de la diferencia de presión de la interacción entre el interior y exterior de la celda y la tensión superficial interfacial.

La estabilidad de burbuja durante crecimiento es función del tipo y concentración de surfactante, la velocidad de crecimiento de burbuja, la viscosidad del medio fluido, las variaciones de presión diferencial y la presencia de agentes trastornadores de célula tal como partículas sólidas, líquidos o gases.

3. Estabilización de Burbuja por medios Químicos o Físicos.

La estabilización fundamental de la estructura celular resultante ocurre como resultado de la reacción química llevada hasta el punto de completa gelación o el efecto físico de enfriamiento bajo el punto de transición de segundo orden para prevenir flujo de polímero

Manteniendo la distribución de burbuja en un bajo nivel como en espumas de densidad alta favorece la menor energía superficial de la célula esférica que se estabiliza fácilmente.

5.1.2 MÉTODOS GENERALES DE ESPUMADO

El espumado de materiales poliméricos puede realizarse por medios mecánicos, químicos o físicos. Algunos de los métodos de uso más común son los siguientes:(1,2,5)

1. Incorporación en el polímero de un agente de soplado químico para generar un gas (nitrógeno o dióxido de carbono o ambos) por descomposición a una temperatura elevada o como resultado del calor exotérmico de reacción durante la polimerización.

2. Inyectando un gas, generalmente nitrógeno en una resina parcialmente curada o fundida. El gas se puede inyectar en la resina en el tubo del extrusor o prensa de inyección, o en una masa grande en un reactor autoclave. En ambos casos, cuando la presión en el sistema disminuye el gas expande y forma la estructura celular.

3. Un material bifuncional, tal como el isocianato, se puede combinar con un poliéster u otro polímero líquido. Durante la reacción de polimerización para formar un polímero sólido, el isocianato también reacciona para liberar un gas el cual forma las celdas. Esta es la base de algunas técnicas de espumas de poliuretano. (Volatilización por el calor exotérmico de reacción de gases producidos durante polimerización, tal como ocurre en la reacción de isocianato con agua para formar dióxido de carbono)

4. Volatilización de un líquido de ebullición baja, ya sea por el calor liberado por una reacción exotérmica o por calor aplicado externamente. Los líquidos de uso más común son fluorocarbonos (Freons) o cloruro de metileno. Es la técnica usual para la producción de espumas de poliuretano

5. Espumado mecánico de gases (aire) en una suspensión de resina coloidal y subsecuente gelación de la masa porosa por medio de la acción catalítica o calor o ambos, de esta manera atrapando las burbujas de gas en la matriz. Por este método se produce el caucho de látex espumado.

6. Incorporando un agente liberador de gas no químico en la mezcla de resina, el cual al calentarse libera un gas. El material puede ser un gas adsorbido en la superficie de carbón finamente dividido.

7. Expansión de perlas llenas de gas (contienen un agente de soplado internamente) por aplicación de calor o expansión de estas perlas en una masa de polímero por calor de reacción. Esta técnica se emplea para la expansión de perlas de poliestireno en un sistema de poliuretano o resina epoxi, usados para hacer cubetas, empaques, cabezas de maniquí, etc.

5.1.2.1 CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS GENERALES DE ESPUMADO

La creación de celdas en un fluido para la producción de plásticos espumados se preparan por procesos que implican varios métodos de iniciación, crecimiento y estabilización. La manera más conveniente para la clasificación de estos métodos se basa en el crecimiento y estabilización de la celda:

1. PROCESOS DEPENDIENTES DE LA PRESIÓN

El crecimiento de la celda depende de la diferencia de presión entre el interior de la celda y los alrededores. Tales diferencias de presión se pueden generar por:

a) Procesos Expansibles.

Las formulaciones expansibles son composiciones espumables (con agentes de soplado) en las cuales la presión interna de las celdas se incrementa relativamente a aquella de los alrededores (generación de presión). Se usan métodos químicos y físicos para estabilizar las espumas plásticas de formulaciones expansibles. (3)

- Estabilización Física. Por este proceso se produce poliestireno, policloruro de vinilo, polietileno y copolímeros de estireno y acrílonitrilo.

- Estabilización química. Este método se ha utilizado exitosamente para una mayor cantidad de materiales que el proceso de estabilización física. Generalmente es más conveniente para polímeros de condensación (Poliuretano, poliisocianuratos, polifenoles) que para polímeros de vinilo debido a la rápida y controlable reacción de endurecimiento y a la ausencia de inhibición atmosférica.

b) Procesos de Descompresión

Procesos en los que la diferencia de presión se genera disminuyendo la presión externa (descompresión). No existe un nombre único para el grupo de plásticos celulares producidos por los procesos de descompresión. Las operaciones usadas son extrusión, moldeo por inyección y moldeo por compresión. Se usan métodos físicos o químicos para estabilizar los productos.

- Estabilización física. Por este proceso se pueden producir poliestireno celular, acetato de celulosa, poliolefina y policloruro de vinilo.

- Estabilización química. Por este proceso se produce la goma celular y ebonita.

2. PROCESO DE DISPERSIÓN

El proceso de dispersión es el de mayor uso, implica varias técnicas para la producción de polímeros celulares en las cuales las celdas de gas se producen dispersando un gas o un sólido en la fase de polímero fluido seguida cuando sea necesario, por estabilización y tratamiento de la dispersión, es decir, la preservación del estado resultante. El polímero fluido puede ser una solución homogénea o heterogénea.

Espumamiento

En esta técnica, un gas se dispersa mecánicamente en la fase de un polímero fluido para producir una espuma de estabilidad transitoria, para luego estabilizarse por una reacción química. El fluido puede ser una solución homogénea o heterogénea. Los polímeros celulares producidos por espumamiento son: caucho espumado de latex, resinas de urea - formaldehído y poliuretanos.

Polímeros celulares sintéticos

Los polímeros celulares llamados **Espumas Sintéticas** se producen dispersando partículas microscópicas espumadas y rígidas, ya una fase sólida celular, en un polímero fluido y estabilizando la dispersión. Las partículas son esferas o microbalones de resina fenólica, resina urea - formaldehído, vidrio o sílica con diámetros en el rango de 30 a 120 μm . (3)

• Otros Métodos

Cuando algunos plásticos no se pueden obtener en una fusión de baja viscosidad o solución que pueda ser procesada en un estado celular, se usan otros métodos para dar la dispersión requerida. En estos métodos, los cuales son de poca importancia comercial, partículas sólidas de polímero se dispersan en la fase de polímero fluido, la dispersión se estabiliza y los sólidos se extraen por lixiviación o por sinterización (aglomeración), obteniéndose el polímero celular.

5.1.2.2 TÉCNICAS DE PRODUCCIÓN ESPUMAS

La producción de espumas puede realizarse por diferentes técnicas y entre estas se incluye:(2)

1. Producción de láminas continuas por vaciado; se usan maquinas de espumado multi - componente que emplean mezclado de choque.

2. Moldeo de compresión de espumas.
3. Moldeo por inyección de reacción, generalmente por mezclado de choque
4. Espumado en el molde, en el producto o por vaciado desde una cabeza doble o multicomponente.
5. Aspersión de espumas.
6. Extrusión de espumas usando perlas o pastillas de moldeo expansibles
7. Moldeo por inyección de perlas o pastillas de moldeo expansibles.
8. Moldeo rotacional de espumas
9. Espumado por introducción de aire o solventes volátiles de ebullición baja (diclorodifluorometano)
10. Laminación de espumas
11. Producción de compuestos espuma.
12. Procesos de precipitación de espumas en los que una fase de polímero se forma por polimerización o precipitación de un líquido que mas tarde es liberado.

5.1.3 CLASIFICACIÓN DE LOS PLÁSTICOS ESPUMADOS

1. Los plásticos espumados se clasifican de acuerdo al método **ASTM D 1566 - 82** como:

a) Espuma Flexible

La espuma flexible es aquella que no rompe cuando una muestra de 20 X 2.5 X 2.5 se enrolla en un husillo a una velocidad uniforme de 1lap/5s a temperatura de 15 - 25°C. (prueba de mandril o husillo).⁽³⁾

b) Espuma Rígida

La espuma rígida es la que rompe bajo la prueba de mandril.

II. De acuerdo a **DIN 53421, ISO 844**, los plásticos espumados se clasifican en base a sus resistencias de compresión, determinadas en una prueba de compresión a 10% de deformación como: **(a) Rígido** (>0.08MPa); **(b) Semirígido** (0.015 - 0.08MPa) y; **(c) Flexible** (< 0.015 MPa).⁽⁶⁾

La fuerza de compresión medida depende principalmente de la densidad aparente del plástico espumado pero también del módulo de elasticidad del polímero.

5.1.4 PROPIEDADES Y MÉTODOS DE PRUEBA

PROPIEDADES

Las propiedades de los plásticos espumados dependen de la composición y la geometría, frecuentemente referidos como variables estructurales. Además, los plásticos espumados están influenciados por la estructura de la espuma y las propiedades del polímero principal. La densidad aparente tiene la influencia más importante en las propiedades mecánicas de un plástico espumado.

La condición de estado de la fase polímero (orientación, cristalinidad, historial térmico previo) y su composición química determina las propiedades de dicha fase. El estado del polímero y la geometría de celda están íntimamente relacionados debido a que se determinan por fuerzas ejercidas durante la expansión y estabilización de la espuma.

Estructura de la Celda.

Para tener un conocimiento completo de la estructura de celda de un polímero particular se requiere el tamaño, la forma y la posición de cada celda. Debido a lo poco práctico, se emplean aproximaciones. El tamaño de celda se ha caracterizado por medidas del diámetro de celda y como una medida de volumen de celda promedio. Las propiedades mecánicas, ópticas y térmicas de las espumas dependen del tamaño de la celda. El tamaño de la celda de la mayoría de los plásticos espumados es de 0.05 - 1 mm.⁽⁶⁾

Las espumas plásticas rígidas y semirígidas generalmente tienen celdas cerradas las cuales no interconectan vía la fase gas. También pueden contener otros gases diferentes al aire tales como los fluorocarbonos. Las espumas flexibles, por otro lado, son generalmente celdas abiertas y llenas con aire.

Aislamiento térmico

El aislamiento térmico de los plásticos espumados depende principalmente de la conductividad térmica del gas de llenado, seguido por la densidad aparente y luego la morfología.

Dependiendo de las condiciones imperantes, los productos de celda abierta pueden absorber agua, aumentando así su conductividad térmica. Dado que estos productos también están abiertos para difusión, en algunos casos se deben dotar con una capa de barrera.

Aislamiento del sonido

Las espumas de celda abierta son convenientes para aislamiento de sonido en aerotransporte. Los productos de celda cerrada son útiles para aislamiento del impacto de sonido y proporcionan suficiente resiliencia, es decir, su resistencia a los choques. Las espumas rígidas son menos apropiadas para aplicaciones acústicas.

Comportamiento al Fuego.

El índice de oxígeno proporciona alguna indicación de la flamabilidad del polímero. Mide la concentración de oxígeno mínima necesaria para resistir la combustión del material. Así, los valores altos son mejores. El índice de oxígeno de un plástico espumado con frecuencia sólo es ligeramente mayor que el del polímero compacto, las excepciones son las resinas de urea - formaldehído y poli fenil óxido.

La densidad de humo y la toxicidad de los gases de combustión también son parámetros importantes para estimar el comportamiento al fuego.

MÉTODOS DE PRUEBA.

La mayoría de los principales países industrializados han adoptado sus propios estándares de prueba para los plásticos espumados: "ASTM", Estados Unidos; BS, Gran Bretaña; "DIN", Alemania; Asociación Francesa de Normalización "AFNOR", Francia, y los estándares internacionales (ISO). La colección más completa de procedimientos de prueba es la desarrollada por la ASTM y se publican en nueva edición cada año.

PROPIEDAD	MÉTODO DE PRUEBA
Propiedades Mecánicas	
• Densidad	ASTM D 1622, ASTM C 303, ISO 845, DIN 53420.
• Contenido de celda cerrada y abierta	ASTM D 2856
Espumas Rígidas	
• Propiedades de compresión	ASTM D 1621, ISO 844, DIN 53421
• Propiedades de tensión (traccionales)	ASTM D 1623, ISO 1962, DIN 53 430
• Carga de ruptura y propiedades de flexión	ASTM C 203, ISO 1209, DIN 53423
• Rigidez dinámica	DIN 52 214
Espumas Flexibles	
• Prueba de desviación de carga por compresión	ASTM D 1564, ASTM D 2406, DIN 53577
• Desviación de carga por indentación (ILD)	ASTM D 1564, ASTM D 2406, DIN 53576
• Prueba de fijación por compresión	ASTM D 1564, ASTM D 2406, DIN 53572
• Propiedades de resiliencia	ASTM D 1564, ASTM D 2406, DIN 53571
• Ensayo de Resiliencia (Rebote de pelota)	ASTM D 1564
Propiedades Térmicas	
• Estabilidad Dimensional	ISO 2796, DIN 53431
• Variación lenta de compresión	ISO/TR 2799, ISO 4898, DIN 18164
• Temperatura de deflexión	ASTM D 648, DIN 53424
• Conductividad térmica	DIN 52612, ASTM C 177, ASTM C 518
• Comportamiento al fuego	DIN 4102, DIN 53438, ASTM E 84, NF P92501, NF P92504, ASTM D 2863 - 77
Otras Propiedades	
• Absorción de agua	ASTM D 2842, ISO 2896, DIN 53433
• Envejecimiento térmico y humedad	ASTM D 2126

Tabla 5.1. Propiedades y Métodos de Prueba de Plásticos Espumados.⁽⁶⁾

5.1.5 MERCADO Y USOS DE LOS PLÁSTICOS ESPUMADOS

Los mercados para las espumas han estado creciendo mundialmente con Estados Unidos, la Comunidad Económica Europea y Japón como los productores y consumidores líderes. Sin embargo, los países de América Latina, especialmente Brasil, Argentina y México y otros países de Asia (Taiwan, Corea del Sur y la India) están desarrollando mercados de espumas e instalaciones de producción con rapidez. Las principales aplicaciones de los plásticos espumados es como material de acojinamiento y material aislante.

Espumas flexibles

Materiales de acojinamiento para tapicería de muebles, intercapas de ropa, asientos de automoviles, efectos para cama (colchones, almohadas, etc.) y revestimiento para pisos (capa base de alfombra), etc.

Espumas semirígidas (semiflexibles)

Se usan para artificios de flotación (boyas, diques flotantes), aislante eléctrico especial sobre cables de televisión, envases (flexible y rígido), juguetes, empaques, aplicaciones deportivas, amortiguamiento del sonido y vibración, zapatos y en muchas otras aplicaciones.

Espumas rígidas

Las espumas rígidas de varios materiales se usan en la producción de partes de aviones, botes, encapsulado electrónico, aislante térmico en refrigeración (refrigeradores comerciales, congeladores y áreas de almacenamiento frío incluyendo equipo criogénico y tanques de gas), piezas moldeadas decorativas, contenedores para bebidas y alimentos y en muchas aplicaciones donde anteriormente se usaba la madera, metal o plásticos no espumados.

5.2 ESPUMAS DE PVC

5.2.1 PRINCIPIOS BÁSICOS DE FORMACIÓN DE ESPUMAS DE PVC

Las espumas de policloruro de vinilo tienen un amplio rango de características. Esto se debe a que las materias primas para el PVC se formulan de diferentes maneras y el PVC se produce usando varios procesos de formulaciones expandibles o técnicas de decompresión y varios agentes de soplado producen las espumas. Las espumas de PVC se producen con o sin plastificantes de modo que estas caen en flexible y rígido.

Los productos de vinilo espumado o expandido se producen tanto de resinas de suspensión de tamaño de partícula relativamente grande (30 - 250µm) o resinas de dispersión con un tamaño de partícula fino (0.2 - 2µm) conteniendo agentes de soplado. Las tecnologías más importantes de procesamiento para mezclas en seco y gránulos conteniendo un agente de soplado son moldeo, extrusión, calendreo y moldeo por inyección. Los plastisoles con un agente de soplado generalmente se procesan por recubrimiento por esparcimiento. Dependiendo del contenido de plastificantes, ayudas de proceso de polímero y aglutinantes termoestables, ambas tecnologías producen productos de PVC espumados flexibles y rígidos.

Los plastisoles son más fáciles de manejar, formular y pigmentar que las resinas de propósitos generales (suspensión); sin embargo, las técnicas de calendreo y extrusión tienen la ventaja sobre el recubrimiento de transferencia ya que emplean vinilo de propósito general de menor costo. La resina de PVC de dispersión para plastisoles es más cara ya que se debe formar en pasta, pero desde el punto de vista de inversión y operación, el equipo necesario para recubrimiento de plastisoles es de menor costo que el que el usado en calendreo.⁽³⁾

Estabilización Física del PVC

El proceso de estabilización física único para la resina de PVC consiste en la fusión de la dispersión de resina de PVC en un plastificante. La viscosidad de una dispersión resina - plastificante incrementa puntualmente con la temperatura de fusión. Así, una expansión del sistema tomará lugar a una correspondiente temperatura a viscosidad baja, entonces, la temperatura se eleva para incrementar la viscosidad y estabilizar el estado expandido.

El PVC celular se prepara por muchos métodos y en todos los casos los termoplásticos se estabilizan por enfriamiento bajo la temperatura de transición de segundo orden antes de que la resina pueda fluir y causar colapso en la espuma.

Clasificación de las Espumas de PVC

Las espumas de policloruro de vinilo no se pueden clasificar consistentemente debido a los diferentes procesos de producción implicados y su amplio espectro de propiedades y usos. Sin embargo, la división en espumas de PVC rígido y flexible (en base del contenido de plastificante) han provado utilidad. Espumas de PVC semirígido se clasifican como espumas de PVC rígido aunque estas contienen plastificante. (2)

5.2.2 TECNOLOGÍA DEL PLASTISOL

Los productos de vinilo espumado o expandido en forma flexible y rígida se producen de resinas de suspensión o dispersión, usando varios métodos, pero indudablemente el método más simple y que más se adapta a una gran cantidad de productos terminados empieza con los plastisoles de vinilo. Los plastisoles son la ruta de mayor uso para productos de vinilo expandido flexible.

La espuma de PVC celular está disponible en forma rígida y flexible. Las espumas flexibles se producen principalmente por recubrimiento por esparcimiento y calandreo de plastisoles fluidos por medio de un agente de soplado químico o espumado mecánicamente con aire. Las espumas de PVC rígido se producen por extrusión o moldeado por inyección. La expansión se alcanza con un agente de soplado químico o por la inyección de gas en el extrusor. Las espumas de PVC toman sus rasgos característicos de la acción combinada de varios parámetros. Las variables y sus combinaciones se listan en la tabla 5.2.

