

78  
20/01/81  
20/01/81



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**PROCESOS DE OBTENCION Y ESTUDIO  
DE MERCADO DEL ALCOHOL  
POLIVINILICO**

**T E S I S**

**PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A :**

**LEONEL MUÑOZ SOTO**

**1991**

**FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## I N D I C E

CONTENIDO	PAGINA
INDICE	I
INTRODUCCION	V
CAPITULO 1.- ANTECEDENTES TEORICOS	1
1.1.- Obtención de Alcohol Polivinílico	1
1.2.- Mecanismo de la reacción	4
1.3.- Propiedades del Alcohol Polivinílico	9
1.3.1.- Propiedades físicas	12
1.3.1.1.- Adhesión	12
1.3.1.2.- Capacidad de extrusión y sellado por calor	15
1.3.1.3.- Índice de refracción	16
1.3.1.4.- Punto de fusión	16
1.3.1.5.- Solubilidad en agua	16
1.3.1.6.- Disolventes	17
1.3.1.7.- Temperatura de transición vítrea	18
1.3.1.8.- Tensión superficial	18
1.3.1.9.- Viscosidad de la solución	18
1.3.2.- Propiedades químicas	20
1.3.2.1.- Acetalización	20
1.3.2.2.- Esterificación	21
1.3.2.3.- Eterificación	23
1.3.2.4.- Entrecruzamiento	24
1.3.2.5.- Gelación	25
1.4.- Manejo del Alcohol Polivinílico	26
1.4.1.- Almacenamiento y manejo	26
1.4.2.- Desecho	27
1.4.3.- Preparación de soluciones	27
1.4.4.- Toxicología, factores de salud y seguridad	29

<b>CAPITULO 2.- PROCESOS COMERCIALES PARA LA OBTENCION DE POLIACETATO DE VINILO COMO BASE PARA LA OBTENCION DE ALCOHOL POLIVINILICO</b>	<b>30</b>
2.1.- Polimerización en emulsión	33
2.1.1.- Formulación de algunas emulsiones de poliacetato de vinilo	35
2.1.2.- Diagrama de flujo para una planta de polimeri- zación de emulsión	35
2.1.3.- Sistema de control de temperatura en cascada, para un reactor de polimerización	38
2.1.4.- Arreglo esquemático de calderas	38
2.1.5.- Diagrama de flujo para almacenamiento de emulsiones de poliacetato de vinilo	41
2.1.6.- Propiedades de las emulsiones	41
2.1.7.- Nombres comerciales y algunos proveedores	44
2.1.8.- Polimerización semicontinua de acetato de vinilo	47
2.2.- Polimerización en suspensión	48
2.3.- Polimerización en masa	50
2.3.1.- Proceso continuo para la polimerización en masa del acetato de vinilo	51
2.4.- Polimerización en solución	51
2.4.1.- Tiempos de polimerización y pesos moleculares de poliacetatos de vinilo y alcoholes polivinílicos	53
2.4.2.- Proceso continuo para la polimerización en solución del acetato de vinilo	55
<b>CAPITULO 3.- PROCESOS COMERCIALES PARA LA OBTENCION DE ALCOHOL POLIVINILICO A PARTIR DEL POLIACETATO DE VINILO</b>	<b>57</b>
3.1.- Métodos de producción	57
3.2.- Proceso continuo	59
3.3.- Proceso continuo usando una banda saponificadora	64
3.3.1.- Diagrama del proceso "Banda"	65
3.4.- Proceso por lotes usando un "amasador"	65
3.4.1.- Diagrama esquemático del proceso con amasador	67

3.5.- Acidolisis	69
3.6.- Síntesis de Alcohol Polivinílico isotáctico y atáctico	69
3.7.- Obtención de fibras	72
3.7.1.- Diagrama de flujo para la manufactura de fibras	72
3.8.- Obtención de películas	74
<b>CAPITULO 4.- METODOS DE CARACTERIZACION DE POLIACETATO DE VINILO Y ALCOHOL POLIVINILICO</b>	<b>75</b>
4.1.- Poliacetato de vinilo	78
4.1.1.- Absorción al Infrarrojo	78
4.1.2.- Absorción al Ultravioleta	81
4.1.3.- Valores asignados a los espectros Raman e Infrarrojo	81
4.1.4.- Resonancia Magnética Nuclear	81
4.2.- Alcohol Polivinílico	86
4.2.1.- Especificaciones	86
4.2.2.- Estructura	88
4.2.3.- Absorción al Ultravioleta	90
4.2.4.- Absorción al Infrarrojo	93
4.2.5.- Resonancia Magnética Nuclear	93
<b>CAPITULO 5.- APLICACIONES Y USOS</b>	<b>99</b>
5.1.- Aplicaciones textiles	100
5.2.- Cubiertas de papel	101
5.3.- Adhesivos	103
5.4.- Cubiertas	103
5.5.- Uso como producto de construcción	104
5.6.- Uso en sistemas sensitivos a la luz	105
5.7.- Uso como estabilizador de coloides	105
5.8.- Otros usos	106
5.9.- Fibras	108
5.9.1.- Propiedades mecánicas	109
5.9.2.- Coloración y acabado	112

5.10.-Películas	112
5.10.1.- Propiedades físicas	114
5.10.2.- Propiedades mecánicas	116
<b>CAPITULO 6.- ESTUDIO DE MERCADO DEL ALCOHOL POLIVIMILICO</b>	<b>119</b>
6.1. El producto en el mercado	119
6.2.- Análisis de la demanda	120
6.2.1.- Comportamiento histórico de la demanda a través del Consumo Nacional Aparente	121
6.2.2.- Proyección de la demanda	121
6.3.- Análisis de la oferta	124
6.3.1.- Oferta histórica	124
6.3.2.- Proyección de la oferta	126
6.3.3.- Corrección de la oferta estimada	127
6.4.- Balance Oferta-Demanda	130
6.4.1.- Mercado Potencial del Alcohol Polivinílico	130
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>133</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>136</b>
<b>ANEXO</b>	<b>i</b>

## I N T R O D U C C I O N

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero polihidroxílico soluble en agua, con propiedades excelentes para fibras y películas.

El alcohol polivinílico tiene gran importancia industrial, por ejemplo: en la industria textil, como encolante de urdimbre (pie) ó como fijador de telas; en la industria de adhesivos, es un excelente adhesivo para pegar papel y madera, por lo que es una materia prima importante en la industria papelera y en la industria mueblera; en la industria de la construcción se utiliza para cubiertas y acabados de cemento; en la industria de coloides como estabilizador de éstos; en la industria vidriera se usa para producir polivinil butiral el cual se utiliza en vidrios de seguridad; en la industria farmacéutica para la fabricación de gotas oftálmicas, en aplicaciones ópticas se utiliza como gel transparente para lentes de contacto. Además de su uso industrial como tal, el alcohol polivinílico puede usarse como fibra o película.

Comercialmente el alcohol polivinílico se obtiene por saponificación de poliacetato de vinilo. En Japón alrededor del 80% del total de la producción de poliacetato de vinilo se convierte en alcohol polivinílico el cual se usa como material crudo para: fibras sintéticas, películas, adhesivos, polimerización, papel

engomado y cubiertas de papel. (1)

En 1988, se usaron en los Estados Unidos de América alrededor de 180 millones de libras de alcohol polivinílico, en la industria textil (38%), en adhesivos y emulsiones (35%), en cubiertas y cola para papel (11%), y en otros un 16% incluyendo polivinilbutiral; para 1993 se espera una demanda de 200 millones de libras de alcohol polivinílico con un crecimiento anualizado del 2 al 3%. (19)

Por lo que respecta a México, el alcohol polivinílico se empezó a producir con fines comerciales hasta el año de 1983, por la empresa POLIVIN, S.A., la cual cuenta con tecnología propia y es hasta la fecha la única productora de alcohol polivinílico en nuestro país. Cabe comentar que esta empresa actualmente cuenta con una capacidad instalada de 2,000 toneladas anuales. Asimismo existen importaciones de alcohol polivinílico que en promedio rebasan la producción nacional en los últimos años.

Por la importancia del alcohol polivinílico en la industria de polímeros el presente trabajo recopila información sobre los procesos comerciales vigentes para su obtención, el mecanismo de reacción, sus propiedades y usos y los métodos de caracterización.



Se lleva a cabo también un estudio de mercado que incluye, la caracterización del producto en el mercado, el análisis de la oferta, de la demanda, y el balance oferta-demanda, para de esta forma determinar el mercado potencial del producto; persiguiéndose los siguientes objetivos:

**OBJETIVOS:**

\* Recopilar información de los procesos comerciales utilizados a la fecha, para la obtención de alcohol polivinílico.

\* Sugerir el proceso más conveniente, para aumentar la producción nacional y abastecer el mercado y por lo tanto reducir la importación.

\* Realizar un estudio de mercado, que nos revele la situación actual de México para el alcohol polivinílico.

\* Conociendo los resultados del estudio de mercado sugerir alternativas de solución.

## CAPITULO 1

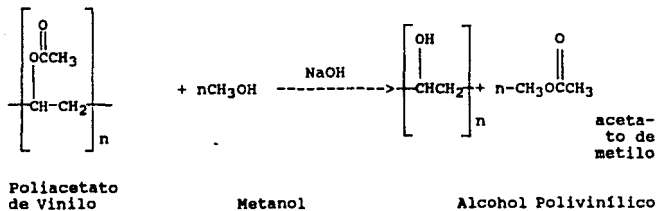
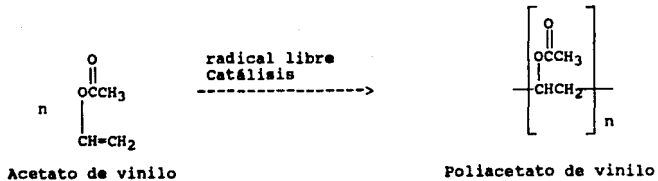
### ANTECEDENTES TEORICOS

#### 1.1 OBTENCION DE ALCOHOL POLIVINILICO

Todas las manufacturas del alcohol polivinílico involucran al poliacetato de vinilo como materia prima. El monómero teórico alcohol vinílico  $\text{CH}_2=\text{CHOH}$  no existe, excepto como un pequeño componente insignificante del ceto tautómero, acetaldehído ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ). Aún cuando otros polivinilésteres pueden utilizarse como materiales iniciadores, el uso del poliacetato de vinilo es más económico. La conversión de poliacetato de vinilo a alcohol polivinílico se lleva a cabo por metanólisis catalizada por bases, generalmente se usa NaOH. (2)

La reacción de alcoholólisis puede también catalizarse por un ácido fuerte por ej.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCL. Sin embargo, este proceso no es práctico industrialmente porque causa baja relativa, de la velocidad de reacción y severos problemas de corrosión. (2)

La polimerización de acetato de vinilo y la conversión de polímero a alcohol polivinílico se muestra en las siguientes reacciones:



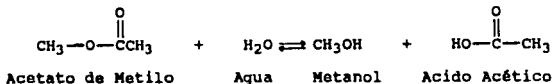
La polimerización del poliacetato de vinilo se realiza por procesos convencionales, ej. solución, masa, emulsión y suspensión. La polimerización en solución se favorece porque la reacción subsiguiente de alcoholísis requiere de adición de disolvente. (2) La etapa de polimerización controla el peso molecular final del alcohol polivinílico. La selección del catalizador, de la temperatura del proceso y del disolvente controlan el grado de polimerización; el acetaldehído es un agente efectivo de transferencia de cadena comúnmente usado en la polimerización de monómeros de vinilo.

El grado de hidrólisis del alcohol polivinílico se controla durante la reacción de alcoholólisis y es independiente del control del peso molecular. El alcohol polivinílico completamente hidrolizado se obtiene, si se permite una metanólisis completa. La reacción puede terminarse por neutralización o eliminando el catalizador de NaOH. La adición de pequeñas cantidades de agua a los reactivos ocasiona la saponificación del poliacetato de vinilo, el cual consume NaOH. La extensión de la hidrólisis es inversamente proporcional a la cantidad de agua adicionada.

Una desventaja de la adición de agua es un aumento de la producción de acetato de sodio, el cual está presente (en la ceniza) en todos los grados de alcohol polivinílico comercialmente disponibles. La reacción de alcoholólisis puede llevarse a cabo en un proceso de suspensión altamente agitado. Durante la conversión de poliacetato de vinilo a alcohol polivinílico se forma un precipitado fino. El producto se lava con metanol, se filtra y se seca. Un proceso de banda-móvil permite que el alcohol polivinílico forme un gel y subsecuentemente se corte en forma granular. (2)

El proceso de alcoholólisis, da acetato de metilo como subproducto. El acetato de metilo puede usarse como disolvente y puede reprocesarse para recuperar metanol y ácido acético. Este proceso involucra la

mezcla de acetato de metilo con agua; la cual se pasa a través de una resina intercambiadora catiónica para catalizar la reacción de hidrólisis: (2)



El metanol recuperado por este proceso puede reciclarse totalmente hasta la etapa de metanólisis, y el ácido acético se vende como subproducto de reacción.

## 1.2 MECANISMO DE REACCION.

La polimerización en general requiere de la presencia de una pequeña cantidad de iniciador. Los iniciadores o catalizadores usados en la polimerización de Acetato de Vinilo, son del tipo de radicales libres, ejemplo, Peróxido de hidrógeno, Peroxisulfatos, Peróxidos de Benzoilo y combinaciones Redox. (7)

Un radical libre puede definirse como un fragmento molecular insaturado, el cual puede considerarse que se ha formado por la fisión homolítica de un enlace covalente, en el cual el electrón impar resultante no toma parte en el enlace.

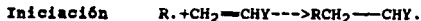
El electrón no apareado que caracteriza a un radical libre, no da carga alguna a las especies y muchos radicales son eléctricamente neutros.

La fisión de enlaces covalentes puede llevarse a cabo por temperatura o reacciones fotoquímicas, por irradiación de alta energía o por procesos mecánicos. La disociación térmica causa la fisión del enlace más débil en la molécula, y para la formación de un radical libre a temperaturas convenientes para la polimerización, ha de contener un enlace débil tal como la ligadura Oxígeno-Oxígeno del radical peróxido. (18)



Se cree generalmente que la polimerización por radicales Libres comprende tres pasos distintos denominados: **Iniciación, propagación y terminación.**

Se pueden representar estos pasos por las siguientes ecuaciones.  
(17)





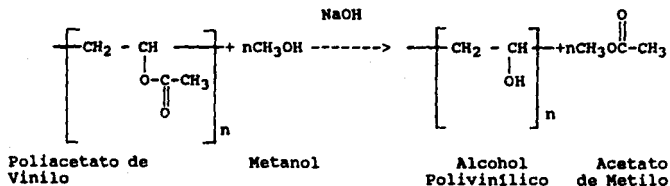






Por investigación se ha demostrado que la transferencia de cadena a polímeros ocurre predominantemente en el grupo metil acetato y preferentemente al esqueleto de la cadena, se estima que la magnitud del predominio es de 40 veces. (7)

Una vez que ya se tiene el poliacetato de vinilo el siguiente paso es la metanólisis catalizada por NaOH.



### 1.3 PROPIEDADES DEL ALCOHOL POLIVINILICO (PVA).

Las propiedades físicas, así como las propiedades químicas del alcohol polivinílico dependen en gran parte del método de preparación.

Seleccionando, no sólo las condiciones de polimerización del poliacetato de vinilo (PVAc), sino también, las condiciones de hidrólisis, se pueden variar ampliamente las propiedades físicas y químicas del alcohol polivinílico.

Los alcoholes polivinílicos comerciales son de color blanco o amarillos y se presentan como polvos finos o granulos. Hay un gran número de grados disponibles, los cuales pueden dividirse en dos grupos o tipos principales de PVA: los completamente hidrolizados y los parcialmente hidrolizados.

Los completamente hidrolizados, como su nombre lo indica, tienen menos de 1.5% en mol de grupos acetato remanentes en la molécula; mientras que los grado parcialmente hidrolizados contienen hasta 20% en mol residual de grupos acetato.

La tabla 1 enlista algunos alcoholes polivinílicos comercialmente disponibles en el mundo ordenados por su grado de polimerización y su viscosidad en solución acuosa al 4%. También se indican los grados de hidrólisis. La viscosidad de la solución del alcohol polivinílico en agua, depende del grado de polimerización, los alcoholes polivinílicos parcialmente hidrolizados, son menos viscosos que los totalmente hidrolizados. (1)

Tabla 1.- Alcoholes Polivinílicos comercialmente disponibles en el Mundo.

U.S.A.	U.S.A.	CANADA	JAPON	ALEMANIA (Oeste)	ALEMANIA (Oeste)	JAPON	U.S.A.	VISCOSIDAD (Solución al 4%)	Hidrólisis, % en mol	Grado de Polimerización
Elvanol	Vinal	Gelvatol	Poval	Polyviol	Noviol	Goshenol (Nippon)	Lamol			
(DuPont)	(Airco)	(Shawinigan)	(Kuraahiki)	(Wacker)	(Nochat)	(Gohel)	(Borden)	cP		
70-05		1-30	PVA-105	N 05/20	N 30-98	NL-05	5-98	5-6	99	500-600
71-30	125	1-60	PVA-117	M 28/10	N 75-99	NH-14	24-98	25-31	99	1700-1800
72-60	165	1-90	PVA-124		N 90-98	NH-26	40-98	55-67	99	2400-2500
71-24	325	3-60	PVA-120	M 28/20	N 80-99	NH-17	30-98	28-32	98	1700-1800
	350	3-90		M 48/20		NH-22	51-98GF	55-65	98	2400-2500
51-03			PVA-204	V 03/140	N 30-88	GL-03		3-4	87-89	350-450
51-05	205 K	20-30	PVA-205	N 05/140	N 50-88	GL-05	5-88	5-6	87-89	500-600
52-22	523	20-60	PVA-217	M 25/140	N 75-88	GH-17	22-88	19-23	87-89	1700-1800
50-42	540	20-90	PVA-224	M 40/140	N 85-88	GH-20	42-88	39-47	87-89	2400-2500
			PVA-217EE					22-28	87-89	1700-1800
			PVA-224E					45-55	87-89	2400-2500
46-22			PVA-417	M 25/240			30-77	16-21	79-83	1700-1800
			PVA-420			KN-17		28-34	79-83	2000-2100
		0-60G	PVA-N		N 90-99V			24-32	99,8	1700-1800

### 1.3.1 Propiedades Físicas.

Las propiedades físicas del alcohol polivinílico son controladas por el peso molecular y el grado de hidrólisis. La parte superior de la figura 1, muestra la variación de las propiedades, en función del peso molecular, con un grado de hidrólisis constante y los efectos de la hidrólisis a peso molecular constante se muestran en la parte inferior. (2)

Alcohol Polivinílico Sólido.- Como el nombre de alcohol polivinílico no denota un compuesto definido, es difícil asignarle propiedades físicas absolutas al alcohol polivinílico sólido. Como ya se dijo antes, las propiedades físicas de cada grado de alcohol polivinílico dependen del grado de hidrólisis, del contenido de agua y del peso molecular.

La tabla 2, enumera algunas propiedades representativas del alcohol polivinílico completamente hidrolizado. (1)

1.3.1.1 Adhesión.- El alcohol polivinílico es conocido por su gran adhesión a superficies de celulosa y su poder de unión o acoplamiento en fórmulas de cemento. Todos los grados de alcohol polivinílico muestran buena adhesión a materiales hidrofílicos, pero los productos completamente hidrolizados se considera que son los mejores.