I. Ingredientes: 1. PVC rígido 2. PVC plastificado 3. Pasta de PVC	Combinable con:	a Agentes de espumado físicos b Agentes de espumado químicos
II. Proceso: 1. Presión baja 2. Presión alta	Combinable con:	a Continuo b Lote
III. Características de Espuma: 1. Rígida 2. Semiflexible 3. Flexible	Combinable con:	a Celda abierta b Celda Mixta c Celda cerrada

Tabla 5.2. Parámetros y sus Combinaciones para la Producción de Espumas de PVC. (2)

5.2.2.1 PROCESOS DE ESPUMADO DE PLASTISOLES

Los plastisoles se expanden por cuatro procesos generales, los tres primeros procesos ocurren a la presión atmosférica, esto significa que como el gas se genera, el plastisol expande libremente al límite de su estabilidad. El cuarto ocurre a presiones altas o bajas. El plastisol se confina en moldes completamente cerrados con poco o ningún espacio libre para expansión. Los moldes se calientan para descomponer el agente de soplado y fundir al plastisol mientras se mantiene bajo presiones de 2,000 a 16,000psi. (1,5,7)

1. Espumado Líquido

Generación química de gas por agentes de espumado en dispersión líquida. Actualmente un agente de espumado químico de real importancia es el borohidrato de sodio. Este químico es especialmente interesante por dos razones: (1) Produce espuma a temperatura ambiente que puede subsecuentemente ser fundida en una matriz plastificada homogénea y; (2) el borohidrido de sodio es uno de los pocos agentes de soplado químico inorgánico que han encontrado utilidad en vinilos expandidos bajo presión atmosférica. Predominantemente se usan en aplicaciones de moldeado.

Las espumas son el resultado de la incorporación de gas en un plastisol líquido, el cual se somete a un ciclo de calor dando productos celulares altamente abiertos en estructura. La razón es que muchas burbujas de paredes delgadas se rompen por la expansión térmica durante el ciclo de calor.

2. Espumado Físico o Mecánico

Incorporación física de gas por agitación mecánica o por evaporación de líquidos disueltos. El material se debe fundir para lograr una penetración eficiente del gas. Tiene aplicaciones en alfombra.

3. Espumado Químico

Generación química de gas después de que la dispersión se funde y se convierte en un material fundido. Es la técnica más importante para espumas de vinilo recubiertas via agentes de soplado químicos como la azodicarbonamida la cual expande al vinilo en el material después de fusión. Las espumas resultan de expansión de plastisoles termoplásticos fundidos a /o cerca de la presión atmosférica.

4. Espumado de Presión. (Esponja de Presión)

Incorporación de gas mientras el plástico se mantiene bajo presión alta con la subsecuente expansión del gas a presión alta y condiciones óptimas para expansión de la matriz. La esponja de presión se utiliza para describir varios productos los cuales deben estar sujetos en un molde a alta presión durante evolución o incorporación del gas expansivo.

5.2.2.2 PRODUCCIÓN DE ESPUMAS FLEXIBLES DE PLASTISOLES DE VINILO

Las espumas flexibles de PVC se producen por procesos con o sin soporte y a presión alta o atmosférica:

1. ESPUMA DE PVC FLEXIBLE CON SOPORTE. PROCESO A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.

Las espumas flexibles de PVC con soporte generalmente son espumas con **celdas abiertas** y llenas con aire, se producen principalmente por recubrimiento por esparcimiento de plastisoles fluidos espumados con un agente esponjante químico o espumamiento mecánico con aire, en diferentes materiales de soporte. ⁽⁶⁾

a) Espumado Químico a Presión Atmosférica.

En este método el plastisol con agente esponjante químico en forma de polvo fino disperso en un plastificante se recubre sobre un sustrato, permitiéndosele expandir a presión atmosférica antes de que el plastisol sea calentado a la temperatura de fusión y el agente esponjante químico descomponga a esa temperatura elevada liberando un gas, generalmente nitrógeno. La descomposición del agente esponjante y la fusión se realizan a presión atmosférica.

El proceso de espumado químico a presión atmosférica es el de mayor uso, particularmente para recubrimientos delgados. Por este proceso se producen espumas suaves de vinilo muy flexible para uso como aislante de prendas de vestir, tapicería y otras aplicaciones similares.

b) Espumado Mecánico o Espumado Físico a Presión Atmosférica.

Este tipo de espuma se realiza disolviendo en un mezclador de corte alto con temperatura controlada un gas inerte bajo presión (inyección directa o disolución de gases) en un plastisol. La espuma resultante se recubre en el soporte. El paso a través del horno causa la fusión del plastisol. Por lo general se usa como gas inerte aire, nitrógeno, dióxido de carbono o hidrocarburos fluorinados

Se usa para producir una gran cantidad de espumas de vinilo, particularmente láminas tales como revestimiento para suelos, cubiertas de pared y otras aplicaciones que requieren tolerancias de espesores relativamente cercanas.

2. ESPUMAS DE PVC FLEXIBLE SIN SOPORTE. PROCESOS A PRESIÓN ALTA.

Las espumas de vinilo flexible sin soporte, generalmente de **celda cerrada**, se producen de manera similar a la técnica usada para producir espumas de vinilo flexible de celda abierta con agentes esponjantes químicos o inyección de gas, excepto que se usan presiones altas y el proceso se consume en dos etapas. Dado que las partes hechas por el proceso se producen a presiones altas, otro nombre para este material es "**Esponja de presión**".⁽¹⁾

Primera Etapa o Etapa de Presión Alta.

El plastisol de vinilo que contiene el agente de soplado se coloca en un molde cerrado bajo presiones altas, en el cual se deja muy poco espacio para expansión. Luego se calienta el molde, aproximadamente a 180°C, causando la descomposición del agente espumante y al mismo tiempo la fusión de la espuma.⁽¹⁾

Esta etapa aumenta la presión interna en cualquier lugar en el molde de 2000 a tan alta como 16,000 psi. A estas presiones altas el gas se disuelve en la resina en forma de burbujas pequeñas microscópicamente. Después de 1 hora la parte se deja enfriar y endurecer en el molde antes de ser removida.^(1,5)

Segunda Etapa o Etapa de Expansión.

Esta etapa consiste en recalentar con vapor de agua, la parte moldeada a temperaturas de 93 - 120 °C aproximadamente por varias horas a presión reducida, a este tiempo la resina ablanda y el gas expande para formar una espuma de celda cerrada.

Este proceso es ideal para equipos de flotación marina, tales como boyas, chalecos salvavidas y flotadores. Se ha comprobado que es muy efectivo como aislante en enfriadores de agua, congeladores y acondicionadores de aire. Puede usarse como material para protección al impacto, adaptándose a equipo atlético como son los protectores para futbol y como relleno para colchonetas de boxeo y lucha.

Comparación de los procesos.

El uso de los diferentes procesos de espumado a presión atmosférica es diferente y además más complicado que, aquel de el proceso a presión alta. Esto es porque el proceso de formación de espuma depende de tres parámetros:

- La velocidad de gelación y extensibilidad de la fusión.
- La velocidad de formación de gas durante el proceso de gelación.
- La velocidad de transferencia de calor durante el espumado del plastisol.

Dado que el proceso de espumado a presión atmosférica opera continuamente, es completamente un cambio para sincronizar los tiempos de proceso con estos tres parámetros, los cuales pueden variar en magnitud, y mantener control preciso sobre las operaciones de proceso. Debido al procedimiento de dos etapas, el proceso a presión alta es considerablemente más lento que espumado de materiales de celda abierta.

5.3 ESPUMAS FLEXIBLES DE PLASTISOLES DE VINILO CON SOPORTE. ESPUMADO QUÍMICO A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

5.3.1 COMPOSICIÓN DE LOS PLASTISOLES ESPUMADOS

Las características de uso de las espumas de PVC se determinan principalmente por la relación PVC/plastificante. Las relaciones establecidas entre 100:120 y 100:30 produce plastisoles de PVC con rangos de consistencia desde un líquido fácilmente fluido a una masa viscosa brochable.⁽⁸⁾

Resinas

Las resinas de PVC para la producción de plastisoles espumados se producen por los procesos de polimerización en emulsión y microsuspensión. Las características de la resina de PVC importantes para la producción de plastisol espumado son:⁽²⁾

- | | |
|----------------------------------|------------------|
| • Peso molécula promedio | 75,000 a 120,000 |
| • Diámetro de partícula promedio | 1 a 40 µm |
| • Contenido de emulsificante | 1 a 4% |
| • Concentración de copolímero | 0 a 10% |

Emulsificadores de superficie activa fuerte que recubren la superficie de las partículas de PVC dan como resultado espumas con celdas finas. En general, es ventajoso usar concentraciones altas de surfactantes para el espumado de plastisoles de PVC.

Plastificantes.

Con la asistencia de plastificantes, principalmente ésteres de ácido ftálico, el PVC se formula de modo que todas las fases del plastisol sean fácilmente procesables. La cantidad de plastificante añadido determina la suavidad y flexibilidad de la espuma. El tipo de plastificante en la espuma también tiene influencia en la resistencia a la migración, las propiedades de gelado y la estructura de la celda, así como en el tamaño de partícula y en la fracción de celdas abiertas.

Estabilizadores.

Los estabilizadores que se usan en el proceso de plastisol son pocos, limitándose esencialmente a compuestos de zinc y plomo que tienen efecto de estabilización de calor durante la gelación y espumado, también activan y catalizan la descomposición del esponjante usado, por lo general la azocarbonamida (ACA).

Cargas

Las cargas tienen efecto en propiedades tales como: dureza y rigidez, así como en la estructura celular

Agentes de soplado.

Los agentes de soplado químicos (CBAs) son los aditivos más importantes para el espumado de plastisoles, comercialmente, los más importantes son los azo compuestos, especialmente la azodicarbonamida (ACA). Otros compuestos que se usan incluye a los compuestos N-nitroso, sulfonilhidrácidas, semicarbácidas, triazoles y tetrazoles sustituidos y algunas veces isocianatos (espumado a altas presiones).^(1,9)

Componente	Partes (pcr)
Polímero de pasta	100
Dialfaniltalato	80
Aceite epoxidado	5-10
Carga/pigmento	0-10
Azodicarbonamida	2-4
Jabón Cd/Zn o Ba/Zn	1.5-2.5

Tabla 5.3 Formulación típica de un plastisol de espuma.⁽¹⁰⁾

5.3.2 PREPARACIÓN DE LA PASTA Y DESARROLLO.

La producción comercial de pastas con rangos de viscosidad de media a baja se realiza de manera adecuada en vacío con un disolvedor reforzado (de fuerte construcción). El mezclador debe ser conveniente para la dispersión óptima de los sólidos en el plastificante. Los elementos de mezclado se seleccionan en base a su habilidad para producir intenso flujo radial y vertical. La mayoría de la dispersión sólida ocurre en la periferia dentada del disco rotor. La masa fundida se somete a fricción interna debido a las diferentes velocidades desarrolladas entre las porciones que se aceleran y mueven rápidamente y las porciones adyacentes que se mueven más lentamente. Esta fricción interna contribuye al rompimiento de los aglomerados. Si el disco desintegrador es de diseño abierto se realiza mezclado adicional.

Los componentes fluidos, plastificantes, estabilizadores y diluyentes se mezclan primero. Los sólidos incluyendo al agente de soplado, PVC, cargas y tintes se mezclan al inicio de una manera lenta, con velocidad de bajo efecto en las aspas y después por un tiempo de 8-10 minutos a velocidad alta para obtener la pasta terminada. El calor producido por el mezclado intenso se remueve por chaquetas de enfriamiento de manera que la temperatura de la pasta no exceda los 35°C. La remoción de aire de la pasta se realiza al vacío, aproximadamente 1.3 - 6.5 kPa; después se realiza tamizado cuidadoso por medio de una malla de 180 - 250 micras.⁽¹¹⁾

5.3.3 ESTABILIZACIÓN FÍSICA DEL PLASTISOL ESPUMA. GELACIÓN

En espumado a presión atmosférica, las operaciones del proceso y la acción de espumado se deben sincronizar con el proceso de gelación.

Un plastisol de PVC introducido a una temperatura aproximada de 25°C, primero forma un sistema de baja viscosidad muy movable, en el cual considerables cantidades de plastificante recubren las partículas de PVC. Cuando la temperatura aumenta a 60°C, el plastificante empieza a ser absorbido por las partículas de PVC y ya no las recubre. El resultado es que la viscosidad aumenta dramáticamente en el rango de temperatura de 60-100°C.⁽⁶⁾

Cuando la temperatura es de 120 - 140°C se alcanza la fase pregeel, a la cual el plastificante es casi completamente absorbido por las partículas de PVC. A temperaturas de 150-180°C, las partículas empiezan a fundir y la masa se convierte en un termoplástico fundido. Los detalles del proceso de gelación los determina la naturaleza del plastisol de PVC y el tipo de plastificante.^(10,11)

Si el agente de soplado es azodicarbonamida, empieza a descomponer a aproximadamente 170 - 185°C si, como es costumbre, los catalizadores (óxido de zinc) están presentes para acelerar la formación de gas. A dichas temperaturas el PVC toma la forma de un material altamente viscoso. La elasticidad del material al tiempo de descomposición del agente de soplado determina las propiedades de celdas abierta o cerrada en la espuma.⁽¹¹⁾

5.3.4 APLICACIÓN DE LOS PLASTISOLES DE VINILO.

Recubrimiento por Esparcimiento.

La aplicación del sistema plastisol de vinilo en el sustrato apropiado, tela o papel, es la actividad central del proceso de recubrimiento por esparcimiento. Después de que el vinilo líquido se esparce en una película suave y delgada (0.05 - 0.07 mm) se lamina con otra superficie, tela o papel, seguida por fusión con calor (solidificación del recubrimiento).

Para la formulación del plastisol para recubrimiento es indispensable desarrollarla de acuerdo al sistema de aplicación, dado el gran número de factores a considerar: diseño de equipo de recubrimiento, velocidad de operación, tipo de superficie a recubrir y grado deseado de penetración y adhesión.

El proceso es gobernado por las propiedades del sustrato y el recubrimiento. La viscosidad de éste debe permitir el flujo a través de la superficie del sustrato. La fluidez del compuesto permite el contacto íntimo con el soporte, resultando en buena adhesión mecánica.

5.3.4.1 MÉTODOS DE RECUBRIMIENTO A PRESIÓN ATMOSFÉRICA PARA LA PRODUCCIÓN DE PRODUCTOS DE ESPUMAS DE PVC FLEXIBLE CON SOPORTE

El plastisol de vinilo para la producción a presión atmosférica de productos de espumas de PVC flexible con soporte, se lleva a la línea de recubrimiento y se aplica al soporte en movimiento continuo por cualquiera de los dos métodos siguientes:

• Recubrimiento Directo (Recubrimiento del Substrato)

Cuando se controla la abertura de la tela y la viscosidad del compuesto y se elige el equipo apropiado de reparto, el plastisol se aplica directamente en la tela, que pasa a través de las estaciones de recubrimiento, generalmente cuchillas, las cuales tienen delante de cada una de ellas un horno para gelación del recubrimiento.

En general, se pueden aplicar de dos a tres capas de recubrimiento. El recubrimiento alcanza su firmeza en el túnel largo de presecado principal donde se produce la espuma si la capa contienen un agente de soplado químico.

Aunque el método de recubrimiento directo es sencillo, tiende a producir productos relativamente tiesos como resultado del relleno del vinilo (empastado) en las interstices en la tela. Si la tela es muy densa o se desea un alto grado de penetración, el recubrimiento no se puede colocar directamente en la tela. El proceso de recubrimiento directo de sustrato para producción de espuma se usa donde se requieren espesores grandes, tales como: acabado de pisos y recubrimientos de paredes espumados, entre otros.

• **Recubrimiento de Transferencia.**

En el método de recubrimiento de transferencia o de reversa, el material de recubrimiento se esparce primero en el papel de transferencia (un portador auxiliar), usando varias estaciones de recubrimiento con unidades de pregelado; generalmente rodillo inverso, después se aplica la capa espuma. Cada recubrimiento se gela antes de la aplicación del siguiente y la composición final se calienta solo lo suficiente para dejar una superficie viscosa parcialmente gelada. La composición final se lamina a la tela deseada y el ensamble final se funde.

El papel de transferencia se separa del recubrimiento fundido después de que ha pasado a través del túnel principal de secado. El papel de transferencia se impregna con silicon y tiene cierta adhesividad para el recubrimiento. El recubrimiento no debe deslizarse en el túnel de secado o en los rodillos, pero también debe ser separable con facilidad.

La ventaja del método de transferencia es la separación de las dos funciones denominadas recubrimiento y transporte de sustrato. Otras ventajas importantes de la técnica de transferencia son (1) el soporte para las imitación de cuero se somete a muy poco esfuerzo durante producción, de modo que se pueden usar telas delgadas y sobre todo, con tejido de punto y; (2) el papel de transferencia se presenta con un perfil negativo de grano de cuero. Una imitación de cuero con un veteado estable al calor se obtiene. La desventaja de este método es el costo del papel.

El recubrimiento de transferencia se aplica a una variedad más amplia de formulaciones de plastisol que el recubrimiento directo. El proceso de recubrimiento de transferencia se usa predominantemente para la producción de cuero sintético.

5.4 LÍNEA DE RECUBRIMIENTO

La línea de recubrimiento en su forma más sencilla consiste de equipo de desenrollado y rebobinado, una cabeza de recubrimiento, una zona de fusión, un rodillo de estampado en relieve opcional y la zona de enfriamiento. De estos, excepto por el recubridor mismo, el horno de fusión es el más importante dado que es aquí donde el sistema vinilo se convierte del estado líquido a un estado sólido y útil.

La línea de recubrimiento se puede clasificar por el tipo de cabeza usado para aplicar el plastisol en: recubridores de cuchillas y recubridores de rodillo.

5.4.1 DESENROLLADO DEL SUBSTRATO

La etapa de recubrimiento es precedida y seguida por las actividades de numerosas piezas de equipo auxiliar que son partes necesarias de la línea de recubrimiento. Este equipo auxiliar para la alimentación del sustrato a la entrada de la línea para recubrirlo con plastisol incluye: equipo de desenrollado y rebobinado y acumuladores para la unión de rollos de sustrato sin detener la línea.

Primero, el sustrato que es un rollo continuo de papel o de tela, se desenrolla para hacerlo disponible a la línea de recubrimiento. Esto involucra el manejo de desenrollado para sacar al sustrato de su rodillo de forma controlada. Cuando se desea unir al mismo tiempo rollos sucesivos del material sustrato sin detener la operación de recubrimiento es necesario aumentar la velocidad de rebobinado y acumular el sustrato suficiente de modo que la operación de empalmamiento, ya sea cosiendo la tela y o pegando el papel, pueda completarse antes de que el sustrato se requiera en el recubridor. El sustrato puede acumularse en una caja "J" o una unidad tipo festón llamada compensador.⁽¹²⁾

Controles exactos de tensión

Además del control de la tensión en el cabezal de recubrimiento, el control de pliegue y amplitud son también características esenciales de la línea de recubrimiento, dependiendo del papel involucrado. Al aumentar la velocidad de recubrimiento se requiere mayor control de la tensión.

5.4.2 MECANISMOS DE RECUBRIMIENTO

La técnica de reparto seleccionada se determina por el espesor del recubrimiento requerido, tolerancia de calibre y el grado de penetración deseado. El sustrato determina la facilidad de penetración; una tela abierta es más fácil de penetrar. Aunque existen diferentes tipos genéricos de aplicadores disponibles, los métodos principales para la aplicación de plastisoles son:

5.4.2.1 RECUBRIMIENTO CON CUCHILLAS.

Los recubridores de cuchillas de doctor flexible son la forma más elemental y relativamente barata de equipo de recubrimiento para la aplicación de plastisoles a sustratos lisos. Bajas tensiones y viscosidades de fluido conduce a altos pesos de recubrimiento.

El control del espesor de recubrimiento depende del espacio libre entre la cuchilla de recubrimiento y el sustrato. La uniformidad del espesor de recubrimiento depende del sistema de soporte, de la uniformidad del espesor del sustrato y la tensión en el sustrato.

El peso de recubrimiento es inherentemente difícil de controlar en recubridores de cuchilla. También pueden ocurrir problemas con tachado y veteado porque el recubrimiento se lleva en exceso en el sustrato y se arregla bajo una cuchilla fija.

TIPOS DE RECUBRIDORES DE CUCHILLAS

Los recubridores de cuchilla varían por el tipo de soporte que se usa para sostener al sustrato y la cantidad de recubrimiento aplicado. Los tres tipos más comunes son:

1. Recubridores de Cuchilla Sobre Rodillo.

Es el tipo más común de recubridor en el cual el sustrato se sostiene por un rodillo de apoyo. El sustrato pasa entre la cuchilla de acero y el rodillo de soporte de precisión, de acero o rodillo de caucho. El recubrimiento se deposita en el sustrato desde un depósito constantemente alimentado de compuesto y directamente enfrente de la cuchilla, el exceso se quita raspando cuando el sustrato pasa bajo la cuchilla. El espacio entre la cuchilla y el rodillo de acero, obviamente reducido por el espesor efectivo del sustrato controla el peso del recubrimiento depositado. El espacio para recubrimiento se controla ajustando la cuchilla

Esta técnica es apropiada para aplicaciones de recubrimientos pesados (capas de recubrimiento mayores de 1mm) y se adapta para un amplio rango de viscosidades de recubrimiento. La calidad del recubrimiento es afectada por la reología del compuesto, la velocidad del sustrato y la tensión, así como el diseño y ángulo de la cuchilla.

2. Recubridor de Cuchilla Flotante.

El sustrato se soporta por su propia tensión sobre un espacio corto entre rodillos adyacentes o barras de soporte. En este arreglo, el peso de recubrimiento se controla por la tensión puesta en el sustrato y la viscosidad del compuesto de recubrimiento. Un compuesto de viscosidad alta tiende a forzar. Se usa para recubrimientos delgados (espesores de 0.01 mm en telas estrechas).⁽¹²⁾

3. Recubridor de Cuchilla sobre Correa Transportadora.

Esta técnica sirve para superar el problema presentado por las telas extensibles en recubrimiento con cuchilla. El sustrato se sostiene en una correa de caucho transportadora sin fin que soporta a la tela como pasa bajo la cuchilla además de su propia tensión. Esta técnica proporciona una tensión uniforme entre la cuchilla y el sustrato, lo cual es útil donde existe pobre control de tensión, que da como resultado pesos de recubrimiento irregulares. Por esta técnica los sustratos débiles se procesan sin desgarramiento.

La correa de caucho transportadora sin fin que sostienen al sustrato se mueve a la velocidad de éste. En este sistema, el espacio libre se controla por la tensión y las fuerzas hidráulicas iniciadas por velocidad y la reología del recubrimiento. Se utiliza para recubrimientos delgados.

CONFIGURACIÓN DE LAS CUCHILLAS DE DOCTOR FLEXIBLE.

La elección apropiada de la configuración de cuchilla de doctor flexible para recubrimiento puede ayudar a prevenir salto de surco y expectoración en el rango de corte alto así como tachado en el rango de corte bajo. Las diferentes formas de los tipos de cuchillas de doctor flexible que se usan en la aplicación de dispersiones son: (6,12)

1. Cuchilla de Radio

Es la de mayor uso para aplicación de recubrimientos viscosos y para recubrimientos sin grumos. Las cuchillas de radio varían en el espesor de la hoja y en el radio del lado contra la corriente.

2. Cuchilla "Bull - Nose"

Es un ejemplo extremo de una cuchilla de radio, presenta una superficie redondeada a 180° en contacto con el sustrato. La cuchilla "bull-nose" se usa para recubrimientos viscoso muy suaves.

3. Cuchilla de Gancho o cuchilla "J"

Es una modificación de la cuchilla de radio, propuesta para prevenir expectoraciones. En la práctica, proporcionan una cavidad para recolectar globulos de material que separa de la matriz y presentan bordes de salida muy afilados.

Para recubrimientos delgados y recubrimientos para superficies sin penetración en el sustrato, se usan las cuchillas siguientes las cuales se deben visualizar como cuchillas de raspado del sustrato en vez de cuchillas para sumergirlo en el sustrato

4. Cuchilla de Hoja

5. Cuchilla de Alabe

5.4.2.2 RECUBRIMIENTO CON RODILLOS.

El peso de recubrimiento es intrínsecamente difícil de controlar en los recubridores de cuchilla, así como también ocurren problemas con tachado y veteado cuando el recubrimiento se transporta en exceso sobre la tela y se reparte por una cuchilla estacionaria. Estos problemas se pueden minimizar y obtener velocidades de recubrimientos más rápidas, aplicando el compuesto de dispersión vía recubridores de rodillo. El uso de rodillos aplicadores es ventajoso para cantidades de recubrimiento de $10 - 100\text{g/m}^2$. El material de recubrimiento se transfiere en el sustrato por el rodillo aplicador el cual está humedecido con la pasta. (3,11)

1. Recubridor de Rodillo Directo o Delantero

En el recubrimiento con rodillo directo, el rodillo de transferencia o aplicador de fondo o base toma la pasta de un recipiente y mide el peso de recubrimiento que pasa al sustrato que se recubre y que viaja en la misma dirección que el rodillo. La película líquida se reparte al entrar en contacto con el sustrato y el depósito resultante se nivela antes de que ocurra el secado o fusión. Este método es útil sólo para fluidos de viscosidad baja y sólo se pueden depositar recubrimientos de poco peso.

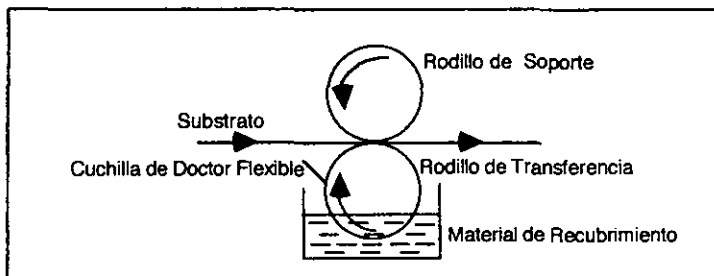


Figura 5.1 Recubridor de Rodillo Directo. (6,10)

2. Recubridor de Rodillo de Inversión (Alimentado de la Parte Superior o del Fondo)

Las dispersiones de vinilo normalmente son demasiado viscosas y viscoelásticas lo cual hace difícil controlar la disociación y nivelación. Por lo anterior, el recubrimiento de dispersión con rodillo generalmente se lleva a cabo con recubridores de rodillo de inversión en los cuales el recubrimiento premedido en un rodillo aplicador se transfiere por fricción al sustrato que se mueve sobre un rodillo de soporte en dirección opuesta al rodillo de recubrimiento. La cantidad de recubrimiento depositado por el recubridor de rodillo de inversión es función de la cantidad que lleva el rodillo aplicador y la velocidad relativa del rodillo aplicador y el sustrato. El recubrimiento del sustrato y penetración los controla la concentración de la resina y dependen de la viscosidad y humedad del tejido.

El recubridor de rodillo de inversión es el arreglo más versátil y preciso, así como el más caro de los aparatos de recubrimiento, pero se puede usar para aplicar recubrimientos con un amplio rango de viscosidades y procesar sustratos débiles. Con el recubridor de rodillo de inversión se obtiene un control preciso de variables de recubrimiento debido a que las velocidades de rodillo pueden variar independientemente y es menos dependiente de la naturaleza del sustrato empleado. Los dos arreglos más comunes son:

a) Recubridor de tres rodillos con el rodillo de inversión alimentado de una Represa.

En un recubridor de tres rodillos, el compuesto de dispersión se alimenta de la represa entre los rodillos de medida y aplicador o de transferencia y la película se mide a través del espacio preciso entre el rodillo medidor que gira despacio y el rodillo aplicador o de transferencia que corre en la dirección opuesta. El espacio hueco entre el rodillo medidor y el rodillo aplicador se ajusta con un control de rosca micrómetro, proporcionando gran precisión en la cantidad de recubrimiento que pasa a través del espacio. El rodillo medidor gira lentamente para prevenir que algún material de recubrimiento pueda zigzaguear. La cuchilla de doctor flexible mantiene la superficie continuamente limpia.

El rodillo de transferencia o aplicador transporta el compuesto medido al punto de recubrimiento, el cual se pasa por fricción al sustrato que viaja en la dirección opuesta. Como el rodillo de transferencia corre más rápido que el sustrato, no existen marcas de de grietas. El rodillo medidor normalmente está girando de manera que constantemente presenta una superficie nueva por lo que no puede acoplarse materia extraña en la represa ni rayar al recubrimiento.

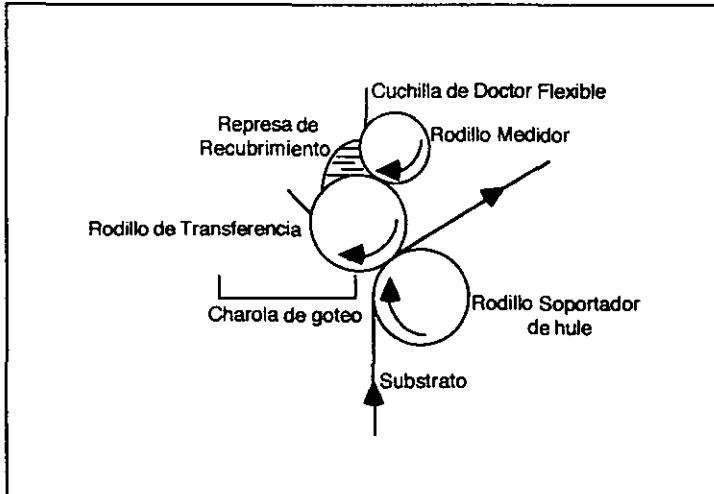


Figura 5.2 Recubridor de Rodillo Inverso Alimentado de una Represa.⁽¹¹⁾

b) Recubridor de cuatro rodillos con el rodillo inverso alimentado desde una Charola.

El rodillo fuente recoge el material de recubrimiento de un contenedor y lo transfiere al rodillo de transferencia. La abertura entre el rodillo fuente y el rodillo de transferencia se ajusta cuidadosamente para admitir la cantidad exacta de recubrimiento, el exceso de flujo regresa al contenedor. El rodillo de transferencia continua girando mientras que el rodillo medidor mide e iguala los espesores de la película de recubrimiento. El recubrimiento que se queda se lleva al papel, el cual contacta a medida que el papel pasa sobre el rodillo de soporte. El rodillo de soporte es de material resiliente para asegurar buen contacto. El rodillo de soporte puede girar a la misma velocidad periférica que el rodillo de transferencia, así, el recubrimiento se deposita en el papel a la misma velocidad con la que deja el hueco entre los rodillos de transferencia y medidor. El rodillo de soporte puede girar más rápido que el rodillo de transferencia, en dicho caso la película distribuida se extiende sobre el substrato o puede girar mas lento que el rodillo de transferencia, con lo cual la película de recubrimiento se comprime a medida que se transfiere al substrato.

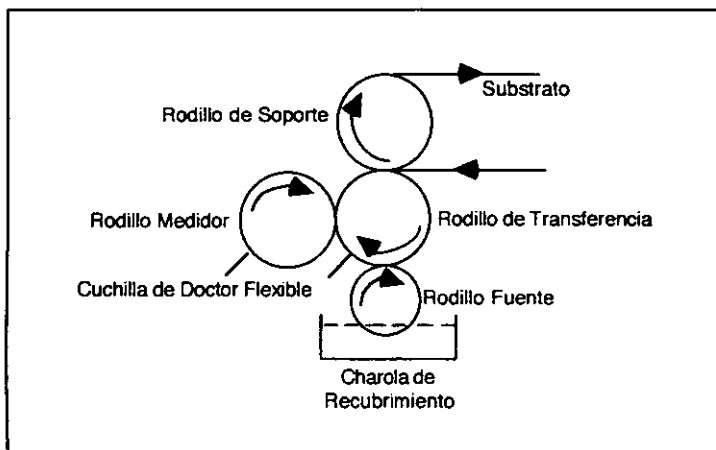


Figura 5.3 Recubridor de Rodillo Inverso Alimentado de una Charola.⁽³⁾

Variables de recubrimiento con rodillo

Las tres variables importantes que controlan la cantidad de recubrimiento depositado en el substrato son:

- El espacio entre el rodillo medidor y el rodillo aplicador o de transferencia controla el espesor del recubrimiento mantenido en el rodillo de transferencia.
- La velocidad rotacional y el calibre del recubrimiento del rodillo de transferencia controlan la cantidad de recubrimiento transportado al punto de recubrimiento al substrato.
- La cantidad de recubrimiento realmente transferido desde el rodillo aplicador al substrato, actua para controlar el calibre final depositado. Es función de la presión de contacto del substrato contra el rodillo de transferencia y varía por el rodillo medidor ajustable. La transferencia completa del recubrimiento es el objetivo deseable.

La versatilidad y exactitud de los recubridores de rodillo los hace el equipo de elección en laminación, aunque su costo inicial es mayor que los recubridores de cuchillas.

5.4.3 LAMINADO

El laminado consiste de un reforzamiento de tela extendida a través del recubrimiento de vinilo, unidos por un adhesivo apropiado. Las telas estan fácilmente disponibles en forma de rollos continuos. La elección del tejido y el recubrimiento determina las propiedades del laminado y en su mayor parte el proceso que se usa para manufactura.⁽³⁾

Equipo de Laminación

Los elementos importantes de un laminador se describen en términos generales como sigue:

1. Presecado de la tela

Aunque el presecado de la tela no es estrictamente necesario, algunas veces permite operar sin adhesivo, lo cual es generalmente una operación económica y simplificada. El presecado de la tela se puede hacer sobre cilindros caliente o en un horno con bastidor de husillo, el cual también estabiliza el ancho de la tela, quita la mayoría de pliegues de almacenaje y ayuda en el centrado de margen relativo a los sustratos de PVC.

2. Cabeza de recubrimiento de adhesivo

Una unidad de rotogravado es la mejor elección, usando una cuchilla de doctor flexible y recipiente de adhesivo. Para la mayoría de los laminados de tela a vinilo, depósitos de plastisol adhesivo de 0.5 - 1.5 onzas/yarda² son comunes y para papel el rango menor es adecuado (0.5 onzas/yarda²). La tela de soporte se alimenta del rodillo que está justo encima (conocido como rama) y a la salida del horno de presecado del recubrimiento.⁽⁹⁾

Un adhesivo típico para plastisoles de vinilo consta simplemente de partes iguales de una resina de dispersión de vinilo apropiado y plastificante dioctil ftalato (DOP).

3. Unión de la tela y el recubrimiento

Por medio de calor y con o sin recubrimiento de adhesivo, la tela seca y la película de PVC pregelada se unen entre un rodillo de caucho calentado y el tambor de calentamiento. Mas de una película se puede combinar en este punto teniendo precaución de que el sustrato sea guiado, tensionado y conducido de manera correcta para evitar pliegues y oclusión de aire

Después de laminación el sustrato pasa a calentamiento para la fusión total del plastisol espumado.

5.4.4 GELACIÓN Y FUSIÓN.

Después de cada aplicación de recubrimiento en el sustrato, éste pasa por un horno de calentamiento moderado para pregelado. El calentamiento moderado seguirá después del laminado de la tela en el recubrimiento pregelado para la fusión completa del material. Se requieren temperaturas de 148 - 177°C. Aunque las dispersiones rara vez necesitan alcanzar mas de 190°C para fundir, las temperaturas de distribución en hornos de aire caliente forzado que se usan en líneas de recubrimiento por esparcimiento cubren mucho mas de 427°C. El tiempo de temperatura no se considera dado que la fusión es un fenómeno físico más que químico.⁽¹⁰⁾

Hornos de Fusión.

La solidificación del recubrimiento fluido generalmente se realiza en un horno tipo tunel de paso rectilíneo. El horno varía de 5 a 75m. de longitud, dependiendo de la velocidad de recubrimiento y los requerimientos de fusión.⁽⁹⁾

Los hornos de fusión están diseñados para producir chorros de aire caliente sobre la superficie del sustrato recubierto. Si la velocidad del aire es demasiado alta, los chorros de aire realmente deformaran al ahora recubrimiento de vinilo termoplástico. Consecuentemente, los chorros de aire caliente deben distribuir uniformemente su calor por una serie de ductos y baffles sobre la superficie de vinilo.

El coeficiente de reflujo de aire caliente no debe ser demasiado alto para no originar una concentración peligrosa de volátiles y vapores de combustible que pueden venir del compuesto aplicado. También algunas gotas frías en el sistema de escape pueden originar que el plastificante volatilizado condense y se regrese sobre el sustrato recubierto, causando serios defectos.

Tipos de Hornos

Un horno típico está equipado con un conductor que transporta al sustrato en un plano horizontal. El sustrato se sostiene en el conductor o por medio de chorros de aire dirigidos de la parte inferior y superior, los cuales están en equilibrio.

• Hornos con el Substrato Soportado en el Conductor

El substrato descansa sobre barras perpendiculares a la longitud del substrato, adaptado con pequeñas proyecciones o resortes en espiral que mantienen el contacto entre el soporte y el substrato al mínimo. El conductor se mueve más rápido que el substrato para minimizar el contacto local entre la tela y la barra conductora.

• Hornos con Emisión de Aire

El substrato es soportado por chorros de aire de la parte inferior, que están en equilibrio con el aire dirigido de la parte superior. En hornos con emisión de aire, el conductor lanza aire inicialmente al substrato en el horno por medio de una barra la cual se coloca en el conductor a la entrada del horno y removido a la salida o fin seco. Este sistema elimina por completo marcas del conductor.

Después de incidir en el tejido, el aire se colecta por ventiladores centrifugos y es recirculado sobre los espirales de vapor. Parte del aire se deja escapar a la atmósfera para remover el solvente y volátiles constituyentes de la resina.

Debido a los requerimientos de temperatura, el calentamiento con vapor es poco práctico, por lo que los intercambiadores de calor por calentamiento con aceite o calentamiento eléctrico son de uso más común.