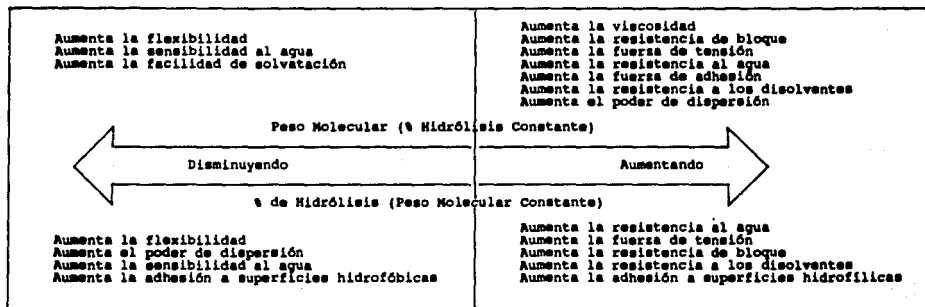


Figura 1.- Propiedades del Alcohol Polivinílico

Tabla 2.- Propiedades Físicas del Alcohol Polivinílico Totalmente Hidrolizado

Propiedad	Datos	Observaciones
Forma	Polvo granular	
Color	Blanco o color pajá	
Gravedad Específica	1.19 - 1.31	
Densidad de masa, lb/pie <sup>3</sup>	30 - 40	
Fuerza de tensión, lb/pulg <sup>2</sup>	Arriba de 22,000	A 50% de humedad relativa
Índice de refracción	1.49 - 1.53	
% de Elongación,		
Película no plastificada	Arriba de 500	A 50% de humedad relativa
Película plastificada	Arriba de 800	
	-4	
coeficiente térmico de expansión lineal, 0-50°C plastificado.	1*10 /°C	Es un valor promedio; este valor depende del grado y plastificante utilizado.
Calor específico, cal/g/°C	0.6	
Dureza, I.C.I. automatic Sward hardness rocker, %	27 - 57	Comparado al vidrio, a 50% de humedad relativa
Resistencia a la abrasión; no plastificado.	Buena-excelente	Es proporcional al peso molecular.
Temperatura de transición vítrea °C.	85	
Temperatura de sellado por calor, °C.	165-210 110-150	No plastificado, seco No plastificado, a 50% de humedad relativa.
Punto de fusión (decomposición), °C.	228	
Estabilidad al calor	Lenta degradación arriba de 100°C, rápida degradación y descomposición arriba de 200°C.	La resina llega a ser progresivamente más resistente al agua a medida que se aumenta la temperatura.
Temperatura de compresión-soldado °C.	120-150	Plastificado
Efecto de la luz	ninguno	La degradación ocurre bajo radiación ultravioleta.
Efecto de ácidos fuertes	Se disuelve y/o descompone	
Efecto de Alcalis fuertes	Se ablanda o se disuelve	
Efecto de ácidos débiles	Se ablanda o se disuelve	
Efecto de Alcalis débiles	Se ablanda o se disuelve	
Efecto de solventes orgánicos.	Ninguno	
Relación de peso	Bajo (similar al papel)	
Resistencia al soldado	Buena	
Impermeabilidad al gas	Muy alta para algunos gases, baja para el oxígeno.	Depende de la humedad

Sin embargo, el alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado es el único grado que da buena adhesión a sustratos hidrofóbicos, ejemplo: vidrio, metal y algunos plásticos.

El peso molecular no afecta en forma significativa la adhesividad del PVA a un sustrato, aún cuando es importante para controlar la penetración, cuando se une o se acopla a materiales porosos. (2)

1.3.1.2 Capacidad de Extrusión y Sellado por Calor.- El alcohol polivinílico no plastificado, no se considera termoplástico, porque la temperatura de degradación es abajo de 230°C, que es el punto de fusión del PVA completamente hidrolizado. Aún cuando el punto de fusión del PVA disminuye con el grado de hidrólisis, todos los grados requieren adición de plastificante para desarrollar un adecuado flujo de fusión sin degradación severa. Los compuestos orgánicos solubles en agua que contienen grupos hidroxilo y alto punto de ebullición, son plastificadores más efectivos.

Las operaciones de sellado por calor también requieren de alcohol polivinílico plastificado para un buen manejo, aún cuando no se requieren cantidades tan altas de plastificante, como las que se emplean para extrusión. (2)



1.3.1.3 Índice de Refracción.- El índice de refracción de las soluciones de alcohol polivinílico, depende en gran parte de la concentración y de la temperatura. (1) A bajas concentraciones de alcohol polivinílico, el índice de refracción también depende del grado de polimerización. Para el alcohol polivinílico totalmente hidrolizado, el índice de refracción varía de 1.49 a 1.53. (1)

1.3.1.4 Punto de Fusión.- El punto de fusión del PVA es difícil de medir, porque no tiene un punto de fusión exacto, sino más bien un rango, que va de 220° a 240°C. La fusión de las regiones cristalinas, se lleva a cabo alrededor de 220°C. Las medidas de los puntos de fusión del alcohol polivinílico plastificado con glicerol y del alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado, indican que el punto de fusión del PVA puro es de 228°C y que disminuye linealmente a 175° para una mezcla de 50-50% en volumen de alcohol polivinílico en glicerol. Para un alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado con 7% en mol residual de grupos acetyl, el punto de fusión es de 170°C. (1)

1.3.1.5 Solubilidad en Agua.- La solubilidad del alcohol polivinílico en agua, depende del grado de hidrólisis y del peso molecular. Los alcoholes polivinílicos completamente hidrolizados son solubles únicamente en agua muy caliente o hirviendo, mientras que los parcialmente hidrolizados (88%) son solubles a temperatura

ambiente. El alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de 80%, es soluble sólo en agua a temperatura de 10° a 40°C. Arriba de 40°, la solución se hace primero turbia (es el llamado punto de turbidez), y entonces el PVA se precipita.

Los grupos hidroxilo del alcohol polivinílico contribuyen a un puente de hidrógeno fuerte, tanto intra como intermolecularmente, el cual obstaculiza grandemente la solubilidad en agua. Grupos acetato residuales en los alcoholes polivinílicos parcialmente hidrolizados, debilitan estos puentes de hidrógeno, haciendo así más solubles los alcoholes polivinílicos parcialmente hidrolizados.

Con el aumento en la cantidad de grupos acetato, se disminuye la solubilidad en agua de los polímeros parcialmente hidrolizados. Los alcoholes polivinílicos con 30% en mol de grupos acetato (50% en peso) son solubles sólo en una mezcla de agua y alcohol. (1)

1.3.1.6 Disolventes.- Aún cuando el alcohol polivinílico es un poliglicol, el agua no es necesariamente su mejor disolvente o ni siquiera un buen disolvente, puesto que la gran asociación de las moléculas de agua entre ellas, en algún grado evitan la interacción entre el alcohol polivinílico y el agua. Una pequeña cantidad de acetona o de n-propanol mejora grandemente la solubilidad en agua.

(1) Una solución acuosa de fenol (1) o dimetilsulfoxido (1) es

también un buen disolvente para el alcohol polivinílico, como la dietilendiamina. (1) El alcohol polivinílico en soluciones diluidas tiende a formar agregados, los cuales se pueden romper por adición de urea. (1)

1.3.1.7 Temperatura de Transición Vítrea.- La temperatura de transición vítrea del alcohol polivinílico se ha determinado que es de 85°C. Sin embargo algunos investigadores encontraron una transición vítrea a 70°C. (1) Esto es probablemente debido a diferentes velocidades de calentamiento y otros problemas experimentales. (1)

1.3.1.8 Tensión Superficial.- La tensión superficial de una solución acuosa de alcohol polivinílico varía, dependiendo de la concentración, de la temperatura y en forma más importante del grado y clase de hidrólisis. Se sabe, por ejemplo, que la distribución de grupos acetyl a lo largo de la cadena del polímero influye la tensión superficial de una solución de polímero. La distribución perfectamente regular de los grupos acetilos en el polímero, forma soluciones con una tensión superficial más alta que la de aquellos polímeros en los cuales hay un bloqueo de los grupos acetyl. (1)

1.3.1.9 Viscosidad de la Solución.- La viscosidad de una solución de alcohol polivinílico es controlada por el peso molecular, por

la concentración y en un menor grado por la temperatura. El grado de hidrólisis no afecta fuertemente la viscosidad, aún cuando ésta es proporcional al grado de hidrólisis a un peso molecular constante. La viscosidad más que la solubilidad es la que limita la concentración de las soluciones de alcohol polivinílico. Para un equipo convencional de mezcladora por lotes la concentración práctica límite, para resinas de peso molecular alto, bajo y medio es de 30% en peso, 20% en peso y 15% en peso respectivamente. (2)

La viscosidad del alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado permanece estable si las soluciones se almacenan a alta temperatura en un amplio rango de concentraciones. Sin embargo, la viscosidad de soluciones concentradas de alcohol polivinílico completamente hidrolizado, aumenta gradualmente en un período de días, cuando se almacenan a temperatura ambiente, y la gelación ocurre en productos que contienen menos de 1% en mol de grupos acetato. El aumento de la viscosidad o gelación puede revertirse por recalentamiento. Soluciones de concentración más baja y más bajo grado de hidrólisis eliminan el problema de la inestabilidad en la viscosidad, asociada al almacenamiento prolongado de la solución. (2).

### 1.3.2. Propiedades Químicas.

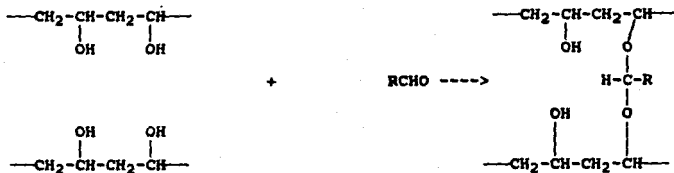
El alcohol polivinílico da reacciones químicas de una manera similar a los polioles con grupos hidroxilo secundarios. (2)

1.3.2.1 Una de las reacciones más importantes es con aldehído para formar acetales (Acetalización). (1)

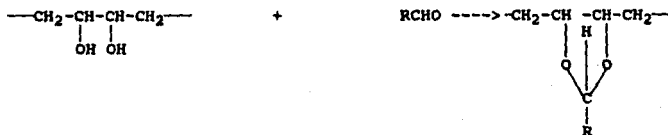
Acetalización intramolecular del grupo 1,3-glicol



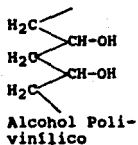
### Acetalización intermolecular



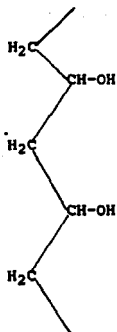
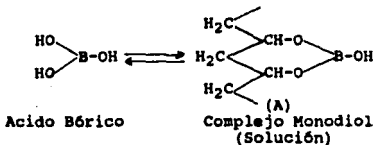
### Acetalización intramolecular del grupo 1,2-glicol



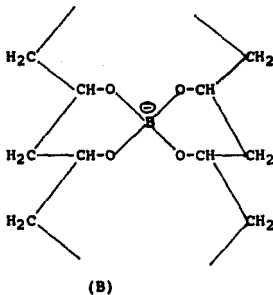
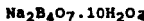
1.3.2.2 Esterificación.- El ácido bórico forma un éster cíclico (A), con el alcohol polivinílico, que es soluble en metanol. (1) En un medio alcalino, se obtiene una forma más compleja del éster (B), cuyo resultado, son soluciones de muy alta viscosidad o geles insolubles.



+



+

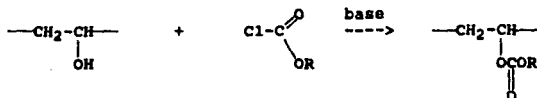


Alcohol Poli-  
vinílico

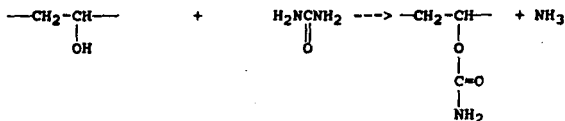
Bórax

Complejo Bidiol  
(Gel)

La reacción entre un éster clorado y alcohol polivinílico da un polivinilcarbonato. (1)



Urea y alcohol polivinílico reaccionan para dar un éster carbamato polimérico. (1)



1.3.2.3 Eterificación.- El alcohol polivinílico puede formar éteres muy fácilmente. El éter más importante comercialmente se forma por la reacción de alquilóxidos con alcohol polivinílico. Ejemplo: óxido de etileno + PVA (etoxilación). (1)

El alcohol polivinílico reacciona con monocloroacetato de sodio para dar un éter del ácido glicólico. (1)





1.3.2.4 Entrecruzamiento.- El alcohol polivinílico puede entrecruzarse rápidamente para mejorar la resistencia al agua. La manera más práctica de entrecruzar el PVA, es con aditivos químicos, ejemplo: glioxal, urea-formaldehído y melamina-formaldehído. La trimetilolmelamina frecuentemente se prefiere si se necesita una baja temperatura. Un catalizador ácido, ejemplo, sulfato de amonio o cloruro de amonio, se necesita para el entrecruzamiento con formaldehído. Compuestos metálicos son también efectivos insolubilizadores de PVA. Estos aditivos incluyen quelantes fuertes de sales de cobre y níquel, ejemplo, complejo de amonio cúpricos; complejos crómicos; titanatos orgánicos y dicromatos. El calentamiento durante el secado de las películas o cubiertas de PVA generalmente es suficiente para completar la reacción de entrecruzamiento, cuando se usan dicromatos, la reacción se cataliza mejor con luz ultravioleta. El entrecruzamiento lento se lleva a cabo a temperatura ambiente, y se deberá de evitar el almacenamiento prolongado de alcohol polivinílico tratado.

El entrecruzamiento puede también realizarse por calentamiento en seco de alcohol polivinílico a temperatura arriba de los 100°C; ésto deshidrata el polímero y da un carbón insaturado en la cadena. Reacciones intermoleculares entre grupos insaturados, en cadenas de polímeros adyacentes forman un entrecruzamiento permanente. Sin embargo, el entrecruzamiento térmico, no se considera una reacción práctica porque se acompaña de descomposición de polímeros. (2)

1.3.2.5 Gelación.- La gelación controlada de soluciones de alcohol polivinílico es importante cuando no se desea la penetración a un sustrato poroso; ejemplo, cubiertas de papel y adhesivos. El ácido bórico y el bórax reaccionan fuertemente con el alcohol polivinílico y son ampliamente usados en la industria como agentes gelantes. El alcohol polivinílico es extremadamente sensible al bórax, el cual causa gelación por la formación de complejos bisdiol, como se mostró en la reacción de esterificación anteriormente.

Cantidad tan pequeña como el 0.1% de bórax, basado en el peso de la solución, puede ocasionar una gelación térmica irreversible. El ácido bórico forma un débil complejo monodiol y se prefiere para controlar la gelación parcial del alcohol polivinílico. La reacción es muy sensible al pH, y la gelación completa ocurre arriba de pH 6.

El rojo congo es un excelente agente gelante para el alcohol polivinílico, donde se pueden tolerar películas o cubiertas coloreadas. Un gel térmicamente reversible, sin color, se forma de la adición de resorcinol, catecol, ácido gálico y el ácido 2,4-hidroxibenzoico, a las soluciones de PVA. Sin embargo, el uso industrial de agentes gelantes orgánicos con alcohol polivinílico es limitado. (2)

#### 1.4 MANEJO DE ALCOHOL POLIVINILICO

1.4.1 Almacenamiento y Manejo.- El alcohol polivinílico es un material inocuo, con una vida de anaquel ilimitada en su forma seca. Se vende comunmente en bolsas, que tienen una barrera de humedad para prevenir que se dañe por la absorción de agua. También se puede distribuir en forma de bultos. Durante el transporte y manejo el alcohol polivinílico granular forma una mezcla explosiva con el aire, con un valor de baja severidad; de 0.1, con respecto a una escala en la cual el polvo de Carbón tiene un valor de 1.0 (Bureau of Mines rating of U.S.A.). (2) Sin embargo, el riesgo de explosión depende en gran parte del tamaño de la partícula; el polvo extremadamente fino, tiene un rango explosivo fuerte, de 1 a 2. Los residuos de metanol y acetato de metilo presentes en todos los grados de PVA comercialmente disponibles, también se pueden acumular

en el espacio aéreo de tanques de almacenamiento, especialmente a elevadas temperaturas. Se deben de tomar precauciones para ventilar el aire en grandes áreas y eliminar chispas durante la producción.

El manejo del alcohol polivinílico en bolsas, no posee riesgo importante de explosión. (2)

1.4.2. Desecho.- El alcohol polivinílico puede ser biodegradado en sistemas aclimatados de aguas de desecho de sedimento activado. Arriba del 90% del PVA se puede degradar, en un sistema de tratamiento de agua de desecho que funcione apropiadamente. La presencia de alcohol polivinílico no interfiere con el tratamiento de otros materiales biodegradables, normalmente presentes en el agua de desecho. (2)

1.4.3 Preparación de Soluciones.- El alcohol polivinílico se disuelve completamente en agua a temperatura ambiente o más baja, antes de calentarse. Una buena agitación es importante para prevenir la formación de grumos durante la adición del PVA al agua. Es preferible usar un agitador de baja velocidad y gran diámetro para proporcionar una buena turbulencia de la superficie del líquido, sin excesiva entrada de aire.

Después de la disolución del alcohol polivinílico, la temperatura de la suspensión debe aumentarse por inyección directa de vapor, si es posible. Esto elimina la potencialidad del alcohol polivinílico para adherirse en el serpentín de vapor o en las superficies calientes, causadas por la localización de evaporación de agua. Cuando se solidifica por calor, este PVA puede ser difícil de remover, lo cual reduce grandemente la velocidad de transferencia de calor. Cerca del 15% de la carga de agua total, debe de tomarse de la etapa de suspensión, si se usa inyección directa de vapor para calentar.

Las soluciones acuosas del alcohol polivinílico, son estables en almacenamiento, pero deben ser protegidas de la contaminación de moho y de las bacterias. Envases de plástico o acero inoxidable, se recomiendan para almacenarlos por mucho tiempo. El formaldehído es un bactericida efectivo y barato, si se agregan 500 ppm. a la solución de PVA. Algunos otros bactericidas son efectivos para usarse con alcohol polivinílico, incluyendo varios compuestos aprobados por la FDA (Administración de Drogas y Alimentos de U.S.A.). (2)

El calor prolongado sobre una solución de alcohol polivinílico, no tiene efectos perceptibles en sus propiedades. Sin embargo, la adición de ácidos o bases fuertes a las soluciones de alcohol

polivinílico parcialmente hidrolizado, puede llevar a un aumento en el grado de hidrólisis en un período de varios días. Los grados completamente hidrolizados no son afectables por el pH. (2)

1.4.4 Toxicología, Factores de Salud y Seguridad.- El PVA no es un material peligroso de acuerdo a estándares americanos para productos peligrosos de la industria química. La inhalación por corto tiempo de polvo de PVA, se desconoce que afecte la salud, pero puede causar malestar y debe evitarse.

El polvo es medianamente irritante para los ojos. No se conocen efectos sobre la piel, que aparezcan por la exposición a corto tiempo, ya sea al alcohol polivinílico sólido o a solución acuosa; puede removerse muy fácilmente mediante lavado con agua. El PVA tiene un bajo rango de toxicidad oral; la dosis letal (LD<sub>50</sub>) oral para ratas es más de 10,000mg/kg.

El alcohol polivinílico puede usarse en contacto con alimentos, incluyendo envases que se adhieran al alimento, y como cubierta para papel y películas poliméricas. Algunos cosméticos se derivan del PVA; la fórmula total del cosmético debe reunir las especificaciones de la FDA; que es la Administración de Drogas y Alimentos de U.S.A.; en nuestro caso deberá reunir las especificaciones de la S.S., que es la Secretaría de Salud. (2)

## CAPITULO 2

### PROCESOS COMERCIALES PARA LA OBTENCION DE POLIACETATO DE VINILO COMO BASE PARA LA OBTENCION DE ALCOHOL POLIVINILICO.

El acetato de vinilo ha sido polimerizado industrialmente en masa, solución, suspensión y emulsión. (7) Tal vez el 90% del material identificado como poliacetato de vinilo o copolímeros que son predominantemente acetato de vinilo, son preparados por técnicas de emulsión.

Las emulsiones son líquidos blancos lechosos conteniendo 55% en peso de poliacetato de vinilo, completando el balance agua y pequeñas cantidades de agentes humectantes o coloides protectores. Su uso elimina la necesidad de disolventes tóxicos, caros, inflamables, y con olor, y la necesidad de recuperar tales disolventes. La aplicación es fácil y el equipo es fácil de limpiar con agua si lo hacen inmediatamente. Las emulsiones también ofrecen la ventaja de un alto contenido sólido, con fluidez, puesto que la viscosidad de la emulsión es independiente del peso molecular la resina. (7)

Una fórmula de emulsión en general, contiene monómeros, agua, coloides protectores o surfactantes, iniciador, buffer, y tal vez

un regulador de peso molecular. El monómero puede consistir de 30 a 60% en peso de carga, pero las emulsiones más comerciales contienen el 55% en peso de sólidos. (7)

La mayor parte del poliacetato de vinilo que se vende en forma comercial se obtiene por el método de polimerización en emulsión, en orden de importancia, le sigue el obtenido por polimerización en suspensión y en menos cantidad por medio de polimerización en masa. (16)

Las emulsiones de poliacetato de vinilo pueden hacerse, con surfactante solo o con un coloide protector solo; pero en la práctica, generalmente se usa la combinación de los dos. (7)

Los iniciadores o catalizadores usados en polimerizaciones de acetato de vinilo son del tipo de radicales libres, ejemplo: Peróxido de Hidrógeno, Peroxisulfatos, Peróxido de Benzoilo y combinaciones redox. Las polimerizaciones por emulsión son conducidas por catalizadores solubles en agua; el peróxido de benzoilo se usa en polimerizaciones por emulsión con catalizadores solubles en agua, especialmente donde se adicionan continuamente los monómeros durante la reacción. (7)



Frecuentemente se adicionan a la técnica de emulsión, buffers, que sirven para dos propósitos principales. La velocidad de descomposición de algunos iniciadores se afecta por el pH y el buffer se adiciona para estabilizar estas velocidades, puesto que la descomposición del catalizador frecuentemente cambia el pH. La velocidad de hidrólisis del acetato de vinilo y de algunos otros monómeros también es sensible al pH, y siempre es deseable minimizar la hidrólisis de monómeros porque se produce ácido acético, el cual puede afectar al catalizador y al acetaldehído, lo cual puede bajar el peso molecular del polímero como efecto indeseable. El pH de las emulsiones comerciales normalmente se encuentra en el rango de 4-6.