Calentamiento por Zonas

La manera por la cual una película de vinilo depositada alcanza su temperatura de fusión óptima es por el calentamiento controlado por zonas, generalmente disponible en los mejores hornos, de modo que la temperatura pueda variar para apartar diluyentes antes de fusión. Los hornos tienen al menos dos zonas de temperatura controladas independientemente, tres son deseables.

Zona I.

La zona se usa para calentar al substrato y apartar al solvente. En este punto, el calor absorbido en la evaporación del solvente previene al substrato de aumento por encima de una temperatura dictada por el carácter del solvente.

Para separar los solventes de la película, es mejor forzar a los volátiles de la película con calor moderado al inicio (130 - 150°C), para prevenir endurecimiento de la superficie de vinilo y la consecuente retención de los volátiles bajo la superficie de la lámina de vinilo donde pueden formar ampollas.

Zona II.

Después del calor moderado se sigue el calor de fusión total. En esta zona la mayoría del solvente ha evaporado y la temperatura del substrato se aproxima a la del aire. Esto provoca que la resina reaccione y por consiguiente la zona II se mantiene típicamente de 110 - 125°C que es consistente con la resina que se usa y el tiempo de residencia.⁽¹⁰⁾

Cuando el tiempo de residencia en el horno es relativamente corto, es decir, 60 seg, para un substrato que viaja a 20 m/min en un horno de 20m, puede ser necesario usar aire caliente tal vez a 200°C para conducir la lámina de vinilo a el rango requerido para fusión óptima, 160-180°C.⁽³⁾

Para los recubrimientos de vinilo de diferentes espumas, puede ser completamente nocivo para la calidad de la espuma retardar el desarrollo de temperatura óptima de soplado en el vinilo. Si el agente de soplado, particularmente en el caso de la azodicarbonamida, se activa por una cantidad modesta de calor sin una temperatura suficientemente alta para conducir al vinilo a su condición de "flux" (una condición necesaria que debe existir antes de la evolución de gas), resulta en calidad de espuma no satisfactoria. El requerimiento se cumple mejor proporcionando el máximo calor lo mas temprano posible para llevar a la pasta de vinilo a su punto "flux" antes de la evolución del gas producido por el agente de soplado.

Zona III

Esta zona se usa para enfriar al substrato a una temperatura que permita manejarlo después de dejar el horno. En sistemas de operación lenta, esta zona no es necesaria, ya que el calor se pierde en la parte corriente abajo de la zona II o a la atmósfera. Para sistemas de velocidad alta, 40m/min o mas, se usan rodillos huecos de acero con circulación de agua fría para enfriar al tejido que sale del horno.⁽¹⁰⁾

5.4.5 MANEJO DEL SUBSTRATO FUNDIDO

La tela recubierta con la superficie fundida y la capa interna expandida se separa del papel de transferencia. Operaciones subsecuentes puede incluir: ajustadores de márgenes y sistemas a la salida que reciben y manipulan el recubrimiento ya fundido. El producto y el papel se enrollan. El producto enrollado pasa a la sección de corte para ajustarlo a la longitud de hoja deseada y se almacena.

Todo lo subsiguiente a esta etapa se considera una operación de acabado.

5.5 OPERACIONES DE ACABADO.

En algunas líneas de recubrimiento de plastisol se obtienen una o más operaciones de acabado en el proceso de recubrimiento del substrato. Se usan las mismas técnicas para telas recubiertas decorativas y telas recubiertas industriales, aunque la apariencia no es tan importante en aplicaciones industriales como lo es para productos de consumo. La apariencia de una tela recubierta espumada o cuero sintético es la meta, y se logra por medio de las operaciones de acabado tales como impresión y estampado en relieve.

5.5.1 IMPRESIÓN.

Las telas recubiertas se decoran por impresión con una tinta. Las tintas base vinilo se aplican como soluciones bajas en sólidos para corregir color y aumentar las muestras patrón. La impresión se usa donde se desea tener una variación de color que iguale el veteado o granulado.

La impresión generalmente precede al estampado en relieve, por lo que se tiene una superficie plana para impresión. Debido a que la tinta seca rápidamente se usan múltiples cabezas de impresión.

Métodos de Impresión.

Existen diferentes métodos de impresión tales como, rotograbado; impresión de valle; impresión de transferencia; impresión flexográfica; etc, que son competentes para decorar materiales de PVC, teniendo precaución de que las tintas estén formuladas correctamente. Sin embargo, actualmente la mayor parte de la impresión de PVC se realiza como un proceso de substrato continuo por máquinas de rotograbado.

Ingrediente	Partes por peso
Vinilite VYHH o VYNS (Union Carbide)	8.0
Lucite 2041 (E. I. duPont)	4.0
Metil etil cetona	50.0
Tolueno	20.0
Metil isobutil cetona	18.0
	100.0

5.4. Formulación Típica de una Tinta de Impresión para Rotograbado.⁽⁹⁾

El total de la pigmentación que se agrega puede estar en el rango de 8 partes o más, dependiendo del tipo de pigmento y requerimientos de uso final. Las viscosidades usuales para impresión están en el rango de 20 a 30 seg. ("Copa Zahn" No. 2) y las velocidades de secado se ajustan por la elección de los diluyentes.⁽⁹⁾

Rotograbado

En la impresión por rotograbado, un rodillo cromo-plateado tiene una superficie de grabado correspondiente al diseño de impresión y una superficie suave correspondiente al resto sin impresión. La tinta se suministra al rodillo y una cuchilla de doctor flexible remueve todo excepto lo que se sujeta por el grabado que se transfiere al substrato, el cual se prensa contra el rodillo. El rodillo de impresión gira continuamente a través de un ciclo de aplicación de tinta, se raspa el exceso con la cuchilla y se transfiere al substrato. Las dos configuraciones básicas de la máquina de rotograbado para impresión son:

1. Tipo - U

Configuración tipo - U con rodillos de impresión arreglados alrededor de un punto central. La mayor ventaja del tipo-U son la sencillez y economía debido al tamaño reducido, pero esto conduce a limitaciones de espacio de secado entre los rodillos individuales, además, el cambio de rodillo puede ser tedioso.

2. Máquina en Línea

Máquina en línea con los rodillos de impresión secuencialmente en el mismo plano. Con las máquinas en línea la inversión de capital y el tamaño del equipo requerido generalmente son grandes, pero las velocidades altas posibles por el mejor equipo de secado interestacional compensan tales factores de costo. El rápido acceso a cada estación también facilita los cambios de rodillo y color minimizando tiempos muertos.

Una vez que la película o tela recubierta ha sido impresa, las tintas se secan por evaporación de los solventes en un horno de circulación de aire caliente, luego la película se enfría pasandola sobre cilindros de enfriamiento con agua internamente. Aparte de consideraciones de impresión y secado, es sumamente importante que la maquina este debidamente diseñada con acumuladores, guías, empalmadores de película, controles de tensión y estaciones de enrollado para producir efectos de impresión de alta calidad a velocidad alta.

5.5.2 ESTAMPADO EN RELIEVE.

El estampado en relieve generalmente esta precedido por una o más etapas de impresion. El estampado en relieve es una técnica de termoformado con la cual se logra un patrón impreso que sea decorativo y una textura superficial en perfecta armonia una con otra. Efectos especiales se obtienen por estampado en relieve primero y luego la impresión de los puntos altos.

Para PVC, el estampado en relieve rara vez se realiza en un estado frio, generalmente la tela recubierta se calienta para ablandarla y se aplica presión con un rodillo estampado. Los tipos de patrones de relieve se obtienen por medios mecánicos, aplicando presión y calor con rodillos grabados con una versión negativa del veteado o granulado deseado o, por medios químicos, utilizando una espuma para dar la textura. El veteado puede variar de muy ligero (piel de becerro) a muy pesado (piel de reptil).⁽¹³⁾

Estampado Mecánico Continuo

El estampado en relieve de materiales de PVC se desarrolla como un proceso continuo, se usa una unidad de rodillo de acero giratorio grabado con el estampado en relieve y un rodillo de caucho, con roscas manuales para ajuste del espacio, junto con cilindros hidráulicos operando en cada lado para aplicar la presión apropiada en el substrato que pasa entre ellos. El enfriamiento o calentamiento del rodillo se logra circulando internamente agua o aceite, ya que es importante controlar la temperatura de la superficie del rodillo para mantener una profundidad uniforme y una apariencia lustre de la superficie de material estampado. Los rodillos que se usan para el estampado en relieve son generalmente de acero cromo plateados o construcción de aluminio.

Se requiere mayor atención en el estampado en relieve cuando estan implicadas construcciones de espuma, ya que el calor y la presión normalmente asociados con ésta técnica, aplastarán la lámina espuma. Consecuentemente, se necesita un espacio libre fijo en la unidad de estampado en relieve de modo que un espesor mínimo de producto sea protegido. Sin embargo, debido a la ligera variación en espesor de la lámina espuma y la constante necesidad de calor y presión para el estampado del veteado en la superficie de la capa de uso, algo del espesor de la espuma se pierde en dicha operación.

Los factores que deben considerarse para el estampado en relieve son:

- La velocidad de transferencia de calor al substrato
- Temperatura deseada
- Control de arrugamiento por expansión térmica y contracción debido a encogimiento o ambos al calentar progresivamente la hoja.
- Sin contacto directo de una o ambas superficies.
- Manejo del material para minimizar distorsión de los modelos de estampado.

Estampado Químico.

El método implica selectivamente la aceleración o inhibición de la acción de un agente esponjante químico (azodicarbonamida) y un opositor, generalmente óxido de zinc, el cual disminuye la temperatura de descomposición de la azodicarbonamida de 230°C hasta aproximadamente 190°C; de acuerdo al patrón decorativo que inicialmente se imprime con tinta especial en la superficie de la composición de PVC expandible. Después se permite al ingrediente activo de la tinta de impresión migrar en la composición de PVC, después de lo cual el sustrato se procesa por métodos de expansión en hornos con una temperatura de 180 - 230 °C.⁽⁹⁾

La tinta de impresión puede ser coloreada para coincidir con los valles o las porciones aumentadas del material. Los colores seleccionados de la tinta de impresión contienen un inhibidor que reacciona con el opositor óxido de zinc para desactivarlo, pero únicamente donde se imprimió la tinta especial. A diferencia de la mayoría de los métodos de estampado, el estampado químico proporciona sólo profundidad de textura y esta limitada para efectos sencillos donde la definición de margen no importa demasiado.

5.6 PROPIEDADES Y USOS DE LAS ESPUMAS DE PVC

PROPIEDADES

Los productos de plastisoles de vinilo espumados tienen diferentes características importantes que no se encuentran en los materiales expandidos convencionales. Para compensar las desventajas de su alto costo, ofrecen las siguientes ventajas.^(2,13)

- Resistencia a la flama
- Alta resistencia a la tensión y al desgarre
- Excelente resistencia a la abrasión
- Resistencia química
- Resistencia a la intemperie (Inertes al agua y la humedad).
- Excelentes características al envejecimiento
- Buena Estabilidad térmica y lumínica
- Excelente estabilidad dimensional (material de poro abierto)
- Termosellado fácil
- No tóxico
- Buenas propiedades de aislamiento

USOS

Las espumas de PVC tienen numerosas aplicaciones en campos como:

• Industria de la Construcción

Las espumas de PVC se usan para materiales de pisos, revestimiento de paredes, tubos de instalación sanitaria y ductos de ventilación, aislamiento para tubos de metal, bastidor de persianas, división de paredes, paneles de puertas, conductos de cable y bastidor de ventanas.

• En la Industria Automotriz

En la industria automotriz encontramos al cuero sintético, espumas de aislamiento, espumas para tapicería y sistemas de filtración de aire, todos hechos con espumas de PVC.

• Otras aplicaciones

Aplicaciones adicionales incluye sellado de tapas en la industria de empaque, accesorios de zapatos deportivos, chalecos salvavidas, colchonetas de gimnasio, flotador para redes de pesca y cuero sintético para ropa y zapatos.

BIBLIOGRAFÍA Y HEMEROGRAFÍA.

1. Shwartz, Seymour S. and Goodman, Sidney H. *Plastics Materials and Processes*. Van Nostrand Reinhold Company Inc. 1982.
2. Klempner, Daniel and Frish, Kurt C. *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*. Hanser Publishers. New York, 1991
3. Mark, Bikales. Overberger, Menges (eds). *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol 2. 2nd ed. John Wiley & Sons Inc. U.S.A. 1989.
4. Rodriguez, Fedinand. *Principios de Sistemas de Polímeros*. El Manual Moderno S.A. de C.V. México, 1984.
5. Berins, Michael L. *SPI Plastic Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc.* . Fifth Edition. Chapman & Hall. New york - London, 1991.
6. Ullmann's. *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol A11 5th ed. New York, 1992.
7. Salmone, Joseph C (ed). *Polymeric Materials Encyclopedia*. Vol 4. CRC Press Inc. New York, 1996.
8. Cydsa. *Geon 121 en formulación de plastisoles*. Cydsa. México D.F. 1992
9. Nass, Leonard I. C.S. Heiberger (eds). *Encyclopedia of PVC*. Vols. 1,2,3. 2nd ed. Marcel Dekker. New York, 1989.
10. Warner, Arnold C. *Polyvinyl Chloride Foams*. Uniroyal Chemical Division. Uniroyal, INC, Naugatuck, Conecticut, 1986.
11. Wickson, Edward J. . *Handbook of PVC Formulating*. John Wiley & Son. New York, 1993
12. BFGoodrich. *Geon^R Vinyil Dispersion and Blending Resins*. The BFGoodrich Company Chemical Group. EP. 610 Oak tree Boulevard Cleveland, Ohio 44131. Cleveland, Ohio. September 1983
13. D.H. Morton - Jones. *Procesamiento de Plásticos*. Editorial Limusa S.A de C.V. Grupo Noriega Editores. México, 1993.
14. Driver, Walter E.. *Química y Tecnología de los Plásticos*. México, 1991.
15. Manas Chanda; Saliil K. Roy. *Plastics Technology Handbook*; 2^a Ed. Marcel Dekker, Inc. New York, 1993.

CAPÍTULO 6.

CUERO SINTÉTICO ESPUMADO FLEXIBLE

6.1	Imitaciones de Cuero	147
6.1.1	Telas Recubiertas de Vinilo	147
6.2	Telas Recubiertas de Vinilo Espumado	148
6.2.1	Composición de las Capas	148
6.2.2.	Formulación del Material de Recubrimiento	148
6.2.2.1	Capa Protectora Superficie de Uso o Superficie "piel"	149
6.2.2.2	Capa Espuma de PVC Flexible	151
6.2.3	Materiales de Soporte. Fibras Textiles	152
6.2.3.1	Construcción de la Tela	153
6.2.3.2	Post Acabados de los Componentes Textiles	154
6.2.3.3	Métodos de Prueba Estándar y Especificaciones de Telas	155
6.2.4	Papel de Transferencia	156
6.2.5	Pesos de Recubrimientos de Diferentes Construcciones	156
6.3	Producción del Cuero Sintético Laminado - Espumado de Plastisol	157
6.3.1	Línea de Producción Laminado Espumado de Plastisol. Unión y Sellamiento de Partes	157
6.3.1.1	Sólo se Dispone de un Recubridor y un Horno	158
6.3.1.2	Recubrimiento por Calandreado	158
6.3.1.3	La Operación en Línea del Proceso Entero	158
6.3.2	Control de Viscosidad del Plastisol	162
6.4	Operaciones de Acabado. Decoración	162
6.4.1	Estampado en Relieve	162
6.4.2	Recubrimiento de Superficie	163
6.5	Productos y Aplicaciones	165
	Bibliografía y Hemerografía	166

CUERO SINTÉTICO ESPUMADO FLEXIBLE

6.1 IMITACIONES DE CUERO.

Con el aumento significativo de la población mundial y su tendencia hacia la urbanización, se ha incrementado la demanda de ropa, calzado y otros artículos de aplicación del cuero, requiriéndose un incremento en la producción de cuero y sus substitutos.

El material **imitación de cuero** normalmente se refiere a materiales sintéticos que se usan como substitutos del cuero en aquellas aplicaciones en los cuales tradicionalmente se usa. Las imitaciones de cuero son hojas flexibles que tienen una estructura de superficie similar a la del cuero y generalmente están compuestas de un recubrimiento polimérico y una capa de soporte.^(1,2)

La conveniencia de los sintéticos como substitutos del cuero depende de la capacidad para duplicar ciertas características deseables del cuero. El cuero sintético, idealmente, debe tener propiedades mecánicas que sean similares a aquellas del cuero; así como alta permeabilidad al aire y al vapor húmedo.

Sin embargo, estas propiedades ideales con frecuencia se pasan por alto en favor de consideraciones económicas, y muchos productos que se han fabricado exitosamente, sólo tienen aspecto como el cuero pero tienen muy pocas de sus propiedades físicas. Sin embargo, se argumenta que las principales características del cuero sintético son estéticas. El cuero es el material de elección, los sintéticos son materiales de necesidad económica.

Los materiales de cuero sintético tienen una característica común, se parecen al cuero en los artículos en los cuales se usan. Para propósitos de una descripción tecnológica, las imitaciones de cuero para aplicaciones en asientos y tapicería, generalmente son llamadas **Telas Recubiertas o Vinilos**. En aplicaciones de vestido y accesorios, se les da un nombre que es sugestivo a la moda popular: El "**wet look**" a principios de los años setenta; **Ante** en la mitad de los años setenta y "**Totes**" o **disco** al final de los años setenta.⁽¹⁾

6.1.1 TELAS RECUBIERTAS DE VINILO

La Tela Recubierta de Vinilo es una construcción que combina las propiedades benéficas de un material de soporte, una tela, y un material de recubrimiento, polímero de policloruro de vinilo plastificado (plastisol). El soporte de tela proporciona las propiedades mecánicas: esfuerzo a la tensión y al rasgado, y control de la elongación. El recubrimiento de vinilo reduce la porosidad, protege a la tela del medio ambiente químico y físico y en algunos casos imparte efectos decorativos.

TIPOS DE TELAS RECUBIERTAS

1. Telas Recubiertas de Vinilo Sólido.

El vinilo sólido tiene la ventaja económica de ser relativamente barato. Puede estamparse en relieve fácilmente con un veteado como el cuero, tiene buena resistencia al arañado y cumple al menos a una primera aproximación los requerimientos estéticos visuales para un substituto de cuero. Sin embargo, no adquiere un doblado como el cuero y rompe con el uso. El rompimiento, el cual se puede observar en zapatos, prendas de vestir o en sillitas de cuero, se da por la formación de pequeñas arrugas permanentes en áreas que están expuestas al doblamiento constante. El vinilo sólido también exhibe alta densidad, es frío y duro al tacto y la permeabilidad extremadamente baja, no permite la transmisión de aire o vapor húmedo. Esta última deficiencia es particularmente desventajosa en aplicaciones de calzado.

El peso de recubrimiento del vinilo sólido varía de 200 - 270 g/m² y el espesor del vinilo de 0.30 - 0.75 mm, dependiendo del uso específico.⁽³⁾

2. Telas Recubiertas de Vinilo Espumado.

Las telas recubiertas de vinilo espumado son de origen más reciente que el vinilo sólido. Las telas recubiertas espumadas proporcionan materiales espumados muy flexibles los cuales generalmente son muy superiores en propiedades estéticas que los recubrimientos sin espumar. El vinilo espumado se fabrica a fin de que tenga burbujas de aire internas, las cuales dan al material una flexibilidad realzada y causar al tacto una sensación más calurosa y más suave que el vinilo sólido. El material recubierto se calienta en un horno para descomponer al agente esponjante. Para mejorar la resistencia al arañado, las telas recubiertas de vinilo expandido son acabadas con una capa de recubrimiento sólido.

6.2 TELAS RECUBIERTAS DE VINILO ESPUMADO.

Las construcciones de espuma de vinilo laminadas a telas han ganado gran popularidad en los últimos años al encontrarse en nuestra vida diaria en la forma de botas, suelas para tenis, sandalias, sombreros, bolsas de mano, paneles para puertas automotrices, asientos de carros, tapicería para muebles del hogar, maletas, carteras, lonas y ropa.

Las imitaciones de cuero espumado para aplicaciones automotrices, tapicería y vestido se producen en grandes cantidades; contienen una capa interna de vinilo espuma entre la capa de recubrimiento plastisol y el soporte de tela. La capa de plastisol espuma es de 0.2 a 3mm de espesor dependiendo de la aplicación; se produce por espumado químico antes de aplicarse al soporte o agregando agentes esponjantes que reaccionan durante la gelación del recubrimiento. (1,3)

6.2.1 COMPOSICIÓN DE LAS CAPAS

La construcción del cuero sintético espumado consiste de tres láminas:

1. La capa "piel" o superficie de uso.

La lámina superficie de uso o lámina "piel" es un recubrimiento sólido de PVC flexible protector de la espuma, es resistente a la abrasión y al arañado. La capa de uso sobre la espuma proporciona una superficie resistente al uso para el producto y una base sobre la cual se imprimen diferentes patrones, estampados en relieve de diferentes veteados y recubrimientos de superficie con lacas tipo solución para aumentar resistencia al uso, acabado "slip", control de lustre, etc.

2. La capa espuma

La lámina espuma es una capa interna de compuesto de vinilo flexible que contiene un agente esponjante químico. La lámina espuma le da al material el tacto suave como el cuero; imparte la flexibilidad deseada del producto y cierto grado de aislamiento que mantiene al producto caluroso al tacto, una propiedad no característica del recubrimiento convencional de vinilo no espumado. (4)

3. La Tela básica que soporta la construcción

La tela soporte se compone de fibras naturales (algodón, lino, lana o seda) o de fibras sintéticas (poliéster, polipropileno, nylon y rayon) en la forma de un tejido de punto. Su función es la de soportar el recubrimiento de vinilo y proporcionar un grado substancial del esfuerzo físico y estabilidad dimensional del producto. El soporte se une a la capa espuma con un adhesivo o recubrimiento.

La película de PVC flexible actúa como una superficie protectora y decorativa y el material de soporte proporciona una base para la superficie aplicada y la mayor parte de la fuerza mecánica de la construcción.

6.2.2 FORMULACIÓN DEL MATERIAL DE RECUBRIMIENTO.

El policloruro de vinilo es por mucho el polímero más importante usado en telas recubiertas. La selección propia de plastificantes, cargas, pigmentos y otros ingredientes de la formulación de plastisoles para la capa protectora superficie de uso y la capa espuma de las telas recubiertas, usan los mismos principios de composición descritos en los capítulos anteriores.

Para la formulación de dispersiones para recubrimientos de espuma/tela se requiere coordinar las características de flujo de fundido de la espuma a la temperatura a la cual el agente espumante descompona para producir gas por expansión.

6.2.2.1 CAPA PROTECTORA SUPERFICIE DE USO O CAPA "PIEL".

El compuesto plastisol consiste de una mezcla de plastificante monomérico y polimérico para desarrollar resistencia a la extracción y permanencia. Se puede aplicar por encima de 12 mils de espesor, dependiendo de los requerimientos de uso final. El nivel de plastificante generalmente esta en el rango de 60 - 80 pcr, pero se debe tener presente las diferentes condiciones para la industria automotriz. Una composición típica de plastisol de PVC flexible para uso como capa protectora se muestra en la tabla siguiente:

Componente	Partes por peso
Resina de policloruro de vinil (grado dispersión)	100.00
Plastificante epoxi	5.00
Plastificante dioctil ftalato (DOP)	70.00
Estabilizador BaCdZn	2.50
Pigmento negro de humo	2.00
Carbonato de calcio (carga)	25.00
Lecitina (agente humectante)	1.00
Total	204.50

Tabla 6.1. Formulación Típica de Plastisol para Capa "Piel". (1)

TAPICERÍA AUTOMOTRIZ

Parabrisas brumoso o "Fogging".

Al inicio de los años sesenta, los productores automotrices investigaron el problema caracterizado como parabrisas brumoso o "fogging", es decir, la acumulación de diminutas gotitas hidrófobas sobre el interior del parabrisas que causan diversos daños de visibilidad, especialmente en la oscuridad y la lluvia.

Básicamente, la niebla aceitosa es una acumulación de componentes orgánicos los cuales volatilizan en el interior de los autos cuando estos están cerrados y expuestos al calor del día; seguido por la condensación sobre la superficie del vidrio enfriado en la noche. El problema técnico fue últimamente caracterizado como Película de Dispersión de Luz "LSF" (del inglés, "light Scattering Film").

Los primeros análisis mostraron la presencia del plastificante DOP junto con numerosos compuestos orgánicos. Debido a que el PVC plastificado con DOP y DOP/DOA se usaba ampliamente, las compañías automotrices establecieron requerimientos de funcionamiento "LSF" que impiden el uso de DOP y otros plastificantes volátiles. Los ftalatos de cadena lineal tales como 610P y 711P se han convertido en los plastificantes preferidos debido a su menor volatilidad, buenas propiedades a temperatura baja y costo favorable. (4)

Sin embargo, el problema "LSF" no está completamente resuelto, en parte porque los plastificantes de peso molecular relativamente bajo pasaron los requerimientos de funcionamiento especificados por un margen estrecho y varias fuentes de otros compuestos orgánicos volátiles no son fácilmente identificados o controlados. Los compuestos orgánicos volátiles adicionales incluye compuestos no plastificados en las composiciones de PVC así como en partes de interiores que no eran de PVC.

Requerimientos "LSF"

Los requerimientos LSF actuales de Ford Motor Company y General Motors Corporation y el impacto del tipo de plastificante versus las condiciones de prueba se resumen en la tabla 6.2.

	Tiempo de Muestra (hr)	Temperatura de Exposición (°C)	Temperatura de Condensación (°C)		
Antigua Prueba "LSF" Ford/GM	6	90	21		
Nueva Prueba "LSF" de Ford	3	100	21		
Nueva Prueba "LSF" de GM					
Partes verticales abajo de la cintura	6	85	38		
Horizontal abajo de la cintura y vertical encima de la cintura	6	95	38		
Horizontal abajo de la cintura y por encima a la altura del hombro	6	110	38		
Plastificantes para Aplicaciones de Niebla Baja					
	6 hr a 85°C	6 hr a 90°C	6 hr a 95°C	3 hr a 100°C	6 hr a 110°C
DINP	XX	X	X	X	F
711P	XX	X	X	X	F
DIDP	XXX	XX	XX	XX	F
L9P	XXX	XX	XX	XX	F
911P	XXXX	XXX	XXX	XXX	X
DUP	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX	XX
TOTM	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX	XXX
TINTM	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX

Tabla 6.2. Requerimientos de Prueba Película de Dispersión de Luz "LSF" de Ford y GM^a(4)

^a60% R/Ro mínimo requerido; R = lectura de placa con niebla/Ro = lectura de placa limpia. F = no pasa requerimiento mínimo 60% a esta condición de prueba. X = pasa marginalmente con valores < 75%. XX = pasa con valores > 75% y < 90%. XXX = pasa con valores > 90% y < 95%. XXXX = pasa con valores > 95%.

Flamabilidad

El estándar de flamabilidad "DOT MVSS No. 302" (Estándar de Seguridad de Vehículos de Motor) se desarrolló en la década de 1970 en respuesta a las demandas de resistencia a la flamabilidad para los interiores automotrices. El requerimiento clave de desarrollo de MVSS 302 es que el material de tapicería no debe arder a una velocidad mayor de 4 pulg./min cuando una muestra de 4 X 14 pulgadas se coloca horizontalmente en un aparato específico y encendida por una flama directa.

La formulación de PVC que cumple los requerimientos MVSS 302, así como otros requerimientos de desarrollo tales como baja niebla en parabrisas, flexibilidad a temperatura baja, durabilidad, etc. especificados por los productores automotrices se muestran en la tabla 6.3.

Componente	Partes
PVC	100
DIDP	65
Triaril fosfato	14
ESO	5
Sb ₂ O ₃	3
Estabilizador/lubricante	2.5

Tabla 6.3. Fórmula de Partida para Tapicería Automotriz. (1)

Además del tipo de plastificante, otra variables críticas son: espesor del recubrimiento de PVC; nivel total de plastificante (pcr); Sb₂O₃ finamente molido; resistencia a la flamabilidad de la tela de soporte y efectos de recubrimiento de superficie.

Si se desea mejorar las propiedades de desarrollo a baja temperatura de la formulación de tapicería de la tabla 6.3., es posible substituir un alquilari fosfato, tal como isodécil difenil fosfato en lugar del triarilo fosfato. Se pueden mejorar las propiedades de temperatura baja y volatilidad reducida por substitución parcial o completa del DIDP por L9P.

El material para tapicería de autos de larga vida debe someterse a una prueba rigurosa de envejecimiento al horno -- 500 horas a 121°C -- y debe tener buena flexibilidad a temperatura baja. Dichos requerimientos se alcanzan con espesores gruesos y con el uso de plastificantes ftalatos lineales de peso molecular alto tales como 911P y DUP, los cuales son caros.

6.2.2.2 CAPA ESPUMA DE PVC FLEXIBLE.

La formulación de plastisol espuma se selecciona de acuerdo a las características del perfil de aplicación requerido. En el sector del cuero sintético por lo general se emplean las capas de espuma con densidades de 300 - 450 kg/m³, estableciéndose la densidad y la relación PVC/plastificante que determina las características de flexibilidad, elasticidad y resistencia a la fisura. El cuero sintético para aplicaciones en la industria automotriz, tapicería del hogar, equipaje y efectos personales se produce de formulaciones que contienen de 50 - 90 partes por peso de plastificante en 100 partes de PVC. (5)

Capa espuma para tapicería del hogar

El recubrimientos espuma para la producción de cuero sintético usado en tapicería, usa PVC de emulsiones o microsuspensiones de peso molecular medio. Los requerimientos de proceso y las demandas de cuero sintético exigen concentraciones no demasiado altas de diisononilo ftalato o dioctil ftalato. La proporción de carga se conserva baja para alcanzar una adecuada resistencia al rompimiento.

Componente	Partes por peso
PVC emulsión, M.W. 87,000	100
Diisononil ftalato (DINP)	60
Azodicarbonamida (ACA)	1.25
Estabilizador calcio/zinc o bario/cinc	1.00
Carbonato de calcio	10
Pigmento	-

Tabla 6.4. Formulación de Capa de Espuma para Tapicería del Hogar. (5)

Capa Espuma para Efectos Personales y Equipaje

En la formulación de recubrimientos espuma para artículos de cuero y equipaje se utilizan pequeñas cantidades de plastificante de baja viscosidad, se trabaja con extendedores de PVC y diluyentes de manera que las suspensiones viscosas sean de fácil recubrimiento. Se alcanza una estructura de célula fina con la azodicarbonamida finamente dispersa junto con un estabilizador bario - zinc de actuación lenta.

Componente	Partes por peso
PVC emulsión, M.W. 83,000	75
PVC Extender, M.W. 80,000	25
Diisononil ftalato (DINP)	40
Azodicarbonamida (ACA)	1.5
Estabilizador bario/zinc (lento)	1.25
Carbonato de calcio	20
Dodecibenceno	4
Pigmento	x

Tabla 6.5. Formulación de Capa Espuma para Equipaje y Efectos Personales. (5)

Para simular el tacto suave del cuero para uso en chaquetas, vestidos y accesorios de tela, el nivel de plastificante en la capa espuma y la capa "piel", se debe mantener a un nivel relativamente alto, 80 - 100 pcr.

Capa Espuma para Interiores Automotrices.

Para la producción de cuero sintético espumado para uso de interiores automotrices como tapicería de asientos y cubiertas de paneles de puerta, los componentes de la formulación se seleccionan de modo que el producto terminado tenga excelente estabilidad sobre su vida de trabajo, alta estabilidad a las temperaturas altas de almacenaje y buen comportamiento de niebla o "fogging".

Para evitar el "fogging" se requiere control sofisticado de migración de componentes volátiles, los cuales se manifiestan con empañamiento en las ventanas de los carros.

Componente	Partes por peso
PVC emulsión, M.W. 105,000, viscosidad alta	60
PVC emulsión, M.W. 90,000, viscosidad baja	40
Alcoholes de cadena lineal de Ftalato, C ₉ -C ₁₁	65
Azodicarbonamida (ACA)	1.6
Óxido de zinc	0.75
Carbonato de calcio	7
Pigmento	x

6.6. Formulación de la Capa Espuma para Uso Automotriz.⁽⁵⁾

Propiedades excelentes de "fogging" se alcanzan de manera satisfactoria con ésteres de ácido ftálico de alcoholes de cadena lineal de alto peso molecular. El óxido de zinc como catalizador no contribuye a problemas de "fogging" y produce una estructura de celda fina. Se alcanzan propiedades de termoformado realizadas por los efectos combinados de óxido de zinc y el peso molecular alto de los dos tipos de PVC.

a) Tapicería de Asientos

La tapicería de asientos debe cumplir con las características de tacto especificadas, resistencia al impacto a bajas temperaturas, resistencia a la flama y otros requerimientos tales como estabilidad de color bajo exposición a la luz ultravioleta, etc.

Todos los productos de vinilo para tapicería están soportados con un textil de respaldo para dar estabilidad dimensional y estos contienen un recubrimiento de superficie claro de vinilo/acrílico el cual aumenta la permanencia del plastificante y durabilidad del producto. La cantidad de plastificante seleccionado afecta el desarrollo de las propiedades. Los plastificantes 610 y 711P fueron los plastificantes preferidos por más de dos décadas pero a finales de los ochenta, los ftalatos lineales se vendieron a precio de alto, originando el reemplazamiento parcial o completo con DIDP, plastificante menos volátil y buena relación costo-efectividad.

b) Cubiertas de Paneles de Puerta

Para propósitos de estilo y ensamble, los paneles de cubiertas de puerta constan de una capa de vinilo espuma entre la película de PVC no espumada y el soporte de tala. Los plastificantes de elección son típicamente los que se usan para tapicería: DIDP, 711P (ftalato lineal) y 610P.

6.2.3 MATERIALES DE SOPORTE. FIBRAS TEXTILES

Los plastisoles de vinilo se dispersan en un material base de soporte o "substrato" que transporta al líquido en las primeras etapas y luego se vuelve parte del producto. Las telas recubiertas espumadas para tapicería se elaboran de forma inversa; el plastisol se aplica sobre papel de transferencia y la tela se aplica sobre ese recubrimiento de plastisol.⁽⁶⁾

Los cueros sintéticos para la industria automotriz, tapicería y equipaje usan telas tejidas o trenzadas de algodón, poliéster o nylon. Se debe tener cuidado de que el tejido seleccionado tolere las condiciones del proceso, especialmente las temperaturas del horno. La fibra textil y su construcción se escogen para cumplir las condiciones de aplicación. Las consideraciones principales para su elección depende de un equilibrio de factores tales como: el medio ambiente químico (agua, ácido o base y solvente), el medio ambiente físico (temperatura, tensión y flexibilidad), disponibilidad y costo. Las fibras son:

Algodón

El algodón por su disponibilidad ha sido la fibra dominante para la mayoría de las telas recubiertas. Los grupos hidróxilo de la celulosa permiten al algodón absorber y transmitir humedad, haciéndolo muy deseable para aplicaciones en vestido; la celulosa también imparte sitios para tefido y adhesión química.

El algodón seca fácilmente, resiste altas temperaturas sin dañarse, es más fuerte húmedo que seco y no lo afectan los principales solventes. A diferencia de las fibras sintéticas, el algodón carboniza bajo intenso calor actuando como protector. Las dispersiones de vinilo son inherentemente adhesivas al algodón.

Lana

Por muchos años la lana se ha usado como componente textil primario, pero menos que el algodón. Las industrias actuales de telas recubiertas empiezan a usar el recubrimiento de lana para la fabricación de botas.

Nylon

El nylon ha llegado a ser la fibra dominante en telas recubiertas. Su esfuerzo a la tensión y a la humedad, su elasticidad y la flexibilidad son sobresalientes. Tiene buena resistencia a la abrasión y se termofija para minimizar encogimiento. El nylon se usa donde se requiere mayor esfuerzo. Las principales fibras de nylon son: (1) Nylon - 6, 6 (poli (hexametildiamina - co - ácido adipico) y, (2) Nylon - 6 (poliacrolactama)

La carencia de lados químicamente reactivos junto con la suavidad de la superficie de la fibra, crea problemas de adhesión en recubrimiento. El PVC no adhiere bien al nylon por lo que la tela de nylon generalmente se prepara antes de recubrimiento. La luz del sol afecta al nylon, una exposición prolongada al aire libre da como resultado una reducción significativa en sus propiedades.

Poliéster y sus Combinaciones (algodón/poliéster)

El poliéster por sí mismo y en combinación con algodón se usa extensivamente en telas recubiertas. El poliéster produce fibras suaves y elásticas. Dado que la humedad no penetra al poliéster, no se afecta el tamaño o forma de la fibra. El poliéster resiste al ataque químico y biológico. A causa de su naturaleza termoplástica, el calor requerido para adhesión puede crear encogimiento durante recubrimiento.

En aplicaciones donde se requiere alto esfuerzo, inactividad química, resistencia a solventes y bajo costo, la elección generalmente es entre nylon y poliéster, que son similares en costo. El poliéster tiene menos sitios reactivos que el nylon y tiende a ser más inerte. La resistencia al medio ambiente es mayor pero la adhesión al recubrimiento es más pobre. El poliéster permite menos elongación que el nylon. Los sintéticos tales como telas de nylon y poliéster requieren el uso de adhesivos. (1)

Rayón

Es una fibra celulósica sintética de menor uso en telas recubiertas debido a sus pobres calidades. Su fuerza es generalmente menor que la del algodón. La tendencia al encogimiento del rayón es mayor que el algodón dificultando el procesamiento. Las dispersiones de vinilo son inherentemente adhesivas al rayón.