(7)

Generalmente se adiciona un agente de transferencia de cadena a las polimerizaciones de acetato de vinilo, sean por emulsión, suspensión, solución o masa, para controlar el peso molecular del polímero, se adicionan por ejemplo: aldehídos, tioles ó tetracloruro de carbono. Cuando se lleva a cabo la polimerización por solución, el disolvente actúa como agente de transferencia de cadena, y dependiendo de su constante de transferencia, tiene un efecto sobre el peso molecular del producto. La velocidad de polimerización también se afecta por el disolvente pero no en la misma forma que el grado de polimerización. (7)

La transferencia de cadenas a monómeros y a otras moléculas pequeñas lleva a productos de bajo peso molecular, pero cuando ocurre polimerización en ausencia relativa de monómeros, y otros agentes de transferencia tales como disolvente, la transferencia de cadenas a polímeros se hace más importante. (7)

Por investigación se ha demostrado que la transferencia de cadena a polímero ocurre predominantemente en el grupo metil acetato, y en preferencia al esqueleto de la cadena; se ha demostrado que la magnitud del predominio es de 40 veces. (7)

La transferencia de cadena a monómeros es un factor extremadamente importante para controlar el peso molecular. (7)

## 2.1 POLIMERIZACION EN EMULSION

La tecnología para la polimerización en emulsión de acetato de vinilo data desde 1943. (16) Existen en la actualidad dos tipos de productos en emulsión: un poliacetato de vinilo de tamaño de partícula fina ( $0.1-0.2\mu$ ) sin un coloide protector, pero con un surfactante aniónico o noiónico, y una emulsión de tamaño de partícula grande de ( $0.5-3.0\mu$ ) que con frecuencia se estabiliza solamente por coloides protectores.

Los coloides protectores más frecuentemente usados son: alcohol polivinílico, con un 88% de hidrólisis e hidroxietilcelulosa. Una fórmula para una emulsión de tamaño de partícula grande es (cortesía de Celanese Corp.):

	<u>g en peso</u>
agua	42.75
acetato de vinilo	55.00
hidroxietilcelulosa (Cellosize WP-09, Unión Carbide)	2.00
tergitol NPX (Unión Carbide)	0.05
peroxidisulfato de potasio	0.05
Bicarbonato de sodio	0.15

La hidroxietilcelulosa, el tergitol y el agua se calientan a 80°C durante una hora y después se enfrían a 30°C. A la mezcla anterior se le adiciona el 10% del total de acetato de vinilo, el peroxidisulfato de potasio y el bicarbonato de sodio. La mezcla de reacción se calienta entre 70° y 75°C., una vez que se tiene esta temperatura se le agrega poco a poco el acetato de vinilo restante durante cuatro horas manteniendo la temperatura a 80°C., después que todo el monómero se ha adicionado, la emulsión se calienta a

90°C. por 30', se enfría y se filtra. El contenido de sólidos es aproximadamente del 57%, la viscosidad de 3000 cP, y el pH 5.0.  
(16)

2.1.1 La tabla 3 enlista la composición de algunas emulsiones de polímeros.

2.1.2 Sobre una planta piloto, las emulsiones de PVAc se pueden hacer en reactores de 500 a 8000 gal. de capacidad. La única limitación en el tamaño del reactor es, la deficiente disipación o eliminación del calor de reacción. A gran escala, los procesos se complican por otros factores tales como el tamaño de la partícula y la distribución del tamaño de la partícula; la velocidad de copolimerización como una función de la velocidad total de polimerización; transferencia de calor; tratamiento posterior de las emulsiones, como bombeo, filtrado y almacenaje. (16)

La figura 2 muestra un diagrama de flujo para una planta de polimerización en emulsión de acetato de vinilo. (16)

El monómero se encuentra en tanques de acero al carbón, sobre el piso o debajo de él. Los coloides protectores, tales como PVA o hidroxietilcelulosa se disuelven por calor en un vaso agitado y después se transfieren al reactor.

Tabla 3.- Emulsiones de Acetato de vinilo y copolimeros.

Comonomero	Coloide Protector	Tamaño de Particula	Uso
Ninguno	Ninguno	Fina	Cubiertas de papel
N-metilolacrilamida	Alcohol polivinilico	Grande	Adhesivos
Alquil acrilatos	Ninguno	Fina	Pinturas
Etil Acrilato	Ninguno	Grande	Pinturas
Ninguno	Alcohol polivinilico	Grande	Adhesivos
Dialquil maleatos	Alcohol polivinilico	Grande	Adhesivos
Laurato de vinilo	Catiónico	Grande	Papel
Acido crotónico	Alcohol polivinilico	Grande	Adhesivos
Etileno	Alcohol polivinilico	Grande	Adhesivos
Etileno	Ninguno	Pequeña	Cubiertas de papel
Etileno y N-metilol-acrilamida	Ninguno	Pequeña	Textil
Etileno	Acido maleico-óxido de etieno aducto.	Pequeña	Cubiertas de papel; Textil
Etilacrilato y N-metilol-acrilamida	Ninguno	Pequeña	Textil

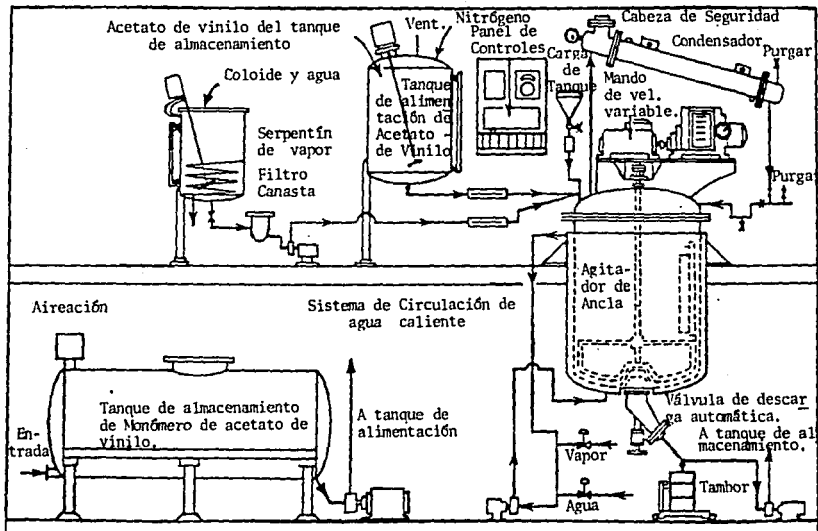


Figura 2.- Diagrama de flujo para una planta de Polimerización en emulsión de Acetato de Vinilo.

El reactor es de acero inoxidable y totalmente enchaquetado. Se puede tener un intercambio de calor externo con la emulsión la cual es bombeada, o unos enfriadores adicionales enrollados en el reactor. Los baffles son normalmente montados en las paredes interiores del reactor. El diseño y la velocidad del agitador son críticas. Los fabricantes de agitadores normalmente dan sus recomendaciones. Para emulsiones muy viscosas se requieren agitadores tipo ancla; para emulsiones de viscosidad baja, los tipos turbina son adecuados, con aspas verticales planas o curvas a 45° cada una. La potencia requerida depende de la viscosidad de la emulsión, pero de 7 a 10 HP por mil gal. de capacidad debe ser adecuada para todas las emulsiones. El agitador debe ser de velocidad variable. La instrumentación para el reactor es muy importante. En muchos casos es conveniente controlar la velocidad de polimerización, la cual se hace controlando el calor total del reactor. (16)

2.1.3.- La figura 3 muestra un sistema de control de temperatura en cascada para un reactor de polimerización. El reactor puede tener también controles de seguridad tales como un disco de ruptura, y todo debe de ser controlado eléctricamente y por supuesto, a prueba de explosión.

2.1.4.- Algunas polimerizaciones en emulsión de acetato de vinilo se hacen en forma continua. La figura 4 muestra un arreglo

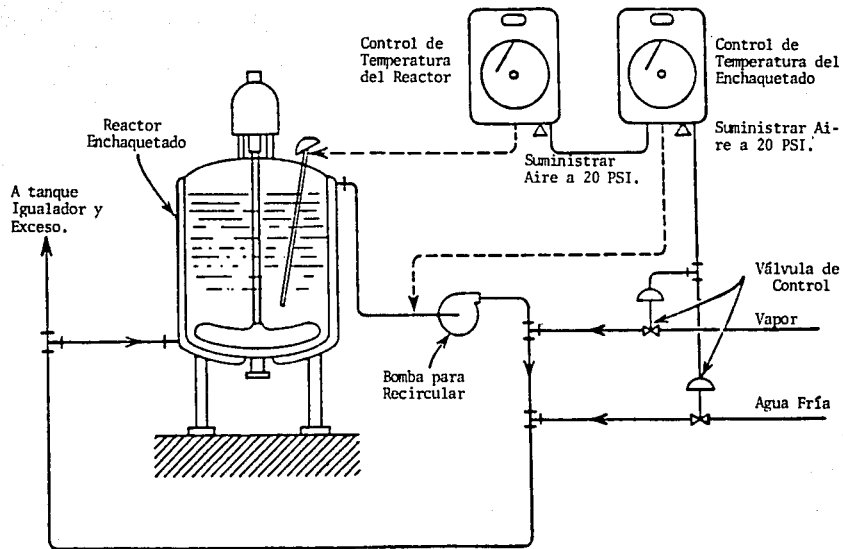


Figura 3.- Sistema de Control de Temperatura en Cascada para una Caldera de Polimerización por Lotes.



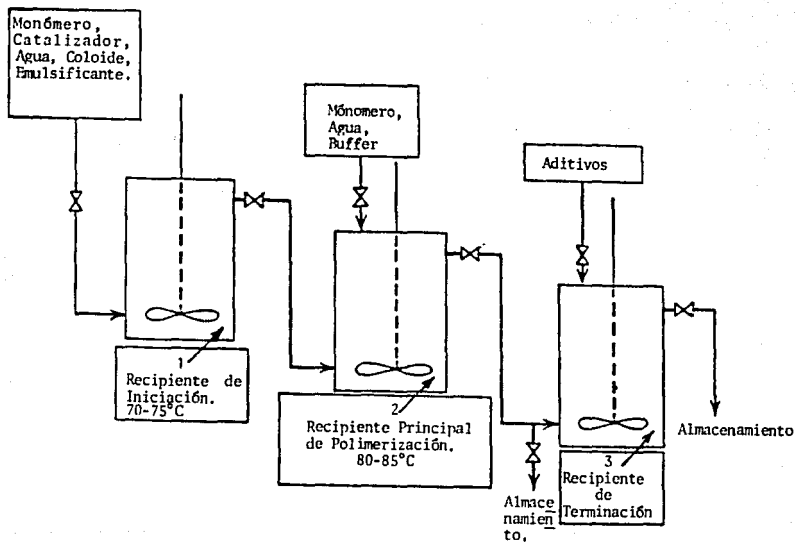


Figura 4.- Diagrama de Flujo para la Polimerización continua en Emulsión de Acetato de Vinilo.

esquemático de calderas donde la polimerización se conduce manteniendo una relación constante de monómero a polímero. (16)

Normalmente en las emulsiones de poliacetato de vinilo no se elimina el monómero residual, porque el nivel del monómero es inferior al 0.5% al final de la polimerización. Frecuentemente las emulsiones se neutralizan y se les adiciona otros aditivos tales como plastilizantes, estabilizadores adicionales y antiespumantes. Las emulsiones son tamizadas antes de envasarse o bombarse para su almacenamiento. El desarrollo de espuma se debe de evitar durante las operaciones de bombeo y filtrado. Para emulsiones muy fluidas, se pueden utilizar filtros auxiliares y la filtración se puede hacer por filtros prensa. Los filtros más usados son los de tipo canasta o los de tipo cartucho. Ocasionalmente se usan también filtros tipo vibratorio. (16)

2.1.5.- La figura 5 muestra un diagrama de flujo para almacenamiento de emulsiones de poliacetato de vinilo. Los tanques de almacenaje de emulsiones deben de ser humidificados, tienen un agitador y pueden ser aislados si existe lugar suficiente. (16)

2.1.6.- La tabla 4 muestra algunas propiedades de las emulsiones de poliacetato de vinilo. En general las especificaciones abarcan

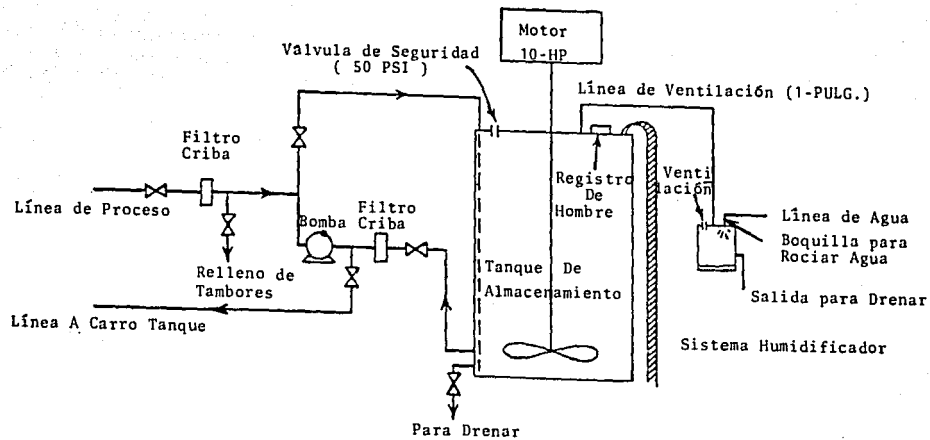


Figura 5- Tanque de Almacenamiento para Emulsiones de Poliacetato de Vinilo.

Tabla 4.- Algunas Propiedades de Emulsiones de Poliacetato de Vinilo.

Propiedades	Poliacetato de vinilo (adhesivo)	Copolimero Acetato de Vinilo-Acrílico, para pinturas.	Poliacetato de Vinilo, para Cubiertas de Papel
Sólidos totales	54-56	54-56	45-47
Viscosidad, Viscosímetro Brookfield LVT, 60rpm, CP	800-1200	600-1000	50-80
pH	4.5	4.5	5.5-6.0
Gravedad Específica	1.11	1.08	1.09
Tamaño promedio de partículas, $\mu$ .	1-3	0.25	0.15
Tensión superficial dina/cm	50	38	40
Sólidos retenidos, malla-100, ppm	100	60	10
Coefficiente de expansión por $^{\circ}\text{C}$			
a $20^{\circ}\text{C}$	0.00048	0.00048	0.00040
a $50^{\circ}\text{C}$	0.00052	0.00053	0.00045
Peso promedio por galón a			
$20^{\circ}\text{C}$ , Lb.	9.2	9.03	9.0
Punto de Inflamación	Ninguno	Ninguno	Ninguno

solamente estas propiedades. Muchas productoras, sin embargo, también tienen otras especificaciones internas; incluyendo peso molecular (viscosidad intrínseca), pruebas de aplicación, pruebas de sedimentación, comportamiento de viscosidad a varios valores de pH y temperatura mínima de formación de película (MFT). (16)

2.1.7.- En la tabla 5 se enlistan los nombres comerciales del poliacetato de vinilo en emulsión así como de algunos proveedores. (16)

Normalmente en la polimerización por emulsión del acetato de vinilo se utiliza como coloide protector, alcohol polivinílico, hidroxietilcelulosa, anhídrido maleico-éster alquilvinílico ó goma arábiga. Los emulsificantes son compuestos aniónicos; como laurilsulfato de sodio, alquilarenosulfonatos ó compuestos no iónicos; como óxido de etileno y productos de alquilfenoles; copolímeros óxido de etileno-óxido de propileno y poli (óxido de etileno) - ésteres de ácidos grasos y ésteres.

Los iniciadores comunmente usados incluyen peroxidosulfonatos, peróxido de hidrógeno y peróxidos orgánicos parcialmente solubles en agua como el peróxido de t-butilo o el hidroperóxido de cumeno. (16)

Tabla 5.- Proveedores y nombres comerciales del poliacetato de vinilo.

País	Compañía	Nombres Comerciales
Estados Unidos	Air Products	Aircoflex, Vinac <sup>a</sup> , Flexbond, Flexac. Polyco, Lemac <sup>a</sup>
	Borden Chemical Celanese	
	E.I. duPont de Nemours.	Elvace, Elvacet, Elvax <sup>a</sup> , Alathon <sup>a</sup>
	W.R. Grace	Daratak, Darex, Everflex
	Monsanto	Gelva <sup>a</sup>
	National Starch	Resyn <sup>a</sup> , Durolok
	Reichhold	Wallpol
	Chas.S. Tanner	Dur-o-Tac, Dur-o-Set, Dur-o-Bond, Dur-o-Flex
	Union Carbide	Ucar, Comer <sup>a</sup> , Vinylite <sup>a</sup>
	Union Oil Co.	Amscorez
Canadá	U.S.I Chemicals	Ultrathene
	Shawinigan	Gelvatol
Inglaterra	I.C.I. Chemicals	Alkathene <sup>a</sup>
	Monsanto	Montothene <sup>a</sup>
Alemania (Oeste)	Revertex	Emultex
	Vinyl products	Vinnamul
	Farbwerke Hoechst	Mowilith <sup>a</sup>
	Wacker-Chemie	Vinnapas <sup>a</sup>
	Bayer	Levapren <sup>a</sup>
Alemania (Este)	VEK Leuna-Werke	Miravithen <sup>a</sup>
	Kobunshi Chemicals	
Japón	Mitsui Polymer Chem	Evaflex <sup>a</sup>
	Nippon Gosei	
	Kuraray	
	Showa Denko	
	Sumitomo	
Suiza	Lonza	Vipolit
Francia	Rhône-Poulenc	Rhodopas
Italia	Montecatini-Edison	Vinavil

<sup>a</sup>= Incluye Resinas Sólidas.

En lo concerniente a polimerización en emulsión de acetato de vinilo, se pueden establecer los siguientes puntos:

La concentración promedio de radicales por partícula aumenta con el incremento de la concentración del iniciador. La velocidad de polimerización es aproximadamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración del iniciador. (13) La velocidad de polimerización es proporcional a potencia de 0.25 del número de partículas. El número de partículas del polímero permanece constante en el intervalo de 10 a 100% de conversión. El número de partículas de polímero es independiente de la concentración del iniciador. El número de partículas de polímero es proporcional a la potencia de 0.5 de la concentración del emulsificante. El número límite de la viscosidad es independiente de la concentración del iniciador, de la concentración del emulsificante y del número de partículas de polímero. (12)

Una alta concentración del iniciador con presencia simultánea de partículas grandes y chicas puede incrementar dramáticamente la velocidad de coagulación del polímero. (13)

En la polimerización por emulsión del acetato de vinilo la velocidad de terminación es relativamente lenta en comparación a las velocidades de transferencia a monómeros y polímeros. Por lo

tanto la contribución de las reacciones de terminación al desarrollo del peso molecular puede considerarse como imperceptible, aún a velocidades ordinarias de iniciación. (11) El peso molecular y el desarrollo de ramificaciones, se controlan en forma importante por transferencia a polímeros y monómeros y el promedio del peso molecular es función sólo de la temperatura y de la conversión. El número de partículas y la concentración del iniciador no afectan los pesos moleculares. (11)

El crecimiento y la terminación de las cadenas se lleva a cabo principalmente en el interior hidrofílico de las partículas de los polímeros. (9)

2.1.8.- En la polimerización por emulsión industrial, se han distinguido dos casos limitantes: la polimerización por lotes en la cual todos los ingredientes del lote se ponen en el reactor de reacción antes de iniciar la polimerización; y la polimerización continua.

En muchas aplicaciones, por ejemplo, para la operación semicontinua de manufactura de pinturas, para prolongar el período de generación de la partícula, y retrasar la velocidad de crecimiento, se regula la velocidad de adición de reactivos al reactor. Tales operaciones pueden usarse para obtener altas concentraciones de



sólidos y pequeño tamaño de partícula en polimerizaciones altamente exotérmicas. Pequeño tamaño de partículas y alta concentración de polímero, se usan para incrementar la viscosidad de las emulsiones. Muchos productos comerciales vendidos usualmente como polímeros látex son producidos en dos procesos semi-continuos. En el proceso de alimentación se carga en el recipiente de reacción, el agua, el emulsificante, el iniciador y parte del monómero y hasta entonces se inicia la polimerización. El monómero faltante se agrega dentro del recipiente de reacción a una velocidad constante. En la alimentación de la emulsión, parte del lote completo se coloca en el recipiente de reacción, el resto se adiciona generalmente como una emulsión de monómero después de iniciada la polimerización.