6.2.3.1 CONSTRUCCIÓN DE LA TELA

Las propiedades del sustrato están determinadas por las propiedades de la fibra y la construcción de la tela. Hay muchas elecciones en la construcción de la tela y la mayoría de las telas recubiertas de vinilo usan:

1. Tela Tejida

La tela tejida es la más antigua y actualmente la de uso más común, generalmente se escogen debido a su alto esfuerzo y baja elongación. La estructura de las telas tejidas es fuerte debido a que las fibras individuales son largas en virtud del hilado en la hilaza. El tamaño o peso del hilo y el número de hilos por unidad de longitud en cada dirección determina el peso por área y la fuerza del sustrato. El modelo del tejido de la tela controla la naturaleza física del laminado. Los tipos de construcciones de tejidos de mayor uso son:

a). Tela de tejido sencillo

Es la construcción que se usa con mayor frecuencia y la más fuerte debido a que tiene el entrelazamiento de hilos muy ajustado.

b). Tela de tejido asargado o cruzado

El tejido asargado o cruzado produce distintas apariencias en la superficie del sustrato y se usa para efectos de estilo.

c). Tela de tejido raso o satinado

Debido a que es el más débil de los tejidos, se usa cerca de la superficie del sustrato, principalmente para efectos de estilo. Un tejido muy común es un modelo cuadrado en el cual cada hilo torcido pasa arriba y abajo de cada hilo completo durante tejido

2. Telas de Tejido de Punto.

Se usan donde se requiere un esfuerzo moderado y elongación considerable. Las telas de punto se extienden más que las telas tejidas. Cuando un recubrimiento polimérico se coloca en una tela de punto, las propiedades de tensión son algo menores que aquellas de la tela tejida. El recubrimiento debe elongar en condiciones de uso al mismo grado que el sustrato. La disponibilidad del hilo a elongar resulta en alta resistencia al desgarramiento.

Las telas de punto son predominantemente tejido de punto circular, sin embargo, los tejidos de punto estampado están convirtiéndose en los predominantes.

3. Telas de Trama Insertada

Los sustratos de trama insertada de poliéster de denier alto o filamento de nailon están reemplazando a algunas telas tejidas. A un peso dado son más abiertos que una tela tejida, causando alguna dificultad en cubrir la tela con pesos de recubrimiento bajo.

4. Telas no Tejidas.

Una tela no tejida es un entramado o lámina continua de fibras de longitud corta realizada mecánicamente. Las fibras se depositan de una manera al azar u orientadas preferentemente en una dirección. La lámina se liga con un adhesivo. Casi todas las fibras pueden utilizarse para la producción de telas no tejidas, empleándose extensamente el algodón, el rayón y el nylon. Entre los adhesivos se incluyen el poliacetato de vinilo, resinas amino y derivados de la celulosa solubles en agua.

Con la eliminación del tejido, las telas no tejidas imparten buena resistencia al impacto a bajo costo. En el recubrimiento de telas no tejidas con PVC, se debe poner atención a la interacción entre el adhesivo y el recubrimiento; por ejemplo, migración del plastificante del recubrimiento en el adhesivo usado en la tela no tejida.

6.2.3.2 POST ACABADOS DE LOS COMPONENTES TEXTILES

Las etapas requeridas antes del recubrimiento de la tela son:

- Remoción de impurezas de la superficie. En telas tejidas y de punto los hilos casi siempre necesitan ser encolados o lubricados, los cuales se remueven antes de recubrimiento.
- Termofijación a una temperatura mayor a la de recubrimiento para corregir la anchura y minimizar encogimiento durante recubrimiento.

Tratamientos opcionales incluye:

- Tefido, cuando se requiere un sustrato coloreado.
- Tratamiento de resistencia a la flama
- Acabados bacteriostáticos para aplicaciones higiénicas
- Tratamiento de moho para aplicaciones en humedad alta
- Ajuste de los márgenes.

Almacenamiento

Después de tratamiento, la tela se puede enrollar o cortar en hojas para impresión. Alineadores de tela permiten la envoltura de rollos lo cual es necesario para cortar el rollo en hojas o volver a montar para una segunda operación de corte.

6.2.3.3 MÉTODOS DE PRUEBA ESTÁNDAR Y ESPECIFICACIONES DE TELAS .

Métodos de Prueba Estándar

CFFA*	Título	Referencia
1	Acondicionamiento de prueba	ASTM D 751 - 68
2	Abrasión	Estándar Federal 191 - 5306
3	Envejecimiento acelerado a la luz	ASTM G 25 - 70; D 1499 - 64
4	Adhesión de recubrimiento a tela	ASTM D 751 - 68
5	Bloqueo	Estándar Federal 191 - 5872
6	Resistencia al rompimiento en frío	Estándar Federal 191 - 5874
7	Lisiado	Estándar Federal 191 - 5651
8	Limpieza en seco	ASTM, Parte 25 Textiles; AATCC 86 - 1970
9	Resistencia a la flama	CS 192 - 53, CCC - C - 700F; ASTM E 84 - 70
10	Doblamiento	CS 258 63
11	Estabilidad hidrolítica	ASTM D 1239 - 55 -(71); CS 273 - 65
12	Presión hidrostática	ASTM D 751 - 68
13	Levantamiento de laca o barniz	CFFA
14	Resistencia al moho	Estándar Federal 191 - 5760
15	Resistencia al aceite	CCC - C - 700 F
16	Permeabilidad al aire	Estándar Federal 191 - 5760
17	Deslizamiento de costura	ASTM D 434 - 42
18	Resistencia de costura	ASTM D 751 - 68
19	Estiramiento y estabilidad	CFFA
20	Resistencia al rasgado	ASTM D 751 - 68; Estándar Federal 191 - 5134
21	Resistencia a la tensión y elongación	ASTM D 751 - 68; ASTM D 231 - 62
22	Volatilidad	ASTM 1203 - 67
23	Transmisión de vapor de agua	ASTM E 96 - 66
24	Peso y recubrimiento de tela	ASTM D 751 - 68

Tabla 6.7. Métodos de Prueba Estándares y Referencias para Telas y Películas. ⁽³⁾
CFFA* (del inglés, Chemical Fabric and Film Association)

La tela que se usa en tapicería y prendas de vestir es generalmente una clase de "Jersey" de punto circular con pesos que varían de 2 a 7onzas por yarda cuadrada, siendo la variedad de 3.5 y 4.5 oz la más popular. Existen muchas especificaciones para las telas recubiertas de vinilo para uso en tapicería y vestido. En la tabla 6.7 se especifican diferentes calidades y se muestran algunos detalles principales de la tela y el peso del recubrimiento.

Clase	Tela		Recubrimiento	Calibre
	Tipo	Peso ^a	Peso ^a (min)	
1	Satinado	8*	7.0
2	Satinado	10*	8.0
3	Asargado	9.5*	10.5
4	De Punto	6.7	18.5
5	Plana	11.65	17.5
6	Plana	11.65	29.5
7	De Punto	6.7	12.8
8	Tela para Aviones	5*	5.5
Expandido	De punto	3.6	17.7*	0.046in

Tabla 6.8. Especificación para Tela Recubierta de Vinilo (Tapicería). ⁽³⁾

^a Onzas por yarda cuadrada. * Departamento de comercio - Estándar Comercial.

Aplicación	Tapicería, Expandida CS 273 - 65		Vestidura, Expandida CS 258 - 65
	I	II	
Clase			
Calibre total, in.	0.046	0.060	0.038
Peso total, oz/yd ²	21.4	28.0	16
Tipo de tela	Algodón tejido de punto circular		
Peso, oz/yd ²	3.6	3.6	3.6

Tabla 6.9. Especificaciones para Tela Recubierta de Vinilo Expandido.⁽³⁾

Nota: Todos los valores son de niveles de calidad mínima.

6.2. 4 PAPEL DE TRANSFERENCIA

Las líneas actuales de recubrimiento emplean el papel de transferencia como un sustrato de distribución, proporcionando una superficie fuerte y suave sobre la cual se distribuye y fluye una lámina de vinilo. Cuando la construcción esta completa, el papel se retira y se guarda para volverse a usar. El uso del papel de transferencia en los métodos de recubrimiento moderno se convierte en el *sine qua non* del proceso de recubrimiento.

El papel de transferencia esta disponible con una variedad de granos estampados en relieve en el papel, los cuales resultan en el recubrimiento superficie de uso o "piel" conforme al grano estampado del papel, eliminando así la etapa de grabado en relieve convencional. También, el papel de transferencia esta disponible en acabados mate y lustre de manera que la superficie de cuero sintético puede tener una variedad de texturas y acabados. Comparado con el uso de un rodillo de grabado convencional, el papel de transferencia es una forma relativamente cara para producir un producto estampado pero se obtienen la ventajas técnicas siguientes:

- El papel de transferencia con un acabado lustre alto proporciona un excelente medio para producir tela recubierta con un acabado lustre alto que se requiere para calzado y ropa impermeable de alto estilo.
- El estampado por medio del papel de transferencia no resulta en un aplastamiento (trituramiento) parcial de la espuma, lo cual sucede con el estampado en relieve convencional.
- En sellamiento al calor o trabajo de termoforado, los modelos de estampado en relieve producidos desde el recubrimiento del papel no tienden a fluir al exterior, lo cual sucede con los modelos estampados en relieve convencionales.
- El uso del papel de transferencia hace económicamente factible las corridas cortas, al mismo tiempo que imparte una fidelidad de estampado en relieve y libertad de diseño.

El papel de Transferencia tratado con resina termofija, la base menos cara, tiene una vida útil limitada a no más de 6 ciclos debido principalmente al abuso mecánico.

6.2.5 PESOS DE RECUBRIMIENTOS DE DIFERENTES CONSTRUCCIONES

Los espesores de las laminas espuma y "piel" dependen del uso del producto. Los materiales para tapicería generalmente requieren capa espuma y "piel" gruesas, el último para mayor resistencia al uso.

En la tabla 6.10 se muestran diferentes construcciones y pesos de recubrimientos asociados con algunos de los productos. Los pesos de recubrimientos se describen en términos de onzas por yarda cuadrada. Una regla aproximada de dedo basada en una simple conversión aritmética usa el mismo número de peso en onzas por yarda cuadrada para el espesor de la película en mils. Para recubrimientos expandidos se debe tener presente que la lámina espuma de vinilo generalmente expande de dos a cuatro veces sobre su espesor no expandido y una porción de la lámina espuma penetra la tela. No siempre es posible medir el espesor de la lámina espuma de datos de peso de recubrimiento.

Producto	Superficie de uso	Espuma	Tela
Tapicería de muebles			
Elemental	6	12.5	3.5
Institucional	10	12.5	3.5
Mejor Calidad	11.5	13.3	4.5
Lujoso	7	18.5	4.5
Tapicería automotriz			
Básico (Asiento estandar)	12.3	15	4.8
Básico (No espumado)	22	4.8
Otros			
Prendas de vestir	3.5	8.5	3
Cubierta de Pared	4	2.5
Estantería	1.5	2
Equipaje y zapatos	12	22	5.7

Tabla 6.10. Tela Recubierta: Pesos de Recubrimiento para Aplicación.⁽³⁾

Nota: Los números representan onzas por yarda cuadrada.

6.3. PRODUCCIÓN DEL CUERO SINTÉTICO LAMINADO - ESPUMADO DE PLASTISOL

La producción de laminados espumados vía la ruta plastisol de vinilo requiere el uso de técnicas de recubrimiento por esparcimiento convencional. La producción de cuero sintético espumado se puede realizar por el proceso de recubrimiento de transferencia, por el recubrimiento directo del sustrato y por la técnica de calandreo. Esto depende principalmente del plan de producción.

El proceso de recubrimiento de transferencia se usa para la producción de la mayoría del cuero sintético. El equipo de recubrimiento de rodillo invertido es el de uso más popular ya que la precisión de recubrimiento es importante en este tipo de trabajo donde variaciones en el espesor de recubrimiento a través del ancho del sustrato aumentan como resultado de la expansión del compuesto espuma.

En el método de recubrimiento de transferencia, el plastisol de recubrimiento se esparce en el papel de transferencia. Se usan varias estaciones de recubrimiento con unidades de pregelado. La tela de soporte se coloca en el equipo de enrollado y se aplica al recubrimiento después de la última etapa de recubrimiento pregelado. Alternativamente, una pasta de adhesivo se puede imprimir sobre el recubrimiento pregelado. Entonces la tela es laminada a la capa. El papel de transferencia se separa del recubrimiento curado después de que pasa por el túnel de secado principal.

En este método, el papel de transferencia, un portador auxiliar, es esencial para el procesamiento, ya que en él primero se reparte el recubrimiento plastisol. El papel de transferencia puede ser liso o tener varios estampados, así que la superficie del cuero sintético puede tener una variedad de texturas. Para mantener la flexibilidad en el laminado tela - espuma de vinilo se requiere el uso de una tela de punto la cual es la más extensible en ambas direcciones: torcido y trama, comparada con los tipos de tejido regular.

6.3.1 LÍNEA DE PRODUCCIÓN LAMINADO-ESPUMADO DE PLASTISOL. UNIÓN Y SELLAMIENTO DE PARTES

El plastisol de vinilo para la producción a presión atmosférica de productos de cuero sintético espumado se lleva a la cabeza de recubrimiento y se aplica al sustrato que esta en movimiento continuo, por el método de recubrimiento de reversa o de transferencia continuo.

Existen diferentes líneas de recubrimiento por esparcimiento que pueden usarse para unir la lamina espuma; las líneas de recubrimiento pueden variar en complejidad y costo dependiendo de la operación que se desarrolle y el sustrato que se recubre.

6.3.1.1 SOLO SE DISPONE DE UN RECUBRIDOR Y UN HORNO.

Cuando solamente están disponibles un recubridor y un horno, sólo se aplica un recubrimiento a la vez. En tal caso, el papel de transferencia pasa a través de un recubridor de rodillo inverso donde se aplica el recubrimiento plastisol superficie de uso. Las velocidades normales son de 20- 30m/min.

El recubrimiento superficie de uso o "piel" se funde parcialmente en un horno de convección de aire forzado teniendo cuidado de proporcionar solo la cantidad limitada de fuerza de fusión que necesita el recubrimiento para resistir el esfuerzo de enrollado y el subsecuente desenrollamiento y posterior recubrimiento del producto. La fusión parcial se realiza en el horno con temperaturas en el rango de 150°C. Si el horno es corto, esto es, menor de 20m, puede ser necesario incrementar la temperatura del aire para asegurar que la película de vinilo alcance el nivel de 159 °C en el período corto que está en el horno.⁽³⁾

La sobrefusión en este punto puede resultar en adhesión pobre de la capa "piel" aplicada a la subsecuente capa espuma así como una pérdida en la reusabilidad del papel por la excesiva exposición al calor. Normalmente, el papel se usa para varios pasos a través del horno antes de que se vuelva quebradizo.

Nuevamente el papel enrollado recubierto con la lámina de superficie se trae a la cabeza de recubrimiento para aplicar la lámina espuma. Así, la tela es laminada al compuesto plastisol espuma húmedo, el cual debe ser suficientemente viscoso para prevenir que el compuesto penetre los intersticios de la tela. El grado de compuesto necesario para hacer esto depende del tejido de la tela y el tiempo que el plastisol húmedo y la tela están en contacto desde el punto de laminación de la tela a la gelación del plastisol en el horno de fusión.

La lámina que ya consiste de 4 capas pasa al horno de fusión mantenido a temperaturas de 200 - 230°C donde se funde la capa de uso y convierte al compuesto que contiene al agente de soplado en la lámina celular. Las temperaturas del horno dependen de varios factores tales como la velocidad de la línea, longitud del horno, rendimiento de transferencia de calor y la temperatura de activación del compuesto determinada por el agente de soplado y el sistema de activación. El producto se enfría al salir del horno, pasándolo sobre cilindros con enfriamiento con agua. El estampado en relieve y recubrimiento de superficie se realizan después como operaciones separadas. El papel de transferencia se separa para reuso y se desecha cuando se vuelve quebradizo o rompe. Cinco ciclos para el papel de transferencia no son extraños; esto es función del cuidado que se tiene en el manejo del papel para prevenir rompimiento como de la resistencia inherente al calor del papel.

6.3.1.2 RECUBRIMIENTO POR CALANDREO

Existen alternativas para la técnica de manufactura donde sólo un recubridor y un horno están disponibles. El compuesto espuma se aplica directamente en el papel de transferencia con subsecuente laminación de la tela, fusión y espumado. Finalmente el papel se quita.

La lámina superficie de uso puede venir desde una película calandrada que se adhiere a la espuma con un adhesivo plastisol a temperatura de fusión baja. La superficie de uso o "piel" se puede aplicar antes o después de que la capa espuma es soplada. La laminación requiere cuidado, ya que el exceso de presión en este punto colapsará la espuma, regresar a temperaturas en el rango de 135 - 150°C es necesario para fundir el adhesivo plastisol. Esta técnica elimina la posibilidad de que las burbujas migren a la capa de uso de la lámina espuma.

6.3.1.3 LA OPERACIÓN EN LÍNEA DEL PROCESO ENTERO

Líneas de recubrimiento por esparcimiento

Aunque se pueden usar diferentes variaciones de líneas de recubrimiento por esparcimiento, una de las técnicas más populares es la operación en línea del proceso entero. El capital de inversión para la operación en línea es más alto que el que se requiere para el proceso donde sólo se usan un recubridor y un horno. Desde el punto de vista de capacidad productiva en relación al capital de inversión, la operación en línea es más eficiente dado que minimiza el manejo de material y cambios en el ajuste de los recubridores y hornos.

El proceso de transferencia se lleva a cabo usando el principio de dos recubrimientos o tres recubrimientos. En el caso de recubrimiento de transferencia, al menos dos láminas son necesarias: la lámina "piel" y la lámina espuma. En la producción en Estados Unidos de América, la lámina espuma actúa como la lámina adhesiva. Parcialmente se gela, pero aún no espumada, antes de su contacto con la tela. La práctica usual en Europa es usar un recubrimiento de tres láminas, lo cual incluye una lámina de adhesivo separada además de las láminas "piel" y espuma. El segundo proceso requiere una línea de producción con tres hornos, mientras el método de Estados Unidos de América requiere sólo dos hornos.

Actualmente el método de tres recubrimientos es el de uso principal en la producción de cuero sintético, su aplicación es virtualmente infalible y permite la elección de un amplio rango de plásticos. Casi cualquier clase de cuero sintético deseada se produce sin dificultad.

1. PROCEDIMIENTO DE DOS RECUBRIMIENTOS

Consiste en aplicar el plastisol espuma en la parte superior de la lámina superficie pregelada. El substrato se empalma en el plastisol húmedo sin pregelamiento adicional. Las capas son completamente espumadas y geladas en el horno conductor principal. Este proceso requiere gran exactitud en la regulación de la viscosidad del plastisol y amplia experiencia en el empalme del substrato durante el proceso de laminación. Las pastas que se usan son altamente viscosas y se caracterizan por comportamiento de flujo pseudoplástico. Este proceso evita una etapa de recubrimiento y pregelamiento del proceso de tres recubrimientos. Los cueros sintéticos ligeros con tacto suave se producen por este método con buena ventaja. (5)

2. PROCEDIMIENTO DE TRES RECUBRIMIENTOS

En el moderno estado del arte de procesamiento, la línea típica de recubrimiento de transferencia para telas espumadas tienen tres estaciones de recubrimiento con unidades de pregelado antes de aplicación del siguiente recubrimiento. Los tres hornos de secado tienen longitudes en la relación 25:30:100. Las instalaciones para recubrimiento de transferencia debe tener la alimentación de papel cuidadosamente alineada. El papel de transferencia impregnado con silicon, debe tener una cierta adhesividad al recubrimiento. El recubrimiento no debe escurrir en el tunel de secado o en los rodillos, pero también debe ser fácilmente desmontable. Los papeles de transferencia de grado alto se pueden reusar más de 10 veces; esto tiene el efecto de costos de producción claramente menores, los cuales son altamente dependientes del costo de los papeles.

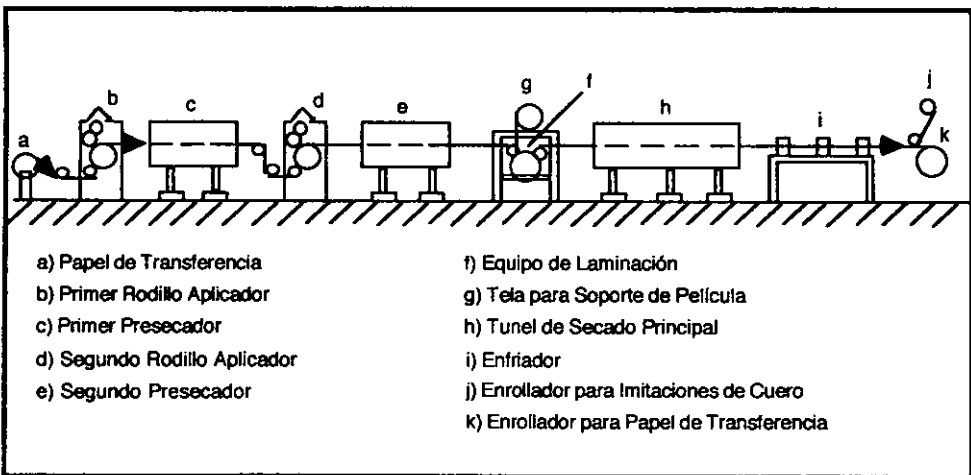


Figura 6.1. Línea de Recubrimiento de Transferencia. (2)

Primera estación

En la operación en línea, el papel de transferencia se desenrolla y se alimenta al recubridor donde se aplica (estación No. 1) el plastisol sin espumar de la superficie de uso o "piel", la aplicación generalmente se realiza con rodillo de inversión. Luego este recubrimiento se gela en el horno (horno No. 1); el pregelado se realiza a temperaturas de 120 - 140°C. Después del paso del recubrimiento "piel" sobre el papel por el primer horno de fusión a temperatura aproximada de 150°C, el recubrimiento pasa a la zona de enfriamiento.⁽³⁾

Se hacen provisiones por medio del uso del compensador para empalmamiento de nuevos rollos de papel sin detener la operación. Es posible festonar el extremo de la cola del rollo atándolo con cinta al rollo siguiente sin ninguna pérdida en tensión de substrato y sin interrupción de la línea.

Segunda estación

Después de enfriamiento de la capa de uso, el substrato, que ahora consiste de papel de transferencia y plastisol "piel" parcialmente fundido pasa a la segunda cabeza de recubrimiento (estación No. 2) donde se aplica sobre la capa "piel" la capa interior de plastisol que contiene un agente esponjante químico.

El substrato formado por el papel de transferencia, compuesto "piel" semifundido y el compuesto espuma recubierto pasa a un horno corto de gelado con buen control (Horno de gelado No. 2), donde recibe el calor suficiente para llevar al plastisol espuma sin expandir a un estado semigelado pero aún viscoso y pegajoso, así previniendo la penetración del plastisol en la tela en la etapa de laminación.

Debido a la dificultad de controlar el calor infrarojo y la rápida tendencia del plastisol a gelar una vez que su rango de temperatura gel se alcanza, el uso de un horno de convección de aire forzado cuidadosamente controlado para esta etapa de gelación es prácticamente obligatorio. El punto al cual se gela el recubrimiento espumable no es crítico.

• Tercera estación

Después del segundo enfriamiento, una capa de adhesivo se aplica al substrato y luego la tela de refuerzo que se desprende del rodillo ("rama") justamente encima y a la izquierda del horno de fusión es laminada contra la capa de adhesivo antes de su entrada al horno final para fusión y espumado. En el horno principal el calor suficiente descompone al agente esponjante de la capa interior causando la expansión y curado del adhesivo simultáneamente. Como se dispone de la tercera estación de recubrimiento, el punto al cual el recubrimiento espumable se gela no es crítico. Un recubrimiento base de plastisol húmedo sirve como el adhesivo para vinilo a la tela de soporte.

La laminación de la tela al plastisol es quizás la parte más crítica de recubrimiento por esparcimiento. La temperatura del horno de gelación y la velocidad del substrato deben coordinarse apropiadamente. Pequeños cambios en estas variables junto con variaciones de lote a lote en las propiedades de gelación del compuesto, pueden resultar en el vinilo que se conduce a su estado gel seco, con la consecuente pérdida de adhesión por un lado y la falta de suficiente viscosidad por el otro, resultando en penetración de la tela.

Para adherir la tela al plastisol húmedo sin fundir, se debe tener cuidado de que no se desarrolle ninguna penetración importante del plastisol en los espacios intersticiales de la tela. Con técnicas desarrolladas para recubrimientos de vinilo no espumado sobre tela, el plastisol se puede adaptar a viscosidades prudentes para prevenir la penetración. Esto se logra con el uso de cargas o pigmentos con alta absorción de aceite y/o resinas de plastisol de viscosidad alta específicamente desarrolladas para esta aplicación.

Cuando la penetración de plastisol en la tela no es retardada por un compuesto de baja viscosidad, resulta buena adhesión por fuerza pero pobre calidad de celda es también evidente como resultado de esta penetración. Si la capa de adhesivo no penetra muy profundo en la tela se obtiene un producto flexible .

Fusión.

Después de laminación se realiza el espumado y fusión completa en el túnel de fusión principal, con el subsecuente enfriamiento y separación del papel de transferencia. El producto y el papel se enrollan. El cuero sintético puede someterse a varios tratamientos de superficie, dependiendo de los requerimientos específicos.

Modernos hornos conductores de solidificación para el espumado a presión atmosférica de plastisoles de PVC son hoy invariablemente manejados con aire caliente recirculado. Este aire recirculado se calienta directamente por quemadores de gas o indirectamente por intercambiadores de calor con circulación de aceite caliente. El aire se reparte en el substrato desde la parte inferior y superior por medio surtidores de chorros.

En el proceso de espuma es especialmente importante que la temperatura y la velocidad del aire sean lo más uniforme posible cuando fluyen a través del substrato. Aunque los hornos de fusión generalmente operan a temperaturas de 200 - 235 °C, éstas dependen de varios factores tales como la velocidad de la línea, longitud del horno, eficiencia de transferencia de calor, razón de evolución de gas, el cual es función del agente espumante y el sistema de activación. Con una velocidad de línea de aproximadamente 20m/minuto, las longitudes de los hornos son por consiguiente de 20 a 30 metros para proporcionar el tiempo de residencia suficiente en el horno para lograr la expansión completa. (7)

Etapas subsiguientes implica estampado en relieve, impresión y recubrimiento de superficie con un recubrimiento de solución basado en vinilo o vinilo- acrílico. Éste imparte control de lustre y resistencia a la abrasión y patinado.

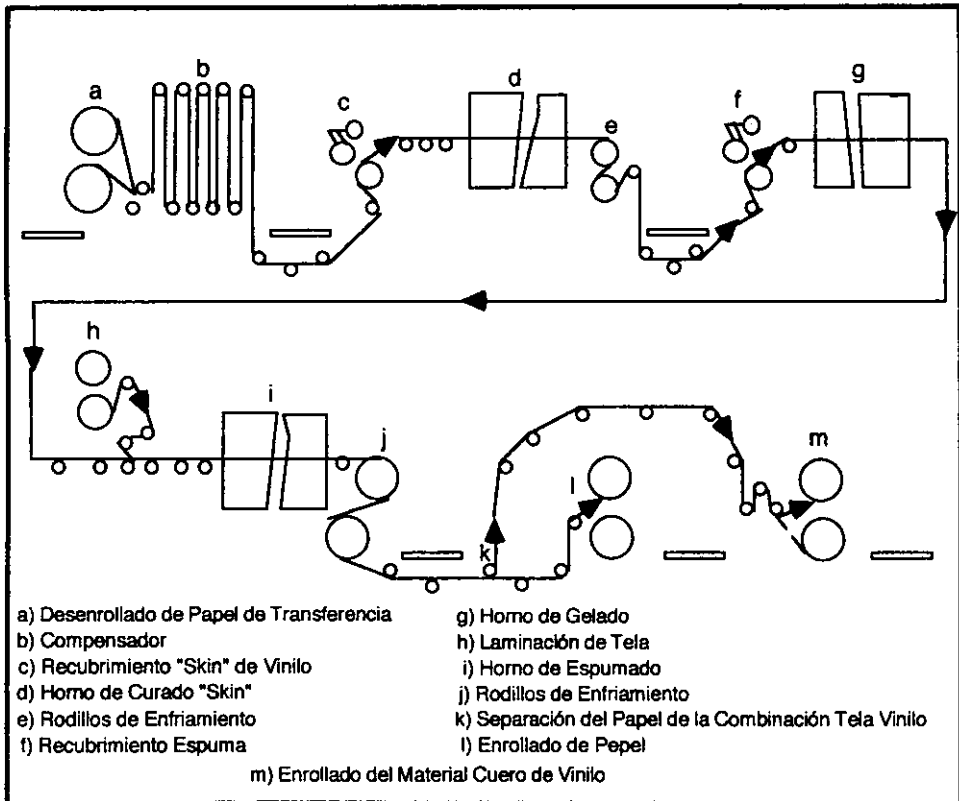


Figura 6.2. Diagrama Esquemático de la Operación en Línea de Producción Tela - Espuma de Vinilo. (3,7)

6.3.2 CONTROL DE VISCOSIDAD DEL PLASTISOL

En general, los compuestos de vinilo espumado en el punto de laminación deben ser suficientemente viscosos para prevenir que el compuesto sea forzado en las interstices de la tela por la presión del rodillo laminador. El ajuste de viscosidad se puede realizar de dos formas:⁽⁷⁾

El primer método consiste en dar mayor cuerpo al compuesto con cargas y pigmentos de alta absorción de aceite y/o usando resinas de dispersión inherentemente altas en viscosidades de corte bajo. La viscosidad de corte alto del compuesto se debe regular de modo que las viscosidades suficientemente bajas a corte alto se conserven para el esparcimiento satisfactorio a la cabeza de recubrimiento. También, la viscosidad de corte bajo a temperatura ambiente no debe ser demasiado alta para evitar que el compuesto no se pueda bombear o de lo contrario procesar.

Control de Pregelación

La segunda técnica y más prevaleciente por la cual la viscosidad del compuesto espuma se puede modificar para prevenir la penetración de tela implica, como ya descrito, el paso del compuesto espuma por un horno de pregelado donde con una cuidadosa exposición controlada de calor la viscosidad del compuesto se lleva a su mínima viscosidad de pregel para alcanzar un nivel que detendrá la penetración de la tela sin llegar a gelarse en el punto donde pierde lo pegajoso necesario para desarrollar la adhesión adecuada.

6.4 OPERACIONES DE ACABADO. DECORACIÓN

El acabado es un proceso importante en la fabricación de imitaciones de cueros; como la mayoría de las propiedades físicas de las telas recubiertas están dadas por la tela y el polímero de recubrimiento, las propiedades de superficie que son también importantes se alcanzan por las operaciones de acabado. Además de que tenga propiedades físicas idóneas es necesario que el cuero sintético tenga la apariencia de un cuero real. La apariencia de un producto de cuero sintético resulta principalmente de dos factores: color y textura. La superficie final del material debe tener resistencia a la abrasión y propiedades tangibles apropiadas.

El cuero sintético espumado para uso en tapicería automotriz y del hogar y aplicaciones de vestido debe presentarse a los consumidores en colores placenteros, con diversos estampados y efectos tangibles sin variación de rollo a rollo. Las operaciones de acabado para el cuero sintético espumado son:

6.4.1 ESTAMPADO EN RELIEVE

El estampado en relieve es la técnica con que se logra un modelo de relieve impreso decorativo y una textura de superficie en perfecto registro una con otra, ya sea por razones funcionales o decorativas, o ambas.⁽⁸⁾ Tres tipos de superficies son de importancia comercial y cada una requiere diferentes técnicas de acabado:

1. Veteado

Para las telas recubiertas espumadas producidas por transferencia, el veteado se forma durante el proceso de distribución del recubrimiento. Se realiza por la distribución en el papel de transferencia que tiene una versión negativa del veteado estampado en relieve en él. Cuando el recubrimiento es laminado a la tela, se obtiene un producto con el veteado deseado.

El papel de transferencia está disponible en una variedad de veteados estampados en relieve en el papel, los cuales resultan en el recubrimiento "piel" conforme al contorno del papel, eliminando así la etapa de labrado en relieve convencional. En comparación con el uso de un rodillo para estampado en relieve para corridas grandes, esta es una forma relativamente cara para producir un producto estampado en relieve. El estampado en relieve de esta manera no da como resultado una espuma parcialmente aplastada como en el caso del estampado en relieve convencional.

2. Charol

Para producir un efecto charol se requiere una superficie uniforme que se recubre con una capa clara, esta última da a la superficie charol su apariencia de profundidad.

La técnica consiste en poner en contacto la superficie fundida con una hoja de "Mylar", para luego pasarla sobre el tambor de calentamiento. El subsecuente despojamiento del "Mylar" deja una superficie lustrosa. Un inconveniente del cuero charol ha sido su tendencia a agrietar durante su uso, sin embargo, estudios recientes indican que los cueros sintéticos de charol no son tan propensos a este problema. (2)

Mantener la permeabilidad no es posible en un acabado charol. Sin embargo, como en el cuero, el cuero sintético charol tiene permeabilidad sin importancia, este no es realmente un problema. Se usan técnicas de cuchilla y recubrimiento de rodillos para aplicar las laca de charol. La laca usada en la etapa de recubrimiento puede ser uretano, vinilo o acrílico.

3. Ante

Un proceso desarrollado para la obtención de cuero sintético de ante, involucra el recubrimiento de vinilo expandido en un sustrato tela y después se efectúa el desgarramiento de la capa celular mientras está caliente. El desgarrado deja una estructura aspera del lado celular irregular que tiene una apariencia fibrosa. Una estructura con canto similar se puede producir lijando la superficie de un vinilo expandido. Las cualidades estéticas de la superficie lijada se pueden mejorar si se incluye en la formulación de vinilo al copolímero butadieno - acrilonitrilo. Estos productos basados en vinilos expandidos dominan gran parte del mercado de ante sintético en el mundo.

6.4.2 RECUBRIMIENTO DE SUPERFICIE.

Aparte de la flexibilidad, los efectos del plastificante en los productos de vinilo se manifiestan por decoloración y manchado, migración y baja resistencia a la abrasión, así, con niveles de plastificante muy altos, los productos de vinilo serían inaceptables para ciertos usos. Para superar una o más de las deficiencias mencionadas e impartir efectos decorativos se aplican a la superficie exterior de vinilo simples o múltiples fases de laca de recubrimiento de superficie de vinilo - acrílico tipo solución que seca al aire, esto se realiza especialmente en tapicería de automóviles, artículos de moda, prendas de vestir, etc, con el objetivo de:

- Aumentar la resistencia a la abrasión y proteger la impresión
- Ajustar el color de la base de patrones para encontrar una especificación de color
- Realzar o reducir matiz (control de lustre)
- Impartir un efecto protector para reducir migración de plastificante
- Proteger a la superficie de la suciedad.
- Proteger la superficie de la decoloración y manchado
- Proporcionar efectos pearlescentes y metálicos.

Formulaciones para Recubrimiento de Superficie.

La formulación de las laca de recubrimiento de superficie para cuero sintético espumado se basan en soluciones de homopolímeros de PVC de alto peso molecular y otras resinas, generalmente acrílicas, copolímeros de vinilo tipo solución de menor peso molecular y acetato butirato de celulosa, en uno o más disolventes apropiados que generalmente son inflamables con niveles de toxicidad aceptable. Dependiendo de los requerimientos de color y alcance, se usan aditivos como las silicas para control de lustre junto con pigmentos finamente divididos.

Las propiedades principales asociadas con las resinas acrílicas son sus efecto barrera de plastificante, lustre y acabado "slip". Los vinilos imparten adhesión y flexibilidad mientras que los celulósicos imparten resistencia al boqueo, esto es, reducen adhesividad y la sequedad del recubrimiento. Cuando estos polímeros se combinan en diferentes proporciones imparten un balance óptimo de propiedades.

Los solventes usados para disolver estas combinaciones de polímero también influyen en adhesión. Con los solventes más poderosos, tales como, tetrahidrofurano, se presenta algún ataque químico en la superficie de vinilo favoreciendo el enlace de la laca aplicada. El Tolueno generalmente se usa como un diluyente para proporcionar la viscosidad de recubrimiento correcta en la máquina, la viscosidad se puede controlar en toda la corrida con metil etil cetona. También se usan soluciones de cloruro de vinilo homopolímero en recubrimientos de superficie, pero es necesario usar combinaciones de solventes poderosos debido a la alta viscosidad de solución de dichas resinas.

Formulación	Partes por Peso
Acabado Claro para Propósito General	
Homopolímero de PVC (I. V. 0.70)	7.50
Elvacite 2041 (E. I. duPont)	2.45
1/2 sec. Acetato butirato de celulosa	0.05
Metil etil cetona	90.00
Acabado Claro Resistente a Migración, Suciedad y Decoloración.	
Homopolímero de PVC (I. V. 0.70)	6.0
Elvacite 2040 (E.I. duPont)	3.90
1/2 sec. Acetato butirato de celulosa	0.10
Metil etil cetona	90.00
Acabado Claro Resistente a Migración, Suciedad y Decoloración; para Mejorar Dobleza al Frío y Resistencia a la Intemperie.	
Homopolímero de PVC (I. V. 0.95)	7.50
Elvacite 2041 (E. I. duPont)	2.43
1/2 sec. Acetato butirato de celulosa	0.05
Advastab T52N (Cincinnati Milaven Chemicals)	0.02
Metil etil cetona	60.00
Tetrahidrofurano	30.00
Concentrado Para Uso Mate	
Homopolímero de PVC	3.00
Elvacite 2041 (E. I. duPont)	1.50
Silica Precipitada	4.00
Metil etil cetona	91.50

Tabla 6.11. Formulaciones de Recubrimiento de Superficie para Usos Específicos. (3)

Si el cuero sintético se estampa en relieve, el recubrimiento de superficie y la lámina espuma no deben diferir demasiado en peso molecular porque se presenta una cantidad inaceptable de burbujas y pobre adhesión del recubrimiento de superficie. Los recubrimientos de superficie deben estar libre de aire, de humedad y los componentes de la formulación deben ser de baja ebullición.