(10)

En este artículo (10) se discuten algunas consideraciones cualitativas y cuantitativas acerca del comportamiento característico de la polimerización semi-continua del acetato de vinilo.

## 2.2 POLIMERIZACION EN SUSPENSION

Este proceso utiliza un equipo muy similar al empleado en polimerización por emulsión. Se obtiene una gran número de resinas sólidas de poliacetato de vinilo con la fórmula siguiente: 100

partes de acetato de vinilo, 200 partes de agua y 0.3 partes de peróxido de benzoilo; se calientan en un tanque con condensador a 70.5°C.

Después de 10 minutos se adicionan 0.03 partes de alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado. Al cabo de dos horas se completa la polimerización. El tamaño de las partes oscila entre las mallas 40 y 80 de Tyler. Posteriormente se filtran las perlas, se lavan y se secan. El paso de secado es muy crítico ya que el poliacetato de vinilo puede reblandecerse con la temperatura. El poliacetato de vinilo de peso molecular bajo se seca en un tanque llamado "plastificador". (16)

En el artículo (10) se presenta un ejemplo de una polimerización en suspensión de acetato de vinilo a nivel de laboratorio:

Se utiliza para la polimerización acetato de vinilo (grado de polimerización Hoechst AG), se rectifica en una columna larga y se almacena a baja temperatura.

Se usa como iniciador Diciclohexilperoxidicarbonato (P1652, Peróxid Chemie) y para detener la reacción después de la prueba se emplea 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH). Como agente de dispersión se emplea poliacetato de vinilo parcialmente saponificado

(Mowiol 18-88, Hoechst AG).

Siempre a menos que se especifique de otra forma se utiliza una fracción de volúmen de acetato de vinilo a agua de 0.12 a 0.25, y una concentración de iniciador de 0.5% de peso en relación al monómero.

Para la polimerización se emplea un tanque reactor con agitación y termostato de 1.5 L. (relación altura diámetro de 2.5) con un agitador de aspas de 600rpm. Durante el proceso continuo la alimentación se realiza por medio de un inyector colocado en la parte baja del vaso. La salida y el sitio de toma de muestras se encuentran en la parte posterior del reactor. Este experimento se debe de llevar a cabo en una atmósfera inerte de  $N_2$ . Si no se estipula de otra forma, la temperatura de reacción es de  $61^{\circ}C \pm 0.5^{\circ}C$ . El tiempo medio de residencia oscila entre 10 y 75 minutos para el experimento continuo. Aquí el estado estacionario en relación a la distribución del peso molecular (MWD) se obtiene generalmente después de 6 periodos de residencia media. (8)

### 2.3. POLIMERIZACION EN MASA

La polimerización en masa del acetato de vinilo tiene poca importancia desde el punto de vista industrial. No es atractiva si

se considera la dificultad de remover el calor de polimerización y por consiguiente la dificultad de controlar la reacción de polimerización, como también el desarrollo de ramificaciones a alta relación de monómero-polímero, la cual puede llevar a la insolubilización. Se han desarrollado algunos procesos para controlar una polimerización en masa como por ejemplo el uso de un proceso continuo en torres, o por el uso de agentes de transferencia de cadena para producir poliacetato de vinilo de bajo peso molecular que tenga un punto de fusión relativamente bajo. El polímero fundido puede ser entonces eliminado de los reactores a nivel de altas conversiones. (16)

El mecanismo y la cinética de las polimerizaciones en masa y en solución son similares, generalmente en la literatura se trata sólo el caso de la polimerización en solución. (16)

2.3.1.- La figura 6 muestra un proceso continuo para la polimerización en masa de acetato de vinilo. (16)

## 2.4 POLIMERIZACION EN SOLUCION

El acetato de vinilo se polimeriza en solución principalmente

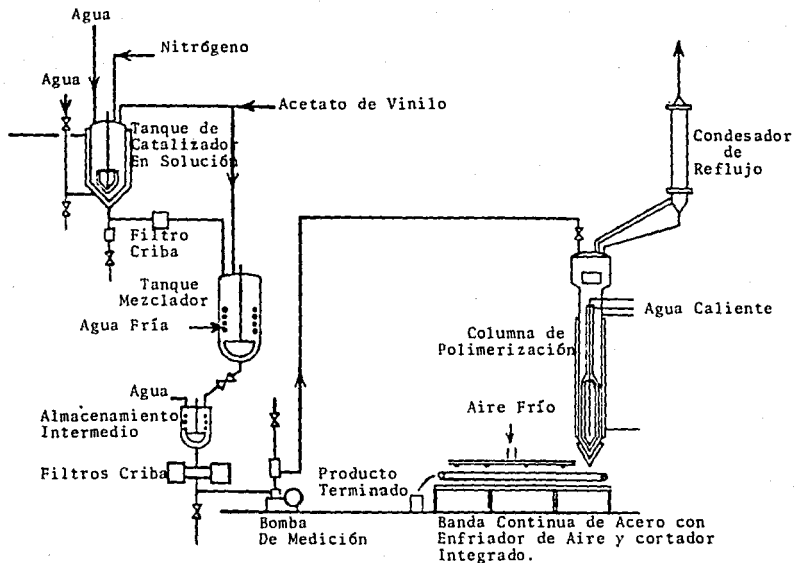


Figura 6 - Proceso continuo para Polimerización en Masa de Acetato de Vinilo

para la producción de alcohol polivinílico. (16)

El mecanismo de polimerización en solución se determina principalmente por el tipo de iniciación utilizada (radiales libres, catiónica, calor, radiación de alta energía, o radiación ultravioleta), así como por el tipo de disolvente empleado. El disolvente puede afectar el peso molecular final y la naturaleza de los grupos finales. El grado de esa influencia depende de la constante de transferencia del disolvente. (16)

El benceno en pequeñas cantidades reduce considerablemente la velocidad de polimerización; el orden de la reacción es un tanto complejo y cambia constantemente a medida que aumenta la concentración del monómero. (16)

La polimerización en solución de metanol, industrialmente tiene importancia debido a que el poliacetato de vinilo obtenido por polimerización en metanol se utiliza en algunos procesos intermedios, por ejemplo, para la preparación de alcohol polivinílico.

2.4.1.- La tabla 6 muestra los tiempos de polimerización y los pesos moleculares de los poliacetatos de vinilo y alcoholes polivinílicos. La concentración de metanol influye sobre el peso molecular del poliacetato de vinilo. Esto nos sugiere que se forman

Tabla 6.- Polimerización de Acetato de vinilo en Metanol.

PROPORCION					
Acetato de Vinilo: Metanol	Peróxido de Benzoino, % sobre Acetato de vinilo	Tiempo de Polimerización hr.	% de Conversión.	$\bar{D}_{pac}$	$\bar{D}_{Pa}$
85:15	0.0504	16	96.2	1,903	1,117
67:33	0.0664	45	96.3	762	712
67:33	0.23	17	96.6	668	622
50:50	0.23	16	97.5	355	470

Donde:  $\bar{D}_{pac}$  es el grado de polimerización del poliacetato de vinilo; y

$\bar{D}_{Pa}$  es el grado de polimerización del alcohol polivinílico que se puede obtener.

pequeñas cantidades de acetaldehído en el sistema de transesterificación de acetato de vinilo con metanol dando acetato de metilo y acetaldehído. (16)

2.4.2.- La figura 7 muestra un proceso continuo para la polimerización en solución del acetato de vinilo. (16)



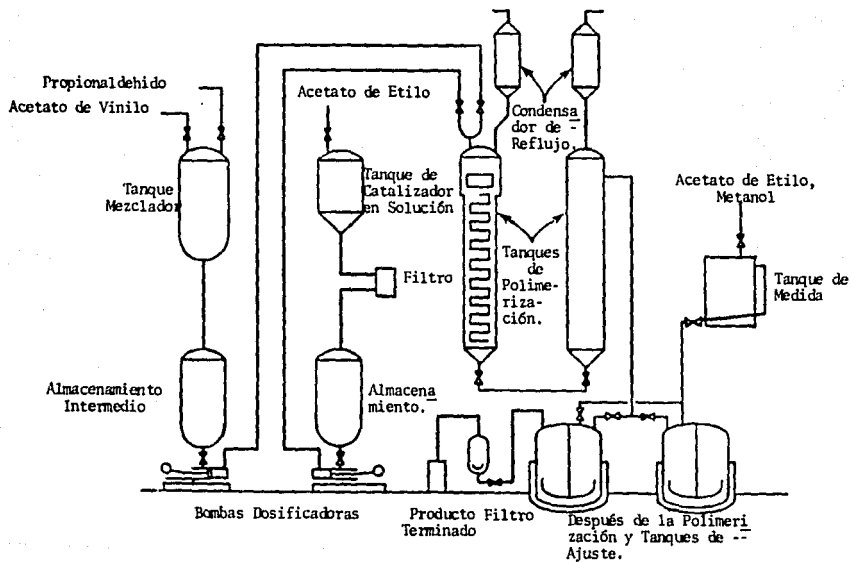


Figura 7.- Proceso continuo para Polimerización en Solución de Acetato de Vinilo.

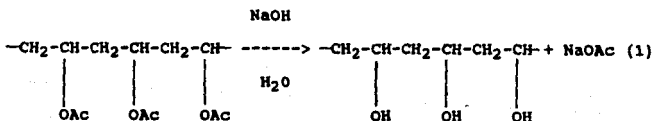
## CAPITULO 3

### PROCESOS COMERCIALES PARA LA OBTENCION DE ALCOHOL POLIVINILICO A PARTIR DE POLIACETATO DE VINILO

#### 3.1 METODOS DE PRODUCCION

Generalmente hay dos métodos importantes para la producción de alcohol polivinílico. El primero es la hidrólisis (ec. 1), en el cual son necesarias una cantidad estequiométrica de base y la presencia de agua; el segundo es por el intercambio éster (ec. 2), en el cual se requiere sólo una cantidad catalítica de base y la presencia de alcohol.

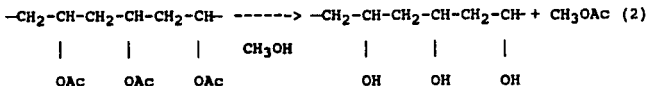
#### Hidrólisis Directa



## Intercambio éster

### Catalítico

NaOH



El último proceso ha sido usado ampliamente a escala industrial, desde su descubrimiento en 1932 por Herrmann, Haehnel y Berg. (1)

El alcohol polivinílico se produce, tanto por proceso continuo como por lotes. El intercambio éster, se realiza, ya sea por catálisis ácida o alcalina en presencia de metanol o etanol. El proceso de intercambio alcalino es más sensible a la presencia de agua, mientras el proceso ácido no.

Durante la reacción de intercambio éster ocurren dos fases: la primera es la conversión de solución de polímero a gel, el cual puede ser suave o firme, dependiendo de la concentración de la solución de poliacetato de vinilo; la segunda fase de cambio, ocurre cuando el gel se contrae y el disolvente se separa. El disolvente, el cual es una mezcla de metanol y acetato de metilo, puede removerse por destilación; en la segunda etapa el gel se filtra y se seca después de que se ha lavado con disolvente.

### 3.2 PROCESO CONTINUO

Un proceso continuo usando una rosca de transporte (1) para la manufactura de alcohol polivinílico se describe a continuación. En tal proceso (1) el metanol, el acetato de vinilo y el iniciador ( $\alpha$ -azobisisobutironitrilo) se alimentan de un recipiente; 1, 2, 3, respectivamente, a un precalentador 4, y de ahí a un vaso de polimerización 5, equipado con condensador de reflujo 7. Después de que el 25% se convierte de monómero a polímero, la mezcla se alimenta a un vaso de polimerización 6, equipado con condensador de reflujo 8, donde la conversión alcanza un 80%. El tiempo total de polimerización es alrededor de 3.5 hrs. La mezcla de metanol, acetato de vinilo y poliacetato de vinilo es entonces alimentada a la cámara mezcladora 9, donde se adiciona más metanol procedente del recipiente 11. Esta solución diluida se pasa a una columna de rectificación 10. Aquí se agrega agua a partir del recipiente 12, para ayudar a la separación del monómero de acetato de vinilo, junto con los vapores de metanol se introduce al fondo de la columna 10, estos vapores provienen de los vaporizadores de metanol 13 y 15. El monómero de acetato de vinilo junto con el metanol se condensan en el condensador 14 y son reciclados a polimerización después de ser analizados. El "Jarabe" de poliacetato de vinilo se extrae de la columna 10, se almacena en el vaso 16, de donde se bombea al vaso de destilación 17, junto con más metanol; el "Jarabe" se

introduce entonces a un vaso mezclador 18, junto con una solución de NaOH del vaso 19. La mezcla enseguida se alimenta al saponificador 20, el cual tiene un tornillo para mezclar y transportarla. Después de la etapa de saponificación, la masa gelatinosa se fragmenta y se muele en el molino 21, y en el granulador 22 respectivamente, y entonces se vacía al vaso 23. El lodo se bombea a un filtro 24 donde el filtro se lava con metanol del recipiente 25. Los sólidos lavados del filtro se concentran en una plancha del tornillo 26 y se granula con el molino 27, se seca en un tambor rotatorio secador 28, y después se almacena para empacarlo en el depósito 30.

Es evidente que realizando cambios en las condiciones de polimerización, tales como la proporción de acetato de vinilo, metanol o el grado de conversión, se obtienen alcoholes polivinílicos de diferentes pesos moleculares. La ventaja de estos procesos es que son reacciones breves y que se obtienen partículas duras de alcohol polivinílico, las cuales son solubles en agua.

En las figuras 8 y 9 se muestran el Sistema de polimerización de acetato de vinilo y la saponificación de poliacetato de vinilo respectivamente.

- |  |   |
|--|---|
| 1. Depósito de metanol                       | 16. Vaso de almacenamiento de jarabe de poliacetato de vinilo |
| 2. Depósito de acetato de vinilo             | 17. Vaso para jarabe de dilución                              |
| 3. Depósito iniciador                        | 18. Vaso mezclador  |
| 4. Precalentador                             | 19. Vaso almacenador de NaOH                                  |
| 5. Caldera 1 de polimerización               | 20. Saponificador   |
| 6. Caldera 2 de polimerización               | 21. Compresor   |
| 7. Condensador de reflujo, caldera 1         | 22. Molador   |
| 8. Condensador de reflujo, caldera 2         | 23. Tanque de lodos   |
| 9. Cámara mezcladora                         | 24. Filtro de vacío   |
| 10. Columna de rectificación                 | 25. Depósito de metanol                                       |
| 11. Depósito de metanol                      | 26. Tornillo de presión                                       |
| 12. Depósito de agua                         | 27. Molador   |
| 13. Vaporizador de metanol                   | 28. Tambor secador rotatorio                                  |
| 14. Condensador de acetato de vinilo-metanol | 29. Condensador de metanol                                    |
| 15. Vaporizador de metanol                   | 30. Almacenador de alcohol polivinílico                       |

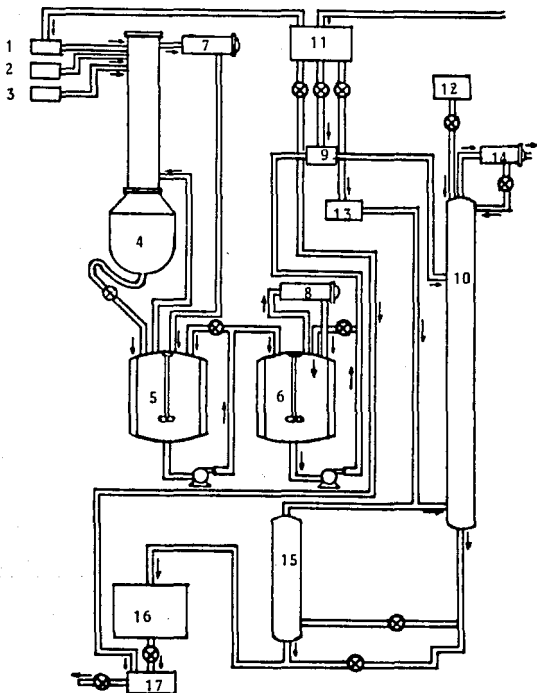


Figura 8 - Sistema de Polimerización de Acetato de Vinilo

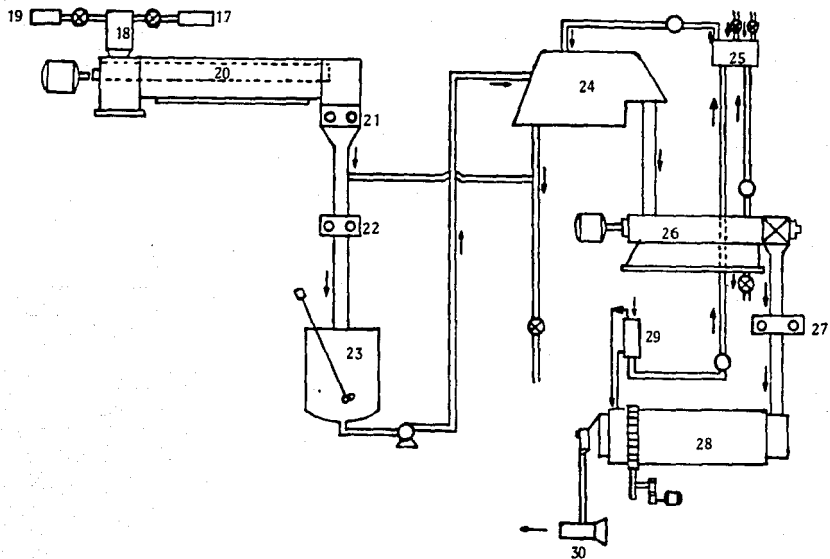


Figura 9.- Sistema de Saponificación de Poliactato de Vinilo



El proceso continuo puede usar también un sistema de cascada.

(1) Tal sistema de intercambio continuo de éster se describe a continuación:

Una solución al 30% de poliacetato de vinilo y metanol, se mezcla con una solución de metilato de sodio y se alimenta a un vaso de reacción con agitación rápida. La mezcla se conserva a temperatura de reflujo y una cierta cantidad de metanol y acetato de metilo se destila de ahí. Esto cambia el equilibrio hacia la formación de alcohol polivinílico. La reacción se completa en el segundo y tercer reactor.

El producto se precipita sin formar gel, lo cual dificulta el proceso. El tamaño de la partícula de alcohol polivinílico en este proceso, tiende a ser muy fina, resultando en un producto final, como polvo fino. Este proceso se ha modificado para obtener partículas grandes, las cuales no forman polvo. (1) El lodo resultante se filtra y se lava; se seca en una forma similar al proceso descrito previamente. (1)

### 3.3 UN PROCESO CONTINUO USANDO UNA BANDA SAPONIFICADORA

Una solución al 30% de poliacetato de vinilo en metanol, se alimenta a una cámara mezcladora, junto con una solución de hidróxido

de sodio ( figura 10). Después de mezclar la solución, se descarga a una banda móvil, donde permanece hasta el inicio de la sinéresis. El producto entonces se neutraliza, se muele, se lava y se seca de la manera usual. El producto tiene una alta densidad de masa y puede ser muy soluble en agua. Por este método se puede obtener alcohol polivinílico de varios grados de hidrólisis. (1)

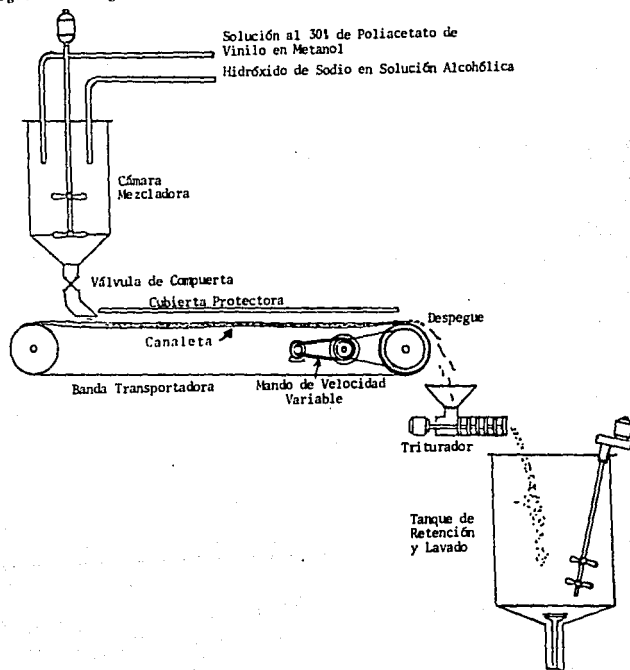
3.3.1 La figura 10 muestra el Diagrama del Proceso "Banda" para la obtención de alcohol polivinílico. (1)

#### 3.4. PROCESO POR LOTES USANDO UN AMASADOR

Este proceso es el más antiguo y todavía está en operación en algunas partes de Europa. El alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado producido por este método, es muy utilizado como coloide protector para polímeros en emulsión de acetato de vinilo, por sus propiedades emulsificantes que son excelentes.

El poliacetato de vinilo, se agrega junto con el metanol en el amasador 1, donde se disuelve. Entonces se adiciona una solución de metilato de sodio en metanol. La cantidad de metilato de sodio, depende del grado de hidrólisis que se desea.

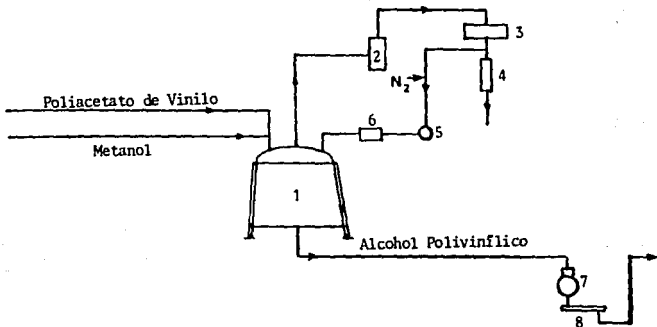
Figura 10.- Diagrama del "Proceso Banda" para la Producción de Alcohol Polivinílico.



La mezcla se amasa a temperatura ambiente durante 4 horas, después de las cuales se destilan el acetato de metilo y el metanol. El alcohol polivinílico se obtiene medianamente seco. (1)

3.4.1 Un diagrama esquemático del proceso con amasador, se muestra en la figura 11. (1)

Figura 11.- Diagrama del Proceso con Amasador para la Producción de Alcohol Polivinílico.



Donde: 1.- Amasador  
2.- Separador de Polvo  
3.- Condensador  
4.- Enfriador

5.- Soplador  
6.- Calentador  
7.- Molino  
8.- Tamiz

### 3.5 ACIDOLISIS.

El alcohol polivinílico, también puede obtenerse por un proceso de acidólisis. Esto puede involucrar, tanto un intercambio, si se trabaja en un sistema anhidro, como una hidrólisis, cuando se utiliza una emulsión de poliacetato de vinilo, como material iniciador. Generalmente se emplea como catalizador  $H_2SO_4$  u otro ácido mineral fuerte. Este proceso se usa industrialmente en forma limitada. (1)

### 3.6 SINTESIS DE ALCOHOL POLIVINILICO ISOTACTICO Y ATACTICO.

El t-butilvinileter igual que el bencilvinileter y el trimetilsilileter, se conocen como monómeros iniciadores, para la síntesis de alcohol polivinílico isotáctico. (4)

El poli-t-butilvinil eter se ha convertido a alcohol polivinílico por dos métodos:

Fuji y colaboradores, convirtieron el poli-t-butilvinil eter a poliacetato de vinilo, por reacción de acetilación directa con anhídrido acético y ácido de Lewis. Posteriormente saponificaron el poliacetato de vinilo resultante a alcohol polivinílico.

Okamura y colaboradores, convirtieron el poli-t-butilvinil eter a alcohol polivinílico, por reacción de ruptura de la unión eter con bromuro de hidrógeno seco, de una manera similar a la que usaron en el caso de polivinilbencil eter. Sin embargo, puesto que las condiciones de la reacción son más drásticas, generalmente se obtiene un alcohol polivinílico más o menos coloreado.

En este artículo (6), los autores presentes, desean reportar un método más conveniente para la preparación de alcohol polivinílico a partir de poli-t-butilvinil eter, usando una solución acuosa de fluoruro de hidrógeno al 46%. Por este método, el procedimiento se puede simplificar y obtener un alcohol polivinílico sin color.

El t-butilvinil eter se polimerizó con  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , como iniciador en tolueno a  $-78^\circ\text{C}$ , bajo una atmósfera de  $\text{N}_2$ .  $[\text{M}]_0 = 20\%$  en vol.,  $[\text{cat}] = 2 \times 10^{-3}$  mol/l).

Estas condiciones de reacción, se conoce que dan un poli-t-butilvinil eter isotáctico. El polímero resultante se purificó por reprecipitación en metanol, de la solución de tolueno. El polímero así obtenido, tiene una viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de 0.356 (dl/gr) en benceno a  $30.4^\circ\text{C}$ .

La reacción de ruptura de polímeros a alcohol polivinílico, se realizó en un tanque de polietileno. Se adicionó 5 ml. de solución acuosa de fluoruro de hidrógeno al 46% a 0.355 g. de poli-t-butilvinil eter. La mezcla de la reacción, se conservó parada a temperatura ambiente y se agitaba ocasionalmente. Después de una hora, la mezcla de reacción se homogeneizó y se mantuvo parada por 2 horas más. La solución, entonces, se sometió a diálisis con membrana de celofán.

El dializado fue congelado en seco para dar 0.123 g. de alcohol polivinílico incoloro.

Los resultados del análisis elemental, revelaron que era el alcohol polivinílico puro, el obtenido por ese método. El espectro infrarrojo, de una película preparada con una solución acuosa de alcohol polivinílico obtenido, demostró que la conversión era completa, coincidiendo con el alcohol polivinílico isotáctico que se había obtenido previamente por otros autores. (6)

El alcohol polivinílico atáctico, se obtuvo en forma similar del poli-t-butilvinil eter atáctico, el cual había sido por sí solo obtenido con  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  en cloruro de metileno a  $-78^\circ\text{C}$   $[\text{M}]_0 = 20\%$  en vol.,  $[\text{cat}] 2 \times 10^{-3}$  mol/l).



Como se puede observar, estos métodos no son aplicables a nivel industrial.

### 3.7 OBTENCION DE FIBRAS.

3.7.1.- Una presentación esquemática, de los pasos de la manufactura de las fibras de PVA, se muestran en la figura 12. (1)

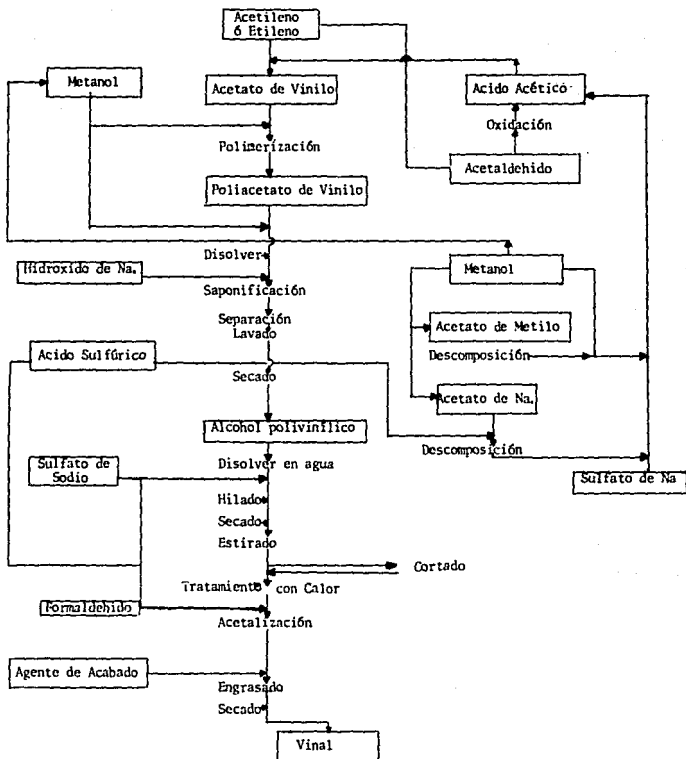


Fig.12.- Diagrama de Flujo para la manufactura de Vinal (Fibras de Alcohol Polivinílico).

### 3.8 OBTENCION DE PELICULAS

La película de alcohol polivinílico, se produce por moldeo o por extrusión. En procesos de moldeo se agrega una solución de alcohol polivinílico al 10 o 20%, conteniendo un plastificante, tal como glicol o glicerol y otros aditivos, a un tambor o cinturón seco. (1) El agua se evapora y la película seca se calienta a 120°C. Si se desea se aplica a la película un polvo antibloqueador, tal como sílica coloidal. El grosor de la película va de 20 a 100 micras. Para extrusión, la película de alcohol polivinílico se debe plastificar con agua, porque el punto de fusión del alcohol polivinílico seco está muy cercano a la temperatura de descomposición.

La Kurashiki Rayon Company, ha desarrollado un diseño especial de extrusor, capaz de manejar comprimidos de alcohol polivinílico.

El proceso de moldeo, se prefiere para películas de alcohol polivinílico solubles en agua fría, mientras que, el proceso de extrusión se utiliza para hacer películas resistentes al agua. (1)

## CAPITULO 4

### MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE POLIACETATO DE VINILO Y ALCOHOL POLIVINILICO

Los métodos utilizados en la caracterización de polímeros, se diferencian de las moléculas ordinarias de la química orgánica, porque no pueden ser destilados y purificados por cristalización y están formados por mezclas de moléculas semejantes, que difieren unas de las otras, en múltiplos del peso molecular de la unidad estructural. Por estas causas resulta más difícil caracterizarlos que a las moléculas sencillas de la química orgánica. En muchos casos llega a ser una tarea de investigación el determinar el peso molecular, densidad, índice de refracción, punto de fusión y otras propiedades.

Una de las determinaciones importantes en un polímero es encontrar su peso molecular; muchas de sus propiedades están estrechamente relacionadas con la magnitud de la molécula, y en la práctica es necesario saber si un caso determinado posee un peso molecular mayor o menor que otro del mismo tipo; los métodos clásicos de la determinación de pesos moleculares, tales como la determinación del descenso crioscópico y el ascenso ebulloscópico, sólo resultan aplicables a polímeros de bajo peso molecular. Se utiliza con éxito

para la determinación del peso molecular de un polímero el método de la presión osmótica, pero requiere bastante tiempo y se emplea como patrón de control de otros métodos. Un procedimiento químico para determinar el peso molecular es la valoración de los grupos terminales; ello requiere conocer el número y la clase de dichos grupos (dos o uno en polímeros lineales); para la aplicación correcta del método es necesario estar tan seguro como sea posible, de que todos los grupos del polímero sean iguales y esto no resulta fácil de averiguar. Si en el crecimiento del polímero se realiza un entrecruzamiento de las cadenas, el método de los grupos terminales resulta inútil. En moléculas tales como los poliésteres se puede valorar el grupo terminal  $\text{-COOH}$ , pero disminuye su sensibilidad a medida que aumenta el peso molecular del polímero, por lo que se utiliza con éxito entre pesos moleculares comprendidos entre 15,000 y 25,000, que son valores normales para este tipo de polímeros de condensación.

En estos últimos años se han desarrollado nuevos métodos para la determinación del peso molecular por medida de dispersión de la luz, equilibrio de sedimentación, combinados con la difusión; todos ellos son absolutos y por lo tanto de gran valor, pero a menudo resultan defectuosos por requerir personas expertas para su utilización adecuada, y es imprescindible aplicarlos a disoluciones de polímeros muy diluidas.

En la práctica, se utilizan las determinaciones de la viscosidad como uno de los medios más importantes en la caracterización de un polímero. La solubilidad es una propiedad importante de muchos polímeros y debe determinarse para obtener la viscosidad intrínseca. El punto de fusión puede determinarse en polímeros cristalinos y resulta frecuentemente una propiedad característica muy definida; en polímeros que son altamente cristalinos, se determina con frecuencia el punto de reblandecimiento y tiene algún valor en su caracterización. Para polímeros amorfos, la temperatura de transición vítrea es una constante valiosa y representa la temperatura en la que un polímero duro y frágil llega a ser viscoso y elastómero. Son aptos para poseer altas  $T_g$ , aquellos polímeros que experimentan interacciones fuertes del tipo de van der Waals.

Los diagramas (De Laue) de rayos X son muy importantes para la caracterización de un polímero, y un experto puede determinar el grado de cristalinidad y orientación a partir de ellos. Los espectros de absorción en el infrarrojo se aplican también en la caracterización de polímeros, ya que muchos rasgos estructurales pueden conocerse por esta técnica; la densidad es otra de las propiedades importantes de los polímeros, y un valor elevado en esta magnitud significa en unas series determinadas de polímeros mayor regularidad y linealidad. (17)

#### 4.1 POLIACETATO DE VINILO

4.1.1 Absorción al infrarrojo.- La figura 13 muestra el espectro infrarrojo del poliacetato de vinilo. Se puede ver que la banda del carbonilo cambia en la polimerización de  $1760\text{ cm}^{-1}$  para el monómero, a  $1740\text{ cm}^{-1}$  para el polímero. La banda a  $606\text{ cm}^{-1}$  es muy característica del poliacetato de vinilo. La tabla 7 muestra los valores asignados para el poliacetato de vinilo en las regiones de sobreposición y combinación. (1)

La técnica de reflectancia total atenuada se ha aplicado tanto a cubiertas de papel (1) pigmentadas como a poliacetato de vinilo en emulsión. (1) La temperatura de transición vítrea del poliacetato de vinilo se ha determinado por espectroscopia infrarroja. (1) Finalmente el espectro infrarrojo del poliacetato de vinilo muestra cambios de tacticidad.

La banda a  $1125\text{ cm}^{-1}$  es característica para poliacetato de vinilo atáctico. Esta se hace más débil con la estructura sindiotáctica y aparece una nueva banda a  $1090\text{ cm}^{-1}$ . Aparentemente estas dos bandas están asociadas a las estructuras sindiotácticas e isotácticas del polímero respectivamente. (1)

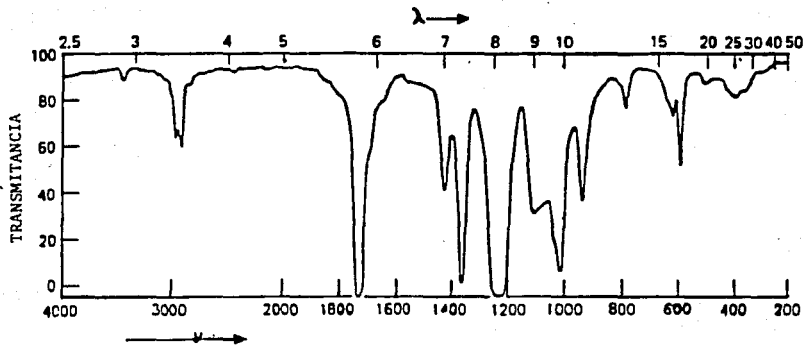


Figura 13.- Espectro Infrarrojo del Poliactato de Vinilo.

2000 1000 500  
1000 500 200  
1000 500 200



Tabla 7.- Valores asignados en el espectro Infrarrojo, para poliacetato de vinilo en las regiones de Sobreposición y Combinación.

Grupo	Longitud de Onda experimental, $\mu$ m
-CH <sub>3</sub>	1.19
-CH <sub>3</sub>	1.68
-CH <sub>2</sub> -	1.75
C=O	1.91
C=O+OH	2.12
-CH <sub>3</sub>	2.25
-CH <sub>2</sub> -	2.33
-CH <sub>2</sub> -	2.49
OH Libre	2.75
OH Enlazado	2.83
C=O	2.90
Vinil, -CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> & CH	3.10, 3.32

4.1.2 Absorción al ultravioleta.- El espectro ultravioleta de poliacetato de vinilo depende en gran parte del tipo y la cantidad de iniciador de polimerización que se use. La figura 14 muestra el espectro ultravioleta de algunas muestras de poliacetato de vinilo.

(1) Se puede ver que el poliacetato de vinilo iniciado con t-butil peróxido tiene una mayor absorción en el ultravioleta que el poliacetato de vinilo iniciado con azo-bis-iso-butironitrilo.

4.1.3 La tabla 8 enlista los valores asignados en los espectros Raman e Infrarrojo.

4.1.4 Resonancia Magnética Nuclear.- La figura 15 muestra el espectro de la resonancia magnética nuclear del poliacetato de vinilo. (1) Se ha demostrado que los tres picos de la señal del protón acetoxi (7.98, 8.00 y 8.02 ppm) deberían asignarse a las triadas isotácticas, heterotácticas y sindiotácticas con campo de fuerza creciente. (1) Se piensa que tampoco la resonancia de los protones  $\alpha$  (5.08 ppm) es congruente a la configuración estereoquímica y al esqueleto de la cadena mientras que los protones  $\beta$  (8.18 ppm) son congruentes con las configuraciones de las unidades adyacentes.

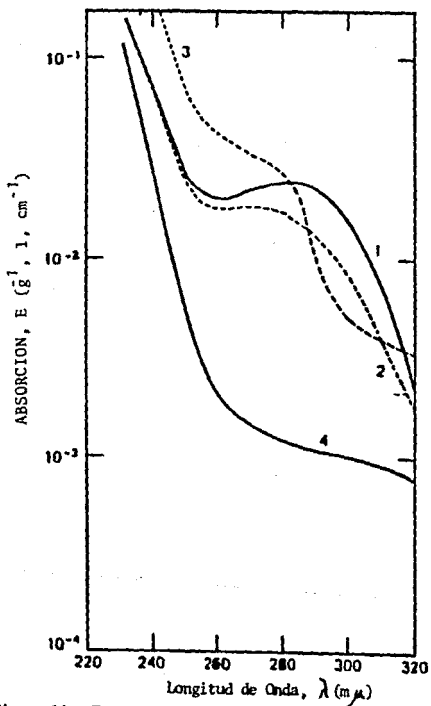


Figura.14.- Espectro ultravioleta del Poliacetato de Vinilo en Solución con Metanol.

Figura 14.- Condiciones de Polimerización del Acetato de Vinilo para determinar el Espectro Ultravioleta del Poli-acetato de Vinilo.

Número	Temperatura de Polimerización °C	Relación (Peso) Acetato de Vinilo:		Iniciador, <sup>a</sup> 10 <sup>-2</sup> mol/litro	Conversión, %	DP
		Metanol				
1	0	80:20		tSP 2.85	99.4	2 165
2	30	80:20		tSP 1.84	97.3	1 682
3	60	100:00		BPO 1.86	77.4	2 300
4	60	75:25		AEN 0.16	75.0	2 200

a: BPO, Peróxido de Benzoylo  
tSP, Peróxido de terbutilo  
AEN, Azobisisobutironitrilo

Tabla 8.- Valores Asignados de los Espectros Ramán e Infrarrojo para el Poliacetato de Vinilo.

Espectro RAMAN		Espectro INFRARROJO		Asignado a:
Longitud de Onda		Longitud de Onda		
cm <sup>-1</sup>	Intensidad	cm <sup>-1</sup>	Intensidad	
		3,450	débil	2 X C=O (3500)
		3,125	muy débil	
3,091	muy débil	3,088	muy débil	(CH) Alargamiento
		3,060	débil	
3,022	débil	3,025	débil	(CH) Alargamiento
		3,010	media	CH Alargamiento
				3
2,988	débil	2,962	moderada	CH Alargamiento
				3
2,970	fuerte	2,950	fuerte	CH Alargamiento
				2
2,959	fuerte	2,932	fuerte	CH Alargamiento
				3
2,950	fuerte	2,923	fuerte	CH Alargamiento
				2
2,913	fuerte			
2,870	moderada	2,865	fuerte	CH Alargamiento
2,847	moderada	2,850	fuerte	2 x 1445 (2890)
				C
1,758	fuerte	1,740	fuerte	C-O Alargamiento
				3
1,439	moderada	1,475	débil	
		1,445	moderada	CH Tijereteante
				2
1,379	moderada	1,380	fuerte	CH Vibración
				3
1,256	fuerte	1,250	fuerte	CO-O Alargamiento
1,227	fuerte			CH Vibración
				2
1,174	fuerte			CH Vibración
				2
1,156	débil	1,125	fuerte	C-O-C + C-C-C
				Alargamiento
1,069	fuerte	1,068	fuerte	CO Alargamiento
1,024	débil	1,025	fuerte	C-C-C Alargamiento
942	fuerte	950	fuerte	C-CH Oscilación
				3
909	fuerte	900	muy muy débil	C-C Alargamiento
799	moderada	797	moderada	C-CH Alargamiento
				3
659	débil	650	moderada	
632	fuerte	633	moderada	O-C-O Flexión
606	moderada	606	fuerte	CH- CO Flexión
				3 2
				fuera de plano
		515	media	
462	débil			COO Vibración
403	débil	400	media	COO Vibración
368	débil			

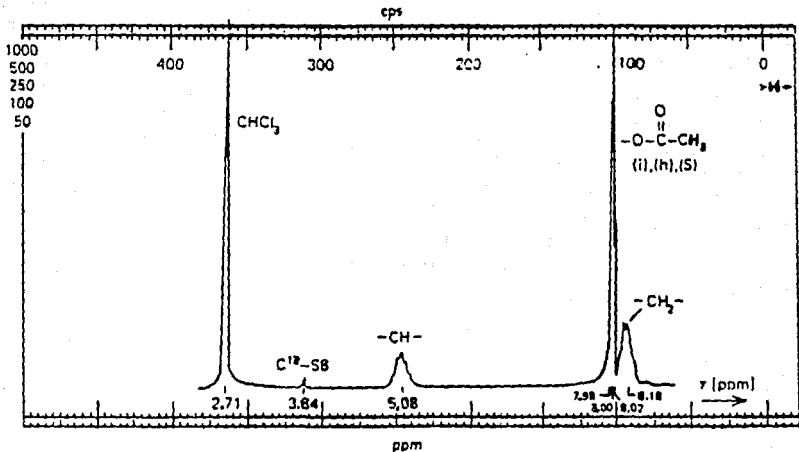


Figura 15.-Espectro de la Resonancia Magnética Nuclear del Poliactato de Vinilo en Solución con Cloroformo.

## 4.2 ALCOHOL POLIVINILICO

4.2.1 Especificaciones.- Los 3 tipos importantes de alcohol polivinílico comercialmente disponibles, son distinguibles por el % en mol residual de grupos acetato en la resina, por ejemplo, el alcohol polivinílico completamente hidrolizado, contiene de 1-2% moles de acetato, el intermedio hidrolizado de 3-7% moles de acetato, y el parcialmente hidrolizado de 10-15% moles de acetato. Se producen alcoholes polivinílicos con otros grados de hidrólisis, pero colectivamente comparten un mercado más pequeño que cualquiera de los tres principales grados, el completo, el intermedio y el parcial. Cuando se está describiendo al alcohol polivinílico y no se hace referencia al grado de hidrólisis, se sobreentiende que se habla del completamente hidrolizado.

El alcohol polivinílico, se produce en 4 rangos generales de peso molecular, como se muestra en la tabla 9. Se producen otras resinas de diversos pesos moleculares, pero ellas sólo tienen un mínimo mercado.

En la práctica, la industria expresa el peso molecular de un grado particular, en términos de la viscosidad de la solución acuosa

Tabla 9.- Peso Molecular de los principales grados comerciales de alcohol polivinílico <sup>a</sup>.

Grado de Viscosidad	Peso Molecular Nominal	Viscosidad de una Soln. al 4%, mPa.s=(cP) <sup>b</sup>
Bajo	25,000	5-7
Intermedio	40,000	13-16
Medio	60,000	28-32
Alto	100,000	55-65

a Cortesía de Air Products and Chemicals, Inc.

b Medida a 20°C con un viscosímetro Brookfield.



al 4%. No hay límite para la viscosidad, que puede generarse por la mezcla de los materiales de diferentes pesos moleculares disponibles en el mercado.

Los productos de diferentes grados de hidrólisis, pueden también mezclarse para desarrollar una formulación particular que sea intermedia entre los grados de aquellos. Los productos mezclados tienen una amplia distribución en peso molecular y grado de hidrólisis, el cual puede ser indeseable en algunos casos (materiales de solubilidad intermedia).

4.2.2 Estructura.- El alcohol polivinílico es un poli 1,3-glicol, la estructura se muestra en la figura 16. El alcohol polivinílico, por oxidación e hidrólisis, da ácido acético y acetona. (1)

La oxidación del alcohol polivinílico con ácido perclórico da una medida del número de grupos 1,2 glicol. (1) La cantidad de unidades de 1,2 glicol derivada de la polimerización cabeza-cabeza es generalmente menor de 1-2% y depende de la temperatura de polimerización de acetato de vinilo, pero no del método de polimerización, ni de la catálisis empleada. (1) El número de estructuras 1,2 glicol afecta algunas propiedades del alcohol

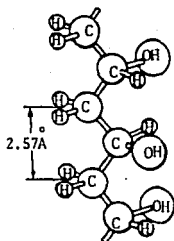


Figura 16.- Estructura del Alcohol Polivinílico mostrando arreglo Sindiotáctico de tres Grupos Hidroxilo Consecutivos.

polivinílico, tal como la hidratación de la película en agua. Bajas temperaturas de polimerización del acetato de vinilo original dan un alcohol polivinílico con bajo grado de hidratación. (1)

La estereoesctructura del alcohol polivinílico se ha estudiado extensivamente. Generalmente se acepta que el alcohol polivinílico normal es atáctico. (1) Como previamente se ha mencionado, la extensión de hidratación de la película de alcohol polivinílico en agua depende de su contenido de 1,2- glicol.

La estructura cristalina del alcohol polivinílico está representada por la figura 17. (1)

4.2.3 Absorción al ultravioleta.- Los alcoholes polivinílicos comerciales se absorben fuertemente en la región de 200-400m $\mu$  del espectro ultravioleta. Un alcohol polivinílico de bajo peso molecular tiene una absorción mayor que los de alto peso molecular. (1) La absorción se debe a los grupos carbonilos en el polímero. Al acetaldehído y el oxígeno, los cuales están frecuentemente presentes durante la polimerización son responsables de la presencia de grupos carbonilos. La figura 18 muestra el espectro ultravioleta del alcohol polivinílico derivado del poliacetato de vinilo polimerizado en

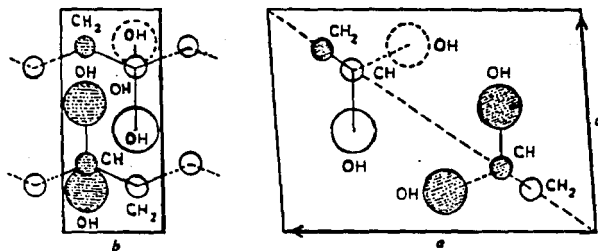
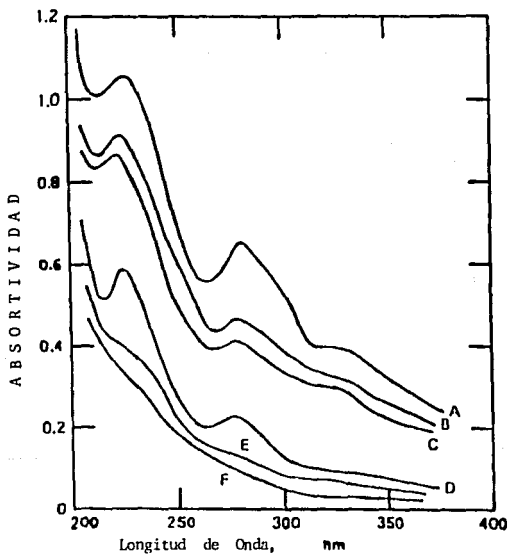


Figura 17.- Modelo de Estructura Cristalina del Alcohol Polivinílico

Figura 18.- Espectro de Absorción-Ultravioleta del Alcohol Polivinílico derivado del Poliactato de Vinilo Polimerizado en presencia de Aldehído.



Contenido de Aldehído:

Curva A: 0.48%  
 Curva B: 0.19%  
 Curva C: 0.097%

Curva D: 0.02%  
 Curva E: 0.003%  
 Curva F: 0.001%

presencia de acetaldehído. (1)

4.2.4 Absorción al infrarrojo.- Las figuras 19 y 20 muestran el espectro infrarrojo del alcohol polivinílico completamente hidrolizado, y del parcialmente hidrolizado. Se puede observar que la banda del carbonilo en  $1739\text{ cm}^{-1}$ , la cual está asociada con grupos acetilos, casi desaparece en el caso del alcohol polivinílico completamente hidrolizado, pero es muy clara en el caso del parcialmente hidrolizado.

La tabla 10 enlista las bandas de absorción del alcohol polivinílico completamente hidrolizado. (1) La intensidad de la banda de  $1144\text{ cm}^{-1}$  se ha asociado con el grado de cristalinidad del alcohol polivinílico. (1) Las bandas de  $916$  y  $850\text{ cm}^{-1}$  son características de secuencias sindiotácticas e isotácticas respectivamente. (1)

4.2.5 Resonancia Magnética Nuclear.- Un espectro de Resonancia Magnética Nuclear del alcohol polivinílico se muestra en la figura 21. El espectro se ha obtenido en fenol. (1) El espectro de resonancia magnética nuclear de los protones de metileno del alcohol polivinílico es sensible a la tacticidad del polímero. (1) Sin

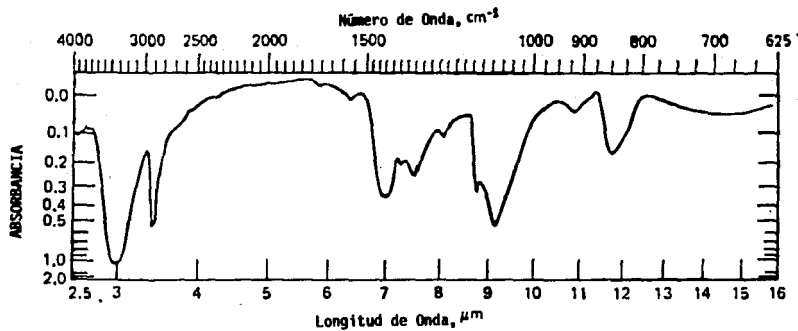


Figura 19.- Espectro de Absorción-Infrarroja del Alcohol Polivinílico totalmente Hidrolizado.

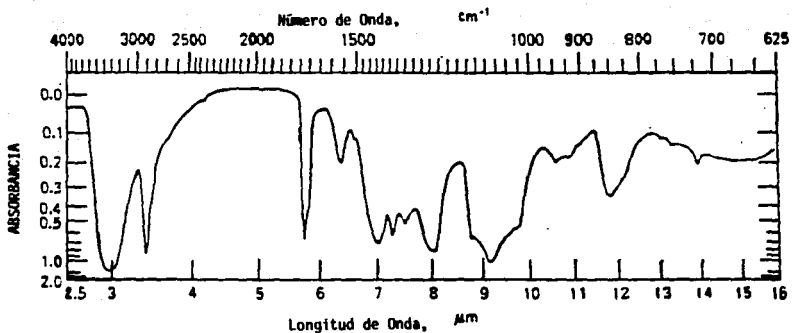


Figura 20.- Espectro de Absorción-Infrarroja del Alcohol Polivinílico parcialmente Hidrolizado.



Tabla 10.- Bandas asignadas para el espectro infrarrojo del alcohol polivinílico.

Frecuencia, $\text{cm}^{-1}$	Intensidad	Asignado a
3 340	Muy fuerte	O-H alargamiento
2 942	Fuerte	C-H alargamiento
2 910	Fuerte	C-H alargamiento
2 840	Intensa	C-H alargamiento
1 446	Fuerte	O-H y C-H flexión
1 430	Fuerte	$\text{CH}_2$ flexión
1 376	Débil	$\text{CH}_2$ vibración
1 326	Media	C-H y O-H flexión
1 320	Débil	C-H flexión
1 235	Débil	C-H vibración
1 215	Muy débil	
1 144	Media	C-C y C-O alargamiento
1 096	Fuerte	C-O alargamiento y O-H Flexión.
1 087	Intensa	
1 040	Intensa	
916	Media	Esqueleto
890	Muy débil	
850	Media	Esqueleto
825	Intensa	$\text{CH}_2$ oscilación
640	Media, muy ancha	O-H rotación
610	Media	
480	Media	
410	Media	

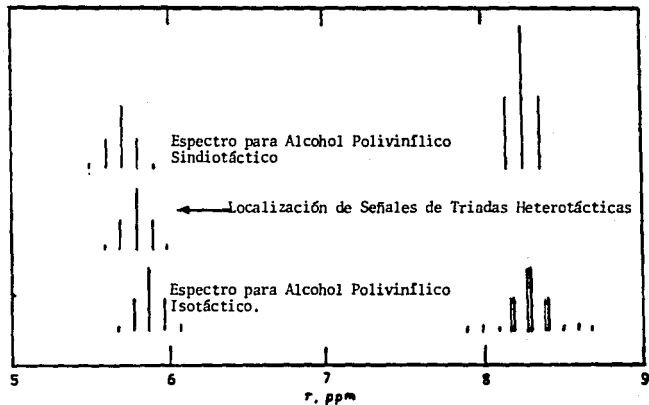


Figura 21.- Composición del Protón del Alcohol Polivinílico en el Espectro de Resonancia Magnética.

embargo, se han superado algunas de las dificultades experimentales para medir espectros de Resonancia Magnética Nuclear del alcohol polivinílico con mejor resolución. (1)

## CAPITULO 5

### APLICACIONES Y USOS DEL ALCOHOL POLIVINILICO

Las principales aplicaciones del alcohol polivinílico son: como encolante de Urdimbre (Pie) en la industria textil, dispersante en sistemas de polimerización en suspensión, componente en adhesivos acuosos, producción de polivinil Acetales, (ejemplo: polivinil butiral, para vidrios de seguridad) y en menor proporción, como fijador para pigmentos fluorescentes y tintes en tubos de televisión y en otras aplicaciones ópticas como lentes polarizantes. (1)

Ultimamente (1989) se han encontrado otras aplicaciones del alcohol polivinílico, como gel transparente para lentes de contacto (21), y para papeles especiales. (20)

En Japón, donde se produce la mayor parte del alcohol polivinílico, se usa como material crudo para fibras sintéticas, películas, adhesivos, polimerización y cubiertas de papel. (1)

En 1988 se usaron en Estados Unidos de América, 180 millones de libras aproximadamente de PVA de la siguiente manera: 38% como

encolante de urdimbre en la industria textil, 35% en adhesivos y emulsiones, 11% en cubiertas y cola para papel y 16% en otros, incluyendo polivinil butiral. (19)

#### 5.1 APLICACIONES TEXTILES

La mayor parte del alcohol polivinílico, vendido en la industria textil, se utiliza como encolante de urdimbre (Pie). (1)

Contribuye a la eficiencia de un buen plisado con bajas cantidades adicionadas, comparado con el almidón; la demanda de oxígeno biológico del alcohol polivinílico es muy baja, lo cual es importante donde existe problema de polución.

El alcohol polivinílico, se usa también como una resina de acabado, para impartir dureza a la tela. Frecuentemente se insolubiliza con resinas de urea-formaldehído u otros compuestos, ejemplo N-metilos. (1)

Las excelentes propiedades adhesivas de las soluciones de alcohol polivinílico, se aprovechan en operaciones de estampado, donde se utiliza como adhesivo temporal que sostiene al tejido en el lugar necesario para su estampado. (1)

Existen aplicaciones especiales para el alcohol polivinílico en la industria textil, tales como fijadores en telas no tejidas, preparación de pantallas en estampados y como aditivo detergente, para prevenir la depositación de manchas. (1)

## 5.2 CUBIERTAS DE PAPEL.

El alcohol polivinílico se ha propuesto como un fijador de pigmento en cubiertas de arcilla, para sustituir a otros fijadores solubles en agua, tales como almidón, caseína o proteínas de soya. (1)

A pesar de la competencia económica con caseína, el alcohol polivinílico como fijador de pigmento se ha relegado por su falta de resistencia al agua. Se han propuesto varios agentes insolubilizantes y algunos de ellos funcionan bajo condiciones especiales, sin embargo, ninguno se ha encontrado que sea completo, bajo las variables condiciones de la industria de cubiertas de papel. (1)

El alcohol polivinílico completamente hidrolizado de viscosidad media, es el más susceptible de ser usado como fijador de pigmento. (1)

La resistencia para ser despegado de un papel durante el proceso de estampado y la resistencia al agua aumentan cuando aumenta el peso molecular del alcohol polivinílico. Las propiedades reológicas del alcohol polivinílico contenido en las cubiertas de colores, generalmente no presentan problemas en cubiertas de alta velocidad.

La alta adhesividad y la mayor fuerza cohesiva de las cubiertas de alcohol polivinílico, se deben probablemente a la presencia de algunos grupos hidroxilos. El alcohol polivinílico con la arcilla, forma complejos estables. (1)

A causa de la baja proporción de fijador-pigmento, las cubiertas de PVA tienen mayor brillantez, opacidad, y escarchado que las cubiertas de otros fijadores.

El alcohol polivinílico también se usa como fijador para planchar una superficie con o sin adición de borax (1). Imparte un alto grado de resistencia al aceite, a la grasa, a las tintas firmes y resistencia a las cubiertas ligeras.

Las fibras del alcohol polivinílico, se han adicionado a la pulpa, para mejorar las propiedades internas del papel. (1)

### 5.3 ADHESIVOS.

Las soluciones de alcohol polivinílico en agua, son excelentes adhesivos para pegar papel con papel y madera con madera. El alcohol polivinílico ha reemplazado al almidón y a las dextrinas, en la manufactura de marcas engomadas y sobres. Para mejorar sus propiedades adhesivas, se combina frecuentemente con otros materiales; por ejemplo el pegamento húmedo se mejora considerablemente boratando el alcohol polivinílico.(1) Otros polímeros, tales como el almidón, la carboximetilcelulosa y la arcilla, se pueden adicionar al alcohol polivinílico para aumentar su resistencia al agua en la unión final. (1)

El alcohol polivinílico, junto con el poliacetato de vinilo, constituyen la llamada "cola blanca", usualmente usada para pegar madera-madera, en la industria mueblera y como goma para todo uso en los quehaceres domésticos. (1)

### 5.4 CUBIERTAS.

El alcohol polivinílico, se ha propuesto para cubiertas de toda clase de sustratos. Pero su uso se dificulta principalmente por que es muy sensible al agua y su costo es elevado. Por otro lado, algunas coberturas especiales basadas en alcohol polivinílico, se utilizan



por ejemplo cuando se necesitan proteger de un disolvente.

#### 5.5 USO COMO PRODUCTO DE CONSTRUCCION.

El alcohol polivinílico se utiliza ampliamente para cubiertas y acabados de cemento. Para este uso el que tiene más aplicación es el grado parcialmente hidrolizado, porque tiene una adición superior al material de cemento. La adición de 1-5% en peso de alcohol polivinílico a una mezcla de cemento, aumenta grandemente su fuerza, mejora la retención de agua y promueve el acoplamiento o unión a una variedad de sustratos. Para algunas mezclas secas de productos, es importante que el producto tenga una solubilidad rápida en agua fría, la cual puede lograrse con alcohol polivinílico finamente molido. Los grados parcialmente hidrolizados, son comercialmente disponibles como partículas estandar y como partículas finas. (2)

La adición de alcohol polivinílico a una pared seca de unión de cementos, es la aplicación más común en productos de construcción.

También se usa en acabados de tirol, capas de acabado de azulejo con mortero, pintura de cemento y cubiertas de azotea, así como cemento para reparar techos. (2)

## 5.6 USO EN SISTEMAS SENSITIVOS A LA LUZ.

El alcohol polivinílico se sensibiliza fácilmente a la luz, añadiéndole dicromatos. (1) Se hace uso de esta propiedad en forma extensiva para sensibilizar placas litográficas, pantallas de seda y pantallas rotatorias para estampado y fotorresistencia. (1)

## 5.7 USO COMO ESTABILIZADOR DE COLOIDES.

Las soluciones de alcohol polivinílico, son activadores de superficie, y por lo tanto pueden estabilizar varias clases de hidrosoles. (1) La tensión superficial de las soluciones de alcohol polivinílico, es dependiente del grado de hidrólisis y del peso molecular. (1)

Generalmente los alcoholes polivinílicos por tener un grado de hidrólisis de 87 y 80%; se utilizan como agentes activadores de superficie. El principal uso del alcohol polivinílico como estabilizador de coloides, es en las dispersiones de polímeros. (1) Una gran cantidad de emulsiones de poliacetato de vinilo comercial, se estabilizan solamente con alcohol polivinílico. Normalmente se usa alrededor de un 5% en peso con respecto al polímero. (1)

Frecuentemente son estabilizados por el PVA, polímeros de suspensión, (1) así como también dispersiones de negro de humo, (1) e hidrosoles de metales como oro, plata, (1) paladio o platino. (1)

#### 5.8 OTROS USOS

El alcohol polivinílico se utiliza como ingrediente en aerosoles con insecticidas o fungicidas para plantas. Permite que el agente se adhiera mejor a la planta y resista varias lluvias. El alcohol polivinílico se usa también como fijador de pigmentos fosforescentes, en manufactura de tubos de películas de televisión. (1) Otras aplicaciones que se han propuesto para el alcohol polivinílico son: para el templado de acero duro, (1) cubierta contra niebla para lentes de máscara de gases, (1) membranas semipermeables, (1 y 3) (por ejemplo para desalar agua por ósmosis inversa); separador de baterías, (1) transportador para metales catalizadores en reacciones de hidrogenación; (1) para mejorar la intensidad del verde de las cerámicas; (1) manufactura de lentes polarizados para anteojos de sol; aplicación de películas fotográficas y nucleares; (1) moldeado y productos de extrusión; (1) removedor de manchas; aditivos para emulsiones fotográficas; (1) y componente plástico en placas de pintura. (1)

El alcohol polivinílico, puede ser útil como protector o cubierta temporal de metales, plásticos y cerámicas. Como cubierta reduce el daño de agentes químicos o mecánicos durante la manufactura, el transporte y el almacenamiento. La película protectora puede removerse directamente o lavándola con agua. (2)

La emulsificación, engrosamiento y formación de películas, son propiedades del alcohol polivinílico, con aplicaciones en cosméticos. Los grados parcialmente hidrolizados, son los que generalmente se usan, por su solubilidad superior en agua y su fácil remoción. El alcohol polivinílico se utiliza también como un inductor de viscosidad, en soluciones acuosas o disoluciones. (2)

El alcohol polivinílico se usa como transportador para abrillantadores ópticos en papel esmaltado de Alta-Calidad y para fluoroquímicos en calidades resistentes a la grasa. Sus propiedades únicas, lo hacen útil en muchos papeles especiales y en cartones de varias calidades, colocación de forros de cubierta-silicón, tablas grado-alimento y papel carbón. (20)

El gel transparente de alcohol polivinílico posee una fuerza de tensión de  $40 \text{ Kg/cm}^2$  con 500% de elongación, una deshidratación del gel del PVA menor que algunos hidrogeles usados en lentes de contacto convencionales blandos. Como gel transparente de alcohol

polivinílico posee algunas excelentes propiedades para los lentes de contacto, este gel es un material prometedor para lentes de contacto blandos. (21)

El alcohol polivinílico puede usarse también en la elaboración de membranas asimétricas resistentes químicamente para la separación de fenoles y disolventes orgánicos de soluciones acuosas. (22)

#### 5.9 FIBRAS.

En 1930, un material fibroso soluble en agua, hecho de alcohol polivinílico, fue descrito por Hermann, Baum y Haehnel. (1) Esta fibra fue posteriormente producida en Alemania por Wacker-Chemie y se vendió bajo el nombre de Syntofill para aplicación quirúrgica. (1)

En 1939, las fibras de alcohol polivinílico estables en agua caliente y por lo tanto útiles en la industria textil, se desarrollaron por Sakurada, Lee y Kawabami, en la Universidad de Kyoto, Japón. Casi al mismo tiempo Yasawa y Meguto en Kanegafuchi Spinning Company lograron lo mismo por acetilación de la fibra de alcohol polivinílico. (1)

En 1950, la Kurashiki Rayon Company, inició la primera producción industrial de fibras de alcohol polivinílico. En 1970, se producían alrededor de 200 ton/día de fibras de PVA en Japón. Existe interés en las fibras de alcohol polivinílico en China, URSS y otros países.

(1) La fibra se llama Kuralón o Vinilón en Japón, Vinal en USA, y Vinol en URSS.

Unos cuantos millones de libras de fibras de alcohol polivinílico tienen importancia en USA, para aplicaciones especiales. La fibra del alcohol polivinílico, es la más hidrofílica de las fibras sintéticas, asemejándose al algodón en ese aspecto. Las fibras de alcohol polivinílico, solubles en agua se usan como fijadores en papel y cintas. (1)

5.9.1 Propiedades de las fibras de alcohol polivinílico.- Las propiedades de las fibras de PVA, dependen de varios factores, tales propiedades se usan para acetalización y acondicionamiento de telares.

Las propiedades mecánicas de las fibras se enlistan en la tabla 11. La tenacidad de la fibra de PVA es muy alta, y comparable a la del nylon. (1)

Tabla 11.- Propiedades mecánicas de las fibras de Alcohol Polivinílico.

	GRAPA Y CUERDA		FILAMENTO	
	Tenacidad Regular	Tenacidad Alta	Tenacidad Regular	Tenacidad Alta
Tenacidad máxima, g/den				
Normal	3.8-6.2	6.8-8.0	3.0-4.0	6.0-8.5
Húmeda	3.2-5.0	5.3-6.4	2.1-3.2	5.0-7.6
Lazo normal	3.0-5.2	5.3-5.6	4.5-6.0	7.0-13.0
Rudo Normal	2.4-4.0	4.7-5.1	2.2-3.0	2.7-4.6
Relación de tenacidad normal a húmeda, %	72-85	78-85	70-80	75-90
Elongación a la Ruptura, %				
Normal	15-26	13-16	17-22	9-22
Húmeda	16-27	14-17	17-25	10-26
Elasticidad, % (3% de elongación).	70-85	72-85	70-90	70-90
Módulo inicial				
g/den	25-70	70-105	60-90	70-180
Kg/mm <sup>2</sup>	300-800	800-1200	700-950	800-2000
Gravedad específica		1.26-1.30		
Recuperación comercial, %		5.0		
Absorción de agua, %				
a 20 C, 65% HR.	.....	4.5-5.0.....	3.5-4.5	3.0-5.0
a 20 C, 20% HR.	.....	.....	1.2-1.8	.....
a 20 C, 95% HR.	.....	.....	.....	10.0-12.0

La resistencia a la abrasión de las fibras de PVA es excelente. La recuperación de la humedad es similar a la del algodón, pero disminuye por ajustes del calor y por acetalización. Las fibras de PVA tienen una buena estabilidad dimensional, excelente estabilidad a la luz y putrefacción y resistencia o durabilidad contra sales o agua del mar.

La irradiación con rayos  $\gamma$  o luz ultravioleta parece dañar menos a las fibras de PVA que a otras fibras. (1) Las fibras de PVA tienen la resistencia eléctrica ligeramente mayor que las fibras de celulosa. Existe una relación lineal entre la resistencia de masa específica  $R_s$  y la humedad de la fibra.

La resistencia química de las fibras PVA es buena. Las fibras se hinchan en m-cresol o en fenol y se disuelven en ácido fórmico al 80%. También se disuelven en hidrato de cloral. El punto de reblandecimiento de la fibra de PVA húmeda es alrededor de 120°C.

(1)



5.9.2 Coloración y Acabado.- Para la coloración de las fibras de PVA, se usan generalmente colorantes azufrados y tintes complejos de metales neutros y en casos particulares, se usan colorantes azoicos directos.

En general, el mismo tinte de tela usado para algodón, puede también usarse para fibras de alcohol polivinílico, aún cuando por su reducido número de hidroxilos, comparados con los del algodón, las sombras oscuras no son fáciles de obtener con tintes sustantivos. La afinidad del tinte puede aumentarse por acetalización de la fibra de PVA, con aminoacetaldehído u otros productos que contengan grupos aldehído. (1)

Las fibras PVA se utilizan tanto en ropa industrial, uniformes escolares y gabardinas, como en mercado de fibras caseras, redes para pescar, cuerdas, cordones especiales, cinturones, medias, lonas, filtros de tela, telas y refuerzos para plásticos poliéster. (1)

#### 5.10 PELICULAS.

En Japón, una gran cantidad de películas de alcohol polivinílico, se venden como material de empaque y como agentes liberadores de moho. La película tiene buena transferencia, brillo, propiedades

antiestrostáticas y consistencia; pueden pintarse fácilmente, tienen propiedades de barrera para el gas y buena resistencia a sustancias orgánicas, la desventaja de esta película es su poca resistencia al agua.

Hay algunas aplicaciones para las cuales se necesita tener una película soluble en agua fría o caliente, ejemplo, para empaques de detergentes. El tratamiento con calor de la película, hace que aumente su resistencia al agua, ya que aumenta su grado de cristalinidad. (1)

Para empaques ordinarios y para película liberadora de moho, se usa alcohol polivinílico completamente hidrolizado, con alto grado de polimerización, de cuando menos 1000. El alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado o químicamente modificado, se usa para tales aplicaciones, en su forma de película soluble en agua fría. (1)

Las películas de alcohol polivinílico, tienen relativamente poca resistencia al agua y deben por lo tanto usarse solamente cuando esta propiedad no tiene efectos adversos. Se puede usar por lo general para empaques y principalmente para textiles. La película de alcohol polivinílico, se usa especialmente como película soluble en agua fría, usualmente plastificada por glicerol, (1) y derivados

de glicerol. (1)

5.10.1 Propiedades de las Películas de Alcohol Polivinílico (PVA).- Las propiedades de la película de alcohol polivinílico dependen del grado de PVA utilizado para hacer la película. Las propiedades de la película comercial están enlistadas en la tabla 12. Puesto que el polímero es relativamente hidrofílico, no se deben usar agentes antiestáticos para la película.

La permeabilidad húmeda de la película de PVA, es del mismo orden que de las películas de celofán. La resistencia de la película al aceite y a los disolventes, es también buena. (1)

La película puede sellarse al calor directamente o por impulso dieléctrico de alta frecuencia. La temperatura para sellamiento por calor es una función del contenido de agua de la película y varía de 203°C al 2% de humedad hasta 230°C de 0-14% de humedad. La impresión de la película es excelente. Como se mencionó, la película es completamente higroscópica. Las propiedades mecánicas de la película de alcohol polivinílico dependen del contenido de agua de la película.

Tabla 12.- Propiedades de la Película Comercial de Alcohol Polivinílico.

Claridad, <sup>a</sup> % Luz transmitida	60-66
Brillo, <sup>b</sup> % Luz reflejada	81.5
Coefficiente de transmisión Humedad-vapor, <sup>c</sup> g/m/24hr (30 de Espesor)	1500-2000
Fuerza de Ruptura, <sup>d</sup> Kg/mm <sup>2</sup> (Elmendorff)	
Película no plastificada	2.4-7.2
Película plastificada	15-85
Fuerza de Tensión, <sup>d</sup> Kg/mm <sup>2</sup>	
Película no plastificada	6.2-10.5
Película plastificada	4.5-6.5
Elongación, <sup>d</sup> %	
Película no plastificada	130-180
Película plastificada	150-400

<sup>a</sup> Fotómetro (Fuente de Luz- Blanca).

<sup>b</sup> Medidor de Brillo de Luz incidente (Angulo 60°).

<sup>c</sup> Las humedades Relativas, de las caras de las películas van de 0-90±2%; Temperatura 40±1°C.

<sup>d</sup> Tomado a 50% de humedad relativa; 72°F.

5.10.2 En la tabla 13, se enlistan las propiedades mecánicas de la película de alcohol polivinílico plastificada. En general, entre más hidrofóbico es el plastificante, menos compatible será con el alcohol polivinílico. (1)

Se han sugerido las siguientes aplicaciones para películas solubles en agua: sacos de lavado para uso de hospital, unidades de empaque para agentes de lavado y otros químicos, adhesivos solubles en agua para papel tapiz. La película de alcohol polivinílico, puede usarse para empaques de comida, por su alta propiedad de impermeabilidad al gas, (especialmente impermeabilidad al oxígeno), y por su propiedad a retener o conservar los sabores. La permeabilidad a la humedad es una desventaja de la película de PVA; sin embargo, esta desventaja puede superarse con laminación con otras películas plásticas, que tengan buena resistencia al agua y la humedad. Esto es importante para prevenir la oxidación de los alimentos, asegurar su conservación y prevenir el escape del sabor. Películas compuestas principalmente por alcohol polivinílico tienen buena conservación del sabor, son impermeables al oxígeno y resistentes al aceite, lo cual es importante para empacar alimentos grasosos. (1) La película de alcohol polivinílico, también se usa como película liberadora de moldes, en moldeo de poliéster al vacío. Se puede obtener una película de luz polarizada, cuando una película

Tabla 13.- Propiedades Mecánicas de Películas de Alcohol Polivinílico Plastificadas<sup>a</sup>

Plastificante	20 P H R <sup>b</sup>			40 P H R <sup>b</sup>			Proveedores de Plastificantes
	Elongación, %	Tensión a la Ruptura psi	Apariencia	Elongación, %	Tensión a la Ruptura psi	Apariencia	
Ninguno	85	6400	Clara				
Glicerol	170	2000	Clara			Poco opaca	
2,3-Butilenglicol	260	3050	Clara	280	2400	Clara	Celanese Corporation of America, Antara Chemicals.
Sorbitol	200	4000	Clara	250	2860	Clara, Ligera- mente, Grásosa.	Atlas Powder Co., Merck Chemical Division.
GS-15	190	3280	Clara	170	1600	Clara	Sopco Chemical Co.
Metilolato Cíclico							
Etilenurea	180	4800	Clara	225	2000	Clara	Monsanto Chemical Co. (Resicon E-50).
2,2-Dimetil-1,3-Butanodiol	250	4050	Clara	280	2600	Clara	Union Carbide Chemicals.
Hyprin GP-25	180	2000	Clara	290	1400	Clara, Ligera- mente Opaca.	Dow Chemical Co.
Hyprose SP 80	115	4700	Clara	250	3900	Clara	Dow Chemical Co.
Diglicerol	220	3000	Clara	235	1350	Clara, Opaca	Colgate-Palmolive
Stysolac AW	110	3000	Turbia	150	2000	Turbia, con cráteres.	F. M. Paul & Stein Bros. (New York).
Vircol-189	200	4500	Ligeramente turbia	Incompa- tible.			Mobil Chemical Co.

a. Determinadas sobre una máquina Instron. Velocidad de cabeza Transversal 5 pulg. después de 7 días de acondicionamiento a 50% de humedad relativa y 23°C.

min.

b. P H R son partes de plastificante por 100 partes de Gelvatol 20-30.

de alcohol polivinílico que contenga iodo, se estira. Estas películas se usan en anteojos para sol y otras aplicaciones ópticas. (1)

## CAPITULO 6

### ESTUDIO DE MERCADO DEL ALCOHOL POLIVINILICO

El objetivo del estudio de mercado es estimar la cuantía de los bienes o servicios, que un número suficiente de individuos o empresas estarían dispuestos a adquirir a un determinado precio, justificando así la puesta en marcha de otra unidad de producción. (23)

En este capítulo en primer término, se caracteriza el producto en el mercado; en segundo lugar, se lleva a cabo el análisis de la demanda; como tercer punto, se analiza la oferta y se concluye el capítulo, realizando el balance oferta-demanda para determinar el mercado potencial del producto.

#### 6.1 EL PRODUCTO EN EL MERCADO.

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero polihidroxicilo, es decir es una resina sintética soluble en agua.

El alcohol polivinílico es un bien intermedio, y debido a sus propiedades, mismas que han sido mencionadas con anterioridad, es excelente para la fabricación de fibras y películas.



El alcohol polivinílico es un polvo amarillo claro, cuyos orígenes datan del año de 1924, cuando W.O.Herrman y W. Haehtel lo obtuvieron. Sin embargo, fue hasta 1930 que el alcohol polivinílico fue introducido en los Estados Unidos de América.

En 1988, se utilizaron en los Estados Unidos de América alrededor de 180 millones de libras de alcohol polivinílico, para 1993 se espera una demanda de 200 millones de libras de alcohol polivinílico con un crecimiento anualizado del 2 al 3%. (19)

Por lo que respecta a México, el alcohol polivinílico se empezó a producir con fines comerciales hasta el año de 1983, por la empresa Polivin, S.A., y cabe destacar que el alcohol polivinílico que se produce en nuestro país, cumple con las normas de calidad internacionales, como lo demuestran las exportaciones crecientes de este producto a partir de 1988.

## 6.2 ANALISIS DE LA DEMANDA.

En este punto se analizará primeramente el comportamiento histórico de la demanda a través del Consumo Nacional Aparente. Posteriormente, se pronosticará la situación futura de la demanda.

6.2.1 Comportamiento Histórico de la Demanda a través del Consumo Nacional Aparente.- Como se observa en el cuadro 1 durante el período 1980-1989 el Consumo Nacional Aparente tuvo un crecimiento poco dinámico, ya que presentó una tasa media de crecimiento anual de apenas el 2.6%. Asimismo, puede observarse que la participación de la producción nacional en el Consumo Nacional Aparente nunca ha pasado del 55% (en 1983), lo que indica que se tiene que recurrir en gran medida a las importaciones de alcohol polivinílico. Esto se puede corroborar en los tres primeros años del período, en los que el Consumo Nacional Aparente dependió en un 100% de las importaciones.

Por su parte éstas, tuvieron un comportamiento irregular y durante el período analizado tuvieron una tasa de decrecimiento del 2.7% anual. Finalmente, por lo que respecta a las exportaciones, solamente en los dos últimos años, se realizaron exportaciones de alcohol polivinílico, el incremento de éstas en términos porcentuales en 1989 respecto de 1988 fue de 65.3%

6.2.2 Proyección de la Demanda.- En el cuadro 2 podemos observar la proyección de la demanda nacional de alcohol polivinílico para el período 1990-1999.

CUADRO 1  
 CONSUMO NACIONAL APARENTE DEL ALCOHOL POLIVINILICO  
 1 9 8 0 - 1 9 8 9

AÑO	PRODUCCION NACIONAL (Tons.)	IMPORTACIONES (Tons.)	EXPORTACIONES (Tons.)	CONSUMO NACIONAL APARENTE (Tons.)	PARTICIPACION DE LA PROD. EN EL CONS. NAL. APARENTE %
1980	-	1,992.0	-	1,992.0	-
1981	-	2,713.0	-	2,713.0	-
1982	-	935.0	-	935.0	-
1983	1,166.0	953.0	-	2,119.0	55.0
1984	1,224.0	1,317.0	-	2,541.0	48.2
1985	1,372.0	1,213.0	-	2,585.0	53.1
1986	1,237.0	1,027.0	-	2,264.0	54.6
1987	1,188.0	1,392.0	-	2,580.0	46.0
1988	1,316.0	1,591.0	242	2,665.0	49.4
1989	1,352.0	1,551.0 e/	400	2,503.0	54.0
T.C.		-2.7%		2.6%	

e/ Estimado.

FUENTE: Elaborado en base a datos proporcionados por:  
 ANIQ: Anuarios Estadísticos de la Industria Química 1983-1989.  
 INEGI: Anuarios Estadísticos del Comercio Exterior de los Estados Unidos  
 Mexicanos 1980-1988.

**CUADRO 2****PROYECCION DE LA DEMANDA NACIONAL DE ALCOHOL POLIVINILICO****1990-1999**

<b>AÑO</b>	<b>DEMANDA ESTIMADA (Toneladas)</b>
1990	2,722
1991	2,801
1992	2,879
1993	2,958
1994	3,036
1995	3,115
1996	3,194
1997	3,272
1998	3,351
1999	3,429

**FUENTE: Elaboración Propia.**

La proyección se realizó de la siguiente manera:

Se hizo un ejercicio con las cuatro ecuaciones de ajuste analítico (lineal, parábola, hipérbola y exponencial) del método de mínimos cuadrados para series cronológicas, encontrándose que la que mejor se ajusta, es la de regresión lineal, debido a que es la que tiene el menor error típico y el mayor coeficiente de correlación.

La ecuación de ajuste fue la siguiente:

$$Y = 1,857.47 + 78.59x$$

### 6.3 ANALISIS DE LA OFERTA.

En este punto, primero se analizará la oferta histórica del alcohol polivinílico en México, después se realizará la proyección de la oferta, para culminar con la corrección de la misma.

6.3.1 Oferta Histórica.- El cuadro 3 nos revela que durante el período 1980-1989 la producción nacional presentó una tendencia

CUADRO 3

PRODUCCION NACIONAL Y CAPACIDAD INSTALADA DEL ALCOHOL  
POLIVINILICO

AÑO	PRODUCCION NACIONAL (Toneladas)	CAPACIDAD INSTALADA (Toneladas)
1980	-	-
1981	-	-
1982	-	-
1983	1,166	2,000
1984	1,224	2,000
1985	1,372	2,000
1986	1,237	2,000
1987	1,188	2,000
1988	1,316	2,000
1989	1,352	2,000
T.C.	2.5 %	

FUENTE: Elaborado en base a datos proporcionados por:  
ANIQ. Anuarios Estadísticos de la Industria Química  
1983-1989.

ascendente y una tasa media de crecimiento anual del 2.5%. Sin embargo, cabe destacar que en los tres primeros años del período analizado, no hubo producción nacional y es hasta el año de 1983 en que inicia operaciones en nuestro país la empresa POLIVIN, S.A., la cual es hasta la fecha, la única productora de alcohol polivinílico en México.

Cabe destacar que esta empresa actualmente cuenta con una capacidad instalada de 2,000 toneladas anuales, y no tiene planes de llevar a cabo ampliaciones futuras. Asimismo, por el momento, no existen planes de construcción por parte de otras empresas, según la Comisión Petroquímica Mexicana y la Asociación Nacional de la Industria Química, A.C.

Por lo que respecta al destino de la producción del alcohol polivinílico, ésta se dirige principalmente a la industria textil, como encolante de urdimbre (pie) y en menor cantidad en la preparación de adhesivos.

6.3.2 Proyección de la Oferta.- Para proyectar la oferta nacional de alcohol polivinílico, al igual que para la proyección de la demanda, se hizo el ejercicio con las cuatro curvas de ajuste

analítico del método de los mínimos cuadrados para series cronológicas, encontrándose que la que mejor se ajusta es la de regresión parabólica, ya que es la que tiene menor error típico y el mayor coeficiente de correlación.

La ecuación de ajuste fue la siguiente:

$$Y = 1,265.1429 - 49.8929x + 11.3929x^2$$

En base a esta ecuación se proyectó la oferta, misma que puede ser analizada en el cuadro 4.

6.3.3 Corrección de la Oferta Estimada.- En el cuadro 4 se puede observar la proyección de la oferta de acuerdo al método de regresión parabólica. Sin embargo, estos datos tienen que ajustarse en virtud de que como ya se ha mencionado anteriormente, sólo existe un productor nacional de alcohol polivinílico, dicho productor tiene una capacidad instalada de 2,000 toneladas anuales. De esta forma, en el cuadro 5, se presenta la proyección corregida de la oferta nacional. En relación a ésta, cabe mencionar que, se respetaron los tres primeros años obtenidos con la ecuación de ajuste, debido a que se encuentran por debajo de la capacidad instalada nacional, situación que no se presenta en los años siguientes.



**CUADRO 4****PROYECCION DE LA OFERTA NACIONAL DE ALCOHOL POLIVINILICO**

1990-1999

<b>AÑO</b>	<b>OFERTA ESTIMADA (Toneladas)</b>
1990	1,595
1991	1,739
1992	1,906
1993	2,095
1994	3,207
1995	2,542
1996	2,800
1997	3,080
1998	3,383
1999	3,710

**FUENTE: Elaboración Propia.**

**CUADRO 5****PROYECCION CORREGIDA DE LA OFERTA NACIONAL DE ALCOHOL  
POLIVINILICO****1990-1999**

<b>AÑO</b>	<b>OFERTA ESTIMADA (Toneladas)</b>
1990	1,595
1991	1,739
1992	1,906
1993	2,000
1994	2,000
1995	2,000
1996	2,000
1997	2,000
1998	2,000
1999	2,000

**FUENTE: Elaboración Propia.**

#### 6.4 BALANCE OFERTA-DEMANDA.

El balance oferta-demanda nos revela que existe una demanda insatisfecha durante el período 1990-1999 (ver cuadro 6). Esta situación tiende a acentuarse sobretodo a partir de 1993, que es cuando la oferta de alcohol polivinílico se vuelve rígida o constante.

De lo anterior, se concluye que desde el punto de vista del estudio de mercado, existe un déficit en la oferta nacional de alcohol polivinílico, por lo que es factible establecer otra planta productora de alcohol polivinílico, toda vez que existe una demanda insatisfecha a nivel nacional, contándose además con la alternativa de exportar alcohol polivinílico, sobretodo ahora que se está dando la apertura comercial y la globalización de la economía mundial.

6.4.1.- En la gráfica 1, se muestra el Mercado Potencial del Alcohol Polivinílico.

CUADRO 6

BALANCE OFERTA-DEMANDA NACIONAL DE ALCOHOL POLIVINILICO

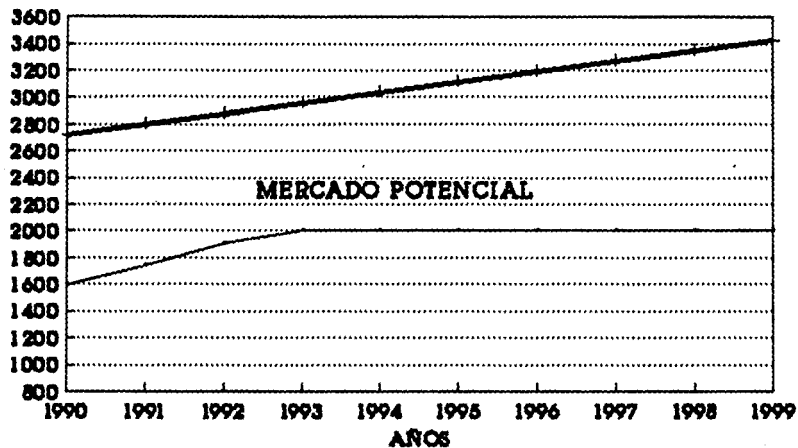
1990-1999

T O N E L A D A S			
AÑO	OFERTA	DEMANDA	DEFICIT
1990	1,595	2,722.0	1,127.0
1991	1,739	2,800.6	1,061.6
1992	1,906	2,879.1	973.1
1993	2,000	2,957.7	957.7
1994	2,000	3,036.3	1,036.3
1995	2,000	3,114.9	1,114.9
1996	2,000	3,193.5	1,193.5
1997	2,000	3,272.1	1,272.1
1998	2,000	3,350.7	1,350.7
1999	2,000	3,429.3	1,429.3

FUENTE: Elaboración Propia.

**GRAFICA 1**  
**MERCADO POTENCIAL DEL ALCOHOL**  
**POLIVINILICO.**

**TONELADAS**



— OFERTA — DEMANDA

**FUENTE:** Elaboración Propia.

## CONCLUSIONES:

El proceso industrial más conveniente para aumentar la producción nacional y abastecer el mercado es actualmente, la hidrólisis de poliacetato de vinilo.

Todas las manufacturas de alcohol polivinílico involucran al poliacetato de vinilo como materia prima. Aún cuando otros polivinilésteres pueden usarse como materiales iniciadores, el uso del poliacetato de vinilo es el más económico.

Una gran ventaja del alcohol polivinílico en sus aplicaciones es que, variando los grados de hidrólisis se modifican sus propiedades físicas y químicas y con ésto aumenta, en gran medida su uso a nivel industrial.

El estudio de mercado nos revela la situación que existe actualmente en nuestro país para el alcohol polivinílico.

El alcohol polivinílico se empezó a producir en México con fines comerciales hasta el año de 1983, por la empresa POLIVIN, S.A., la cual es a la fecha la única productora de este producto en nuestro país.

Esta empresa cuenta actualmente con una capacidad instalada de 2,000 toneladas anuales y no tiene planes de llevar a cabo expansiones futuras. Asimismo, no existen planes de construcción por parte de otras empresas, según la Comisión Petroquímica Mexicana y la Asociación Nacional de la Industria Química, A.C.

Por lo que respecta al destino de la producción de alcohol polivinílico, además de la exportación, ésta se dirige principalmente a la industria textil, como encolante de urdimbre (pie) y en menor cantidad a la preparación de adhesivos.

Cabe comentar que el alcohol polivinílico que se produce en nuestro país, cumple con las normas de calidad internacionales, como lo demuestran las exportaciones crecientes de este producto a partir de 1988.

El balance oferta-demanda nos revela que existe una demanda insatisfecha durante el período de 1990-1999. Esta situación tiende a acentuarse sobretodo a partir de 1993, que es cuando la oferta de alcohol polivinílico se vuelve rígida.

Por lo tanto, se concluye que desde el punto de vista del estudio de mercado, existe un déficit en la oferta del alcohol polivinílico, por lo que es factible instalar otra planta productora de alcohol polivinílico, toda vez que existe una demanda insatisfecha a nivel nacional y por lo tanto un mercado potencial amplio, contándose además con la alternativa de exportar alcohol polivinílico, sobretodo ahora que se están abriendo las fronteras comerciales de todos los países, con la consecuente globalización de la economía mundial.



## B I B L I O G R A F I A

- 1.- Linderman, Martin K. Vinyl Alcohol Polymers. Poly (vinyl alcohol) Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol. 14, pags. 149-207. 1971.
- 2.- Cincera, D.L. Vinyl Polymers. Poly (vinyl alcohol). Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed. Vol. 23, pags. 848-865. 1983.
- 3.- Hayashi, Sadao; Hirai, Toshihiro; Hojo, Nobumasa. Preparation and Structure of Poly (vinyl alcohol)-Poly (Vinyl Acetate) Composite Porous Membrana. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 27, number 5, pags. 1607-1619. 1982.
- 4.- Murahashi, Shunsuke. Poly (vinyl alcohol). Selected topics on its synthesis. Pure an Applied Chemistry. Vol. 15, Number 3-4, pags. 435-452. 1967.
- 5.- Dimonie, M.; Cincu, C.; Oprescu, C.; Hubcã, Gh. Some physicochemical aspects regarding the syntesis of poly (vinyl alcohol). Journal of Polymer Science. Polymer Symposium. Vol. 64, Number ; Unsolved Probl. Co-Graft Polymer. pags. 245-265. 1978.

- 6.- Ohbayashi, Gentaro; Nazakura, Shun-ichi; Murahashi, Shunsuke. Convenient method for the preparation of poly (vinyl alcohol) from poly (t-butyl vinyl ether). Bulletin Chemical Society of Japan. Vol 42, Number 9, pags. 2729-2730. 1969.
- 7.- Daniels, Wiley. Poly (vinyl acetate). Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed. Vol. 23, pags. 817-847. 1983.
- 8.- Baade, W.; Moritz, H.U.; Reichert, K.H. Kinetics of high conversion polymerization of vinyl acetate. Effects of mixing and reactor type of polymers properties. Journal of Applied Science. Vol. 27, pags. 2249-2267. 1982.
- 9.- Joshi, S.N.; Rajagopal, K.R.; Trivedi, M.K., Emulsion polymerization of vinyl acetate. Journal of Polymer Science; Polymer Chemistry Edition, Vol. 21, pags. 2011-2016.1983.
- 10.- Bataille, P.; Pham, Q.B.; Van, T.B., On semicontinuous polymerization of vinyl acetate. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 22, pags. 3145-3161. 1978.

- 11.- Friis, N.; Goosney, D.; Hamielec, A.E.; Wright, J.D., Molecular weight and branching development in vinyl acetate emulsion polymerization. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 18, pags. 1247-1259. 1974.
- 12.- Friis, N.; Nyhagen, L., A kinetic study of the emulsion polymerization of vinyl acetate. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 17, pags. 2311-2327. 1973.
- 13.- Hamielec, A.E.; Kipariissides, C.; McGregor, J.F., Continuous emulsion polymerization of vinyl acetate. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 58, pags. 48-71. 1980.
- 14.- Ahmed, I.; Blakely, C.F.; Pritchard, J.G., Studies on the characterization of partly hydrolysed derivates of poly (vinyl acetate) and their red iodine complex. Polymer, Vol. 25, pags. 543-550. 1984.
- 15.- Friis, N.; Hamielec, A.E., Kinetics of vinyl chloride and vinyl acetate, emulsion polymerization. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 19, pags. 97-113. 1975.
- 16.- Linderman, M.K., Bikales, N.M., ed., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 15, pags. 544-649. 1971.

- 17.- Carl, S. Marvel. Introducción a la química orgánica de las macromoléculas de síntesis, Ed. Reverte, S.A., pags. 7-12.1962.
- 18.- Linderman, M.K., Bikales, N.M., ed., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 7, pags. 361-420. 1971.
- 19.- Oil, Paint and Drug Report. Chemical Reporter. Chemical profile, Polyvinil Alcohol. May 1, 1989.
- 20.- Miller, G.D.; Cook, G.R.; Polyvinyl Alcohol. Specially polymer for speciality papers. Tappi Coating Binders Sem. (New Orleans) Notes: 43-49 (May 12-13), 1988.
- 21.- Kuriaki, Masamitsu; Nakamura, Kunichi; Mizutani, Jyan. Applications of transparent poly (vinyl alcohol) (PVA) Gel to contact lens. Kobunshi, Ronbunshu, Vol. 46, Number 11, pags. 739-743. 1989.
- 22.- Peter, S.; Stefan, R. Chemically resistant asymmetric membranes made from PVA for the Separation of Organic Solvents and Phenols from Aqueous Solutions. American Chemical Society, Number 154, pags. 281-291. 1981.

- 23.- Instituto de Planificación Económica y Social (ILPES). Guía para la Presentación de Proyectos. Editorial Siglo XXI, 12a. edición, México, D.F. pags. 71-72. 1984.
- 24.- Fondo Nacional de Estudios y Proyectos (FONEP). Guía para la Formulación y Evaluación de Proyectos de Inversión. México, D.F. 1986.
- 25.- Asociación Nacional de la Industria Química, A.C. (ANIQ). Anuarios Estadísticos de la Industria Química Mexicana, México, D.F. 1980-1990.
- 26.- Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (INEGI). Anuarios Estadísticos del Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos. (Fracción Arancelaria para Importación 39.02.B.005 de 1980 a 1987 y 39.05.20.01 para 1988. Fracción Arancelaria para Exportación 39.05.20 a partir de 1988), 1980-1988.
- 27.- Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal (SEMIP). Petroquímica '88. edición de la Comisión Petroquímica Mexicana a cargo de la Unidad de Comunicación Social, México, D.F. Enero, 1990.

28.- Asociación Nacional de la Industria Química, A.C. (ANIQ).  
Directorios de la Industria Química Mexicana, México, D.F.  
1980-1990.

29.- Asociación Latinoamericana de Instituciones Financieras de  
Desarrollo (ALADE/OEA). Calculos y Desarrollo Cuantitativo del  
Estudio de Mercado. (Mimeografía). Lima, Perú. 1980.

A N E X O

## METODOLOGIA USADA PARA REALIZAR EL ESTUDIO DE MERCADO

1.- ¿Cómo se calcula el Consumo Nacional Aparente?

CONSUMO NACIONAL APARENTE= PRODUCCION NACIONAL + IMPORTACIONES  
- EXPORTACIONES.

2.- ¿Cómo se calcula la participación (%) de la producción en el Consumo Nacional Aparente?.

PARTICIPACION DE LA PRODUCCION EN EL CONSUMO NACIONAL APARENTE (%) =  $\frac{\text{PRODUCCION}}{\text{CONSUMO NACIONAL APARENTE.}} \times 100$

3.- ¿Cómo se calcula la Tasa de Crecimiento (T.C.)?

$$T.C. = \sqrt[n-1]{\frac{UDS}{PDS}} - 1 \times 100$$

donde:

T.C. = Tasa de Crecimiento  
UDS = Ultimo dato de la serie  
PDS = Primer dato de la serie  
n = Número total de datos de la serie.

4.- ¿Cómo se realizó la proyección de la Demanda Nacional de PVA?

Se consideran las siguientes ecuaciones:

LINEAL:  $y = a + bx$

PARABOLA:  $y = a + bx + cx^2$



HIPERBOLA:  $y = ax^b$

EXPONENCIAL:  $y = ab^x$

**EL METODO DE AJUSTE ANALITICO DE LAS SERIES-** Este método se basa en el supuesto de que la tendencia de un fenómeno o serie cronológica, puede representarse gráficamente por medio de una cierta línea matemática, por ejemplo, una línea recta, una parábola, una curva exponencial, etc., a través del empleo de una fórmula analítica específica.

Cuando dos variables relacionadas se señalan sobre una gráfica en forma de puntos o marcas, se denomina a la gráfica Diagrama de Dispersión.

Al ajuste de una línea al comportamiento de los datos observados se le denomina Análisis de Regresión; así, el tipo de curva de regresión dependerá de la tendencia que muestran los datos en el diagrama de dispersión y por tanto, pueden ser: línea recta, parábola, hipérbola, exponencial, etc.

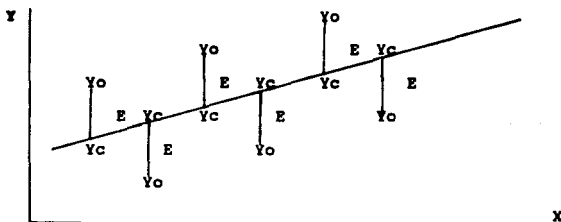
El problema es determinar cuál es la curva que mejor se ajusta a la serie empírica dada, para lo cual estableceremos que será aquella en la que la suma del cuadrado de las desviaciones de los puntos de la línea a los puntos correspondientes de la gráfica de la serie empírica, es un mínimo.

El método de ajuste óptimo de líneas a la gráfica de la serie basada en el criterio anterior se denomina método de los mínimos cuadrados y se usa muy frecuentemente en la formulación de estudios de mercado, ya que una vez conocida la función matemática en la que están relacionadas las variables, es posible estimar el comportamiento futuro de la variable objeto de estudio.

## REGRESION LINEAL:

Si la relación rectilínea parece adecuada, podemos entonces emplear su ecuación  $y = a + bx$ , donde el parámetro  $a$ , denota la ordenada del punto en el cual la línea recta cruza el eje de las  $y$ ; el parámetro  $b$  es la pendiente de la línea recta y  $x$  es la variable independiente.

El problema de encontrar la ecuación de la línea recta de ajuste óptimo, con el empleo del método de los mínimos cuadrados consiste en determinar los parámetros  $a$  y  $b$  de tal modo que la suma del cuadrado de las desviaciones sea un mínimo. Retomamos esta afirmación nuevamente para intentar explicarla con el empleo de una gráfica. La línea ajustada a los datos la llamaremos curva calculada o  $y$  calculada; entonces, la diferencia entre los valores observados ( $y$  observada) menos los valores calculados ( $y$  calculada), en cada uno de los puntos correspondientes, es igual a la desviación  $E$ , lo que se intenta es encontrar la línea para la cual la suma de las desviaciones  $E$  sea un mínimo:



Podemos escribir esta condición como sigue:

$$S = \sum (Y_o - Y_c)^2 = \text{un mínimo.}$$

Sustituyendo a  $Y_c = a + bx$  se tiene:

$$S = \sum (Y_o - a - bx)^2 = \text{un mínimo.}$$

En la formulación de la suma  $S$  de las desviaciones al cuadrado, los parámetros  $a$  y  $b$  aparecen como variables y puesto que una de las condiciones para que una función de dos variables tenga un mínimo es que sus derivadas parciales con respecto a las variables sean iguales a cero, se debe calcular:

$$\frac{\partial S}{\partial a} = 2 \sum (Y_o - a - bx) (-1) = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial b} = 2 \sum (Y_o - a - bx) (-x) = 0$$

Después de dividir entre 2 y eliminar los paréntesis, se pueden escribir en la siguiente forma:

$$\sum Y_o - na - b \sum x = 0$$

$$\sum Y_o x - a \sum x - b \sum x^2 = 0$$

o bien:

$$\sum Y = na + b \sum x$$

$$\sum xy = a \sum x + b \sum x^2$$

Estas ecuaciones reciben el nombre de ecuaciones normales; con ellas se pueden determinar fácilmente los valores para a y b, pues son ecuaciones simultaneas de primer grado.

Se elabora el siguiente cuadro para encontrar la ecuación de regresión:

**APLICANDO LA ECUACION DE LA RECTA:**

**ANEXO CUADRO 1**

CONS. MAL. APAR. (TOMELADAS)				
AÑO	X	Y	X <sup>2</sup>	XY
1980	1	1,992	1	1,992
1981	2	2,713	4	5,426
1982	3	935	9	2,805
1983	4	2,119	16	8,476
1984	5	2,541	25	12,705
1985	6	2,585	36	15,510
1986	7	2,264	49	15,848
1987	8	2,580	64	20,640
1988	9	2,665	81	23,985
1989	10	2,503	100	25,030
<b>TOTAL</b>	<b>55</b>	<b>22,897</b>	<b>385</b>	<b>132,147</b>
	<b>n=10</b>			

Sustituyendo los valores en las ecuaciones normales:

$$22,897 = 10a + 55b \quad (1)$$

$$132,417 = 55a + 385b \quad (2)$$

de donde:  $a = 1,857.47$

$b = 78.59$

Por lo tanto, sustituyendo los valores de  $a$  y  $b$  en la ecuación de la recta, obtenemos la ecuación de regresión lineal:

$$Y = 1,857.47 + 78.59x$$

De la ecuación anterior, sustituyendo valores de  $x$  de 1 a 10 obtenemos la demanda proyectada por regresión lineal de 1980 a 1989. ( $Y$  calculada).

Es necesario conocer qué tan relacionado está el comportamiento de las variables calculadas con el de los valores observados, a través de la medición de la dispersión. Este cálculo nos permite conocer el nivel de relación entre las variables analizadas. Para determinar cual es la mejor ecuación que se ajusta a nuestros datos debemos conocer el error típico y su coeficiente de correlación de cada una, para que una vez conocidos éstos, sabemos que la que tenga el menor error típico y el mayor coeficiente de correlación es la que mejor se ajusta. Por lo tanto para determinar el error típico del valor calculado ( $s$ ):

El error típico de los valores calculados  $s_{yx}$ , se define como la raíz cuadrada del cociente de la suma de los cuadrados de las desviaciones, de los valores observados menos los valores calculados,

sobre el número total de observaciones, es un valor que mide la desviación de los valores observados con respecto de la curva de regresión de Y sobre x.

$$s_{y\hat{x}} = \sqrt{\frac{\sum (Y_o - \hat{Y}_o)^2}{n}}$$

EL COEFICIENTE DE CORRELACION (r).

El coeficiente de correlación, que nos indicará el grado de relación entre las variables, es igual a la raíz cuadrada del cociente de la suma de los cuadrados de las desviaciones de las Y calculadas menos la media aritmética de Y sobre la suma de los cuadrados de las desviaciones de las Y observadas con respecto a la media aritmética de Y:

$$r = \sqrt{\frac{\sum (Y_o - \bar{Y})^2}{\sum (Y_o - \bar{Y})^2}}$$

donde:

$$-1 \leq r \leq 1$$

Por lo tanto para calcular el error típico ( $S_{yx}$ ) se elabora el siguiente cuadro:

ANEXO CUADRO 2

AÑO	Y <sub>o</sub