Métodos de Aplicación

La mayoría de los recubrimientos de superficie se aplican como un proceso continuo por rotogravado o por recubrimiento de cuchillas en láminas de vinilo con soporte o sin soportes. El equipo consta de dispensador de alimentación a una o más cabezas de recubrimiento en la línea, seguido por un horno de aire caliente forzado. Después de secado la lámina se enfría y rebobina.

1. Método de Rotogravado

El método de rotogravado se emplea cuando se aplica una película relativamente delgada (0.001 pulgadas, o menor, espesor seco) de una solución con 5 - 20 % de sólidos y con viscosidad menor de 250 centipoises. La lámina debe ser uniforme y libre de rayas o "cascara de naranja".

El rodillo de gravado y el rodillo de caucho pueden arreglarse vertical u horizontalmente, el acabado se alimenta de un depósito o por un rodillo fuente o de una bomba directamente a una cuchilla invertida.

2. Método de Recubrimiento de cuchilla ("spanishing")

El recubrimiento de cuchilla es el medio más sencillo para la aplicación de recubrimientos en sustratos de vinilo y consiste simplemente de una hoja de metal que prensa verticalmente en el sustrato que viaja horizontalmente para distribuir uniformemente una cantidad de solución de recubrimiento. Por este método se aplican recubrimientos mayores de 3000 centipoises. El "spanishing" es la aplicación de un color contrastante en el valle de labrado en relieve por medio de un paso de cuchilla ajustado.

6.5 PRODUCTOS Y APLICACIONES

El cuero sintético espumado basado en la construcción de laminado de tela - espuma de vinilo - "piel" de vinilo, donde la lámina espuma esta entre la tela y la capa superficie de uso, se usa en aplicaciones que deben considerarse decorativas (aproximadamente el 75%).

La presencia de la lámina espuma imparte un número de características que han extendido la atractividad del cuero sintético más allá de la que proporciona la simple construcción, es decir, la tela recubierta de vinilo sin espumar. La lámina espuma imparte una flexibilidad única al tacto y la calidad de aislamiento de la lámina espuma previene la conducción rápida de calor cuando la tela recubierta se sujeta, de ese modo proporciona un grado de calor, calidad no disponible en la construcción no espumada.

El producto de vinilo más conocido, producido por la técnica de recubrimiento por esparcimiento es la tela de algodón de punto recubierta de vinilo. Esta línea de producto esta disponible en una variedad de atractivos modelos con un amplio rango de colores, acabados y texturas. Tiene excelente durabilidad y limpiabilidad y esta disponible a un costo relativamente bajo.

Tapicería

El principal uso para esta línea de productos es como material para tapicería de oficinas, casas, instituciones y aplicaciones automotrices. La durabilidad es la consideración más importante en tapicería, la cual debe resistir el uso, derrames de líquidos y mugre, impermeable, no decoloración y resistente.

Industria Automotriz

La industria automotriz emplea casi la mitad de la producción del cuero sintético. Esto se debe a la fuerza, intemperización, facilidad de decoración, costo y formabilidad del PVC. Se usa para descapotables con capota dura, tapicería, paneles para puerta y otros propósitos.

El cuero sintético de vinilo espumado también se usa para una variedad de aplicaciones de artículos de cuero además de material de tapicería, debido a la durabilidad del PVC y al aspecto de cuero que se alcanza fácilmente.

Vestido y Accesorios.

La suavidad que da al tacto la construcción espuma, hace al cuero sintético espumado convenientes para la fabricación de chaquetas, abrigos, trajes para nieve, ropa impermeable y accesorios de vestido tales como: sombreros, bolsas de mano, guantes y cinturones.

Zapatos

La industria del zapato usa las telas recubiertas de vinilo espuma para suelas internas y un tipo de producto de lustre alto se usa en botas "wet look". También se emplea el cuero estilo charol.

Equipaje

Portafolios y carteras, mochilas de golf y una gran variedad de maletas.

Refugios

Este mercado, que incluye material para techos flexibles tales como: tiendas de campaña, lonas y marquesinas esta creciendo rapidamente. Este mercado emplea principalmente PVC en naylo tejido o poliester de trama insertada.

Cubiertas de paredes

Las Cubiertas de paredes consume un tercio de la producción de las telas recubiertas. La durabilidad es importante y la decoración esencial. Se emplea el PVC por resistente y no presentar decoloración, además, puede ser impreso y estampado en relieve para satisfacer diferentes requerimientos de estilo.

BIBLIOGRAFÍA Y HEMEROGRAFÍA.

1. Grayson, Martin . Encyclopedia of Textils, Fibers, and Nonwoven Fabricas. John Wiley & Sons. New York, 1991.
2. Ullmann's. Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol A5. 5th. ed. New York, 1992.
3. Nass, Leonard I. Encyclopedia of PVC. Vols. 1,2,3. 2nd ed. Marcel Dekker. New York, 1986.
4. Wickson, Edward J. Handbook of PVC Formulating. John Wiley & Son. New York, 1993.
5. Klemptner, Daniel and Frish, Kurt C. Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology. Hanser Publishers. New York, 1991.
6. Mark. Bikales. Overbeger. Menges (eds). Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol 2. 2nd ed. John Wiley & Sons Inc. U.S.A.1989.
7. Warner, Arnold C. Polyvinyl Chloride Foams. Uniroyal Chemical Division. Uniroyal, INC, Naugatuck, Conecticut, 1986.
8. D.H. Morton - Jones. Procesamiento de Plásticos. Editorial Limusa.S.A de C.V. Grupo Noriega Editores. México, 1993.
9. BFGoodrich. Geon^R Vinyl Dispersion and Blending Resins.The BFGoodrich Company Chemical Group. EP. 610 Oak tree Boulevard Cleveland, Ohio 44131. Cleveland, Ohio. September 1983
10. CYDSA. Geon 121 en Formulaciones de Plásticos. Cydas. México D.F. 1992.
11. Shwartz, Seymour and Goodman, Sidney H. Plastics Materials and Processes. Van Nostrand Reinhold Company Inc. 1982.
12. Berins, Michael L. SPI Plastic Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc. 5th ed. Chapman & Hall. New York - London., 1991.
13. Fenton, J. Elementos de Plásticos para Automóviles. Hule Mexicano y plásticos. Vol.39 No. 453. Mayo1988.
14. Salamone, Joseph C. (ed). Polymeric Materials Encyclopedia. Vol 4. CRC Press Inc. New York, 1996.
15. VI. Fire Properties of Polyvinyl Chloride. The Vinyl Institute. Division of the Plastics industry, Inc. March 1989.
16. Warner, Arnold C. Marvinol Vinyls the Rheology of Plasticsols. Plastics United States Rubber. Naugatuck Chemical Division. Naugatuck, Connecticut. Printed in U.S.A. 1987.

COMENTARIOS

La investigación documental resulta una herramienta importante para desarrollar este tipo de trabajos de los cuales se carece en la industria donde se requiere esta información.

Al revisar los libros y revistas especializadas se encontró información de diversos niveles, por lo que es importante que los profesionales tengan acceso a información general sobre su campo de una forma condensada y accesible.

Para lograr la utilización adecuada de la riqueza documental de que se dispone, fué necesario una previa capacitación acerca de los diferentes recursos bibliográficos y técnicas de recuperación y selección pertinentes para la búsqueda y localización de datos.

Es de suma importancia realizar todas las tareas preliminares a una búsqueda documental sistemática, pues de ello depende el establecimiento de una estrategia fructífera que conduzca al investigador a encontrar los conceptos investigados.

El material recopilado a partir de bibliografía especializada y hemerografía de la última década y actual resultó muy abundante y aquí se seleccionó el que parecía ser de mayor utilidad para uso de los involucrados en el campo del cuero sintético espumado flexible a base de plastisoles de PVC.

En la época actual resultaría difícil imaginar que alguno de los sectores de nuestra vida diaria, de la economía o de la técnica, pudiera prescindir de los plásticos. Sólo basta con observar a nuestro alrededor y analizar cuántos objetos son de plástico para visualizar la importancia económica que tienen estos materiales.

Con frecuencia los problemas que surgen del mal uso de los materiales poliméricos resultan de la falta de experiencia y conocimiento de las características especiales de estas sustancias por parte de los técnicos de proceso y diseño, parte del problema está en la escasez de datos básicos y métodos de diseño que difieren mucho con relación a los materiales clásicos, metales, cerámicos y vidrios. Un aspecto crítico para el técnico de materiales es la posibilidad de una descripción cuantitativa del material, que puede ir desde una ecuación reológica de estado a un criterio cuantitativo sobre la factura del mismo. Se requiere información sobre propiedades físicas básicas como el peso molecular, el coeficiente de expansión térmico o la densidad. Esta información que se pasa entre el científico y el técnico de materiales puede expresarse en forma de tablas o ecuaciones matemáticas.

Han sido muchos los adelantos en la industria de polímeros desde que Charles Goodyear agregara el azufre al hule natural, J. W. Hyatt añadiera alcanfor como plastificante al nitrato de celulosa, Oenslager agregara acelerantes al hule natural y Gray antioxidantes al hule. Todo ello, y futuros progresos en las técnicas de aditivos permite asegurar el crecimiento continuo de la industria de los polímeros basada en productos compuestos con funciones adecuadas.

Para recuperar los conocimientos más actuales se requiere saber dónde y cómo buscar. Aún cuando presenciemos la invasión de la computadora y asistimos a una nueva era del registro y recuperación de datos, parece que aún tendremos que utilizar, por un tiempo, las técnicas tradicionales de localización, según lo indican los comentarios de algunos especialistas.

GLOSARIO

Para evitar dificultades en nomenclatura se preparó el siguiente glosario de abreviaturas de acuerdo con la ortografía en inglés de uso más frecuente.

ASTM	American Society for Testing and Materials
AWC	Clean Water Act
CAA	Clean Air Act
CAS	Chemical Abstract Services
CBA	Chemical Blowing Agent
CFFA	Chemical Fabric and Film Association
DOT	Department of Transportation
EDC	Ethylene Dichloride
EPA	Environmental Protection Agency
FDA	Food and Drug Administration
HALS	Hindered Amines Light Stabilizers
ISO	International Organization of Standards
LSF	Light Scattering Film
OSHA	Occupational Health and Safety Administration
PBA	Physical Blowing Agent
PVC	Polyvinyl Chloride
RCRA	Resource Conservation and Recovery Act
RMCL	Recommended Maximum Contaminant Level
SARA	Superfund Amendments and Reauthorization Act
TSCA	Toxic Substances Control Act
VAc	Copolymer of Vinyl Acetate
VCM	Vinyl Chloride Monomer

BIBLOGRAFÍA Y HEMEROGRAFÍA GENERAL.

- Anguita, Ramon. La Incidencia Ecológica de los Plásticos. Hute Mexicano y Plasticos Vol. 41 No. 469. Agosto de 1986.
- Angulo Sanchez, José Luis. Caracterización Físicoquímica de Polímeros. 1ª Edición. Limusa. Noriega Editores. México, 1994.
- ANIQ. Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana 1998. Asociación Nacional de la Industria Química, A.C. México, 1998.
- ANIQ. Conoce el Mundo del PVC. Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ). México, Febrero 1998.
- ANIQ. El Medio Ambiente y las Resinas de PVC. Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ). Sección PVC. México, 1992.
- ASTM. "Standard Test Method for Dilute Solution Viscosity of Chloride Polymers". 1987 Annual Book of ASTM Standards Vol. 08.01, D 1234-79 (1984). ASTM. Philadelphia, 1987.
- ASTM. "Standard Specification for Poly(Vinyl Chloride) Resins", 1987 Annual Book of ASTM Standards Vol. 08.02, D 1755-81. ASTM. Philadelphia, 1987.
- ASTM. "Standard Specification for Vinyl Chloride Copolymer Resins", 1987 Annual Book of ASTM Standards Vol. 08.02, 2474-81. ASTM. Philadelphia, 1987.
- Athey, Robert D. Jr. Emulsion Polymer Technology. M. Dekker. New York, 1991.
- Baltzer, Hans and Lohse, Friedrich. Introduction to Macromolecular Chemistry. 2nd. Edition. John Wiley & Sons. U.S.A. 1979.
- Battista, Orlando Aloysius. Fundamentals of High Polymers. Reinhold Publishing Corporation. New York, 1958.
- Berins, Michael L. SPI Plastic Engineering handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc. 5th ed. Chapman & Hall. New York - London, 1991.
- BFGoodrich. Geon^R Vinyl Dispersion and Blending Resins. The BFGoodrich Company Chemical Group. EP. Cleveland, Ohio. September 1983.
- Billmeyer, F. W. Jr. Ciencia de los Polímeros. Editorial Reverte. Madrid, 1978.
- Braun, Dietrich. Metodos Sencillos de Identificación de Plásticos. 2ª Edición. Munchen: C. Hanser, 1989.
- Congreso Nacional de Polímeros (IV). Memorias. Sociedad Polimérica de México, A.C. Septiembre 1988.
- Cowie, J. M. G. Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials. 2nd. Ed. Chapman & Hall, New York, 1991.
- CYDSA. Geon 121 en Formulación de Plásticos. Cydsa. México D.F. 1992.
- D.H. Morton - Jones. Procesamiento de Plásticos. Editorial Limusa S.A de C.V. Grupo Noriega Editores. México, 1993.

- Driver, Walter E. *Química y Tecnología de los Plásticos*. Editorial Continental. México, 1991.
- Fenton, J. *Elementos de Plásticos para Automóviles*. Hule Mexicano y plásticos. Vol.39 No. 453. Mayo 1988.
- FERRO. *Pigmentación de Plásticos*. Ferro Mexicana S.A. de C.V. México 1994.
- Grayson, Martin. *Encyclopedia of Textils, Fibers, and Nonwoven Fabricas*. John Wiley & Sons. New York, 1991.
- Guzman, Martin G. *Nuevas Tendencias en el Campo de Polímeros*. Hule Mexicano y Plásticos. Vol. 44 No. 503, p. 5-12. Junio, 1988.
- Herbst, W., K. Hunger. *Industrial Organic Pigments*. Chapman & Hall. New York, 1993.
- IMPI. *Anuario Estadístico del Plástico, México y el Mundo*. Instituto Mexicano del Plástico Industrial S.C. (IMPI). México 1997.
- IMPI. *Enciclopedia del Plástico*. Instituto Mexicano del Plástico Industrial S.C. (IMPI). México, 1997.
- Irvin I. Rubin. *Handbook of Plastic Materials and Technology*. John Wiley & Sons Inc. New York, 1990.
- Kirk - Othmer (eds.). *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 16; 23. 4th Edition. John Wiley & Sons. New York, 1993.
- Klempner, Daniel and Frish, Kurt C. *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*. Hanser Publishers. New York, 1991
- Kwak, Seung-Yeop. *Structural Changes of PVC Plastics in Progress of Gelation and Fusion as Investigation with Temperature-Dependent Viscoelasticity, Morphology, and Light Scattering*. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 56. 1995. pp. 1683-90
- Leaversuch, Robert D. *Reciclado de PVC: El PVC no Tiene Por qué ser Forraje para Vertederos*. Hule Mexicano y Plásticos. Vol. 44 No. 531, Octubre de 1990.
- Macketta, John. *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*. M. 2nd edition. Summary. M. Dekker. New York, 1993.
- Manas Chanda; Saliil K. Roy. *Plastics Technology Handbook*; 2^a Ed. Marcel Dekker, Inc. New York, 1993.
- Mark. Bikales. Overbeger. Menges (eds). *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol 2; Supplement, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A. 1989.
- Martinez de las Marias, P. *Química y Física de los Altos Polímeros y Materia Plásticas*. Secc. III Físico - química (15). Editorial Alhambra. Madrid, 1972.
- Metanomski, W.V. *Compendium of Macromolecular Nomenclatura*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1991.
- Meyers, Robert A. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Vol. 3. Vol. 11. TRW, INC. Academic Press Inc. 1987.
- Nass, L.I. C.S. Heiberger (eds). *Encyclopedia of PVC*. Vols. 1, 2 y 3, 2nd ed. Marcel Dekker. New York, 1986, 1989.
- Ramos Carpio, M.A.; De María Ruiz M.R. *Ingeniería de los Materiales Plásticos*. Ediciones Díaz de Santos, S A. Madrid, 1988.

- Riande, E. Objetivos Actuales en la Investigación de la Reología de Polímeros. Hule Mexicano y Plásticos. Vol. 43 No. 479, Diciembre de 1987.
- Rodriguez, Ferdinand. Principios de Sistemas de Polímeros. El Manual Moderno S.A. de C.V. México. 1984.
- Rosen, Stephen L. Fundamental Principles of Polymeric Materials, Wiley-Interscience. New York. 1982.
- Salamone, Joseph C (ed). Polymeric Materials Encyclopedia. Vol 4. CRC Press Inc. New York, 1996.
- Seymour, Raymond B. Los Productores de PVC Continúan su Lucha. Hule Mexicano y Plásticos. Vol. 42 No. 482, Septiembre 1986.
- Seymour, R.B. Aditivos para Polímeros desde Agentes de Acoplamiento hasta Estabilizantes Ultravioleta. Hule Mexicano y Plásticos. Vol. 42 No. 481, Septiembre 1986.
- Shwartz, Seymour S. and Goodman, Sidney H. Plastics Materials and Processes. Van Nostrand Reinhold Company Inc. 1982.
- Torres, A. Aldimir. Aditivos para Plásticos. Witco México, S.A. de C.V. México 1993.
- Ullmann's. Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol A5, A6, A11, A21., 5th edition. New York, 1992.
- Uribe Velasco, Miguel. Los Polímero: Síntesis y Caracterización. Ed. Limusa. México, 1980.
- VI. Fire Properties of Polyvinyl Chloride. The Vinyl Institute. Division of the Plastics Industry, Inc. March 1989.
- Warner, Arnold C. Marvinox Vinyls the Rheology of Plastisols. Plastics United States Rubber. Naugatuck Chemical Division. Naugatuck, Connecticut. Printed in U.S.A. 1987.
- Warner, Arnold C. Polyvinyl Chloride Foams. Uniroyal Chemical Division. Uniroyal, INC, Naugatuck, Connecticut, 1986.
- Webber, Thomas G. Coloring of plastics. John Wiley & Sons. U.S.A. 1979
- Wickson, Edward J. Handbook of PVC Formulating. John Wiley & Son. New York, 1993
- Winding, Charles C. Polymeric Materials. McGraw - Hill Book Company, Inc. New York, 1961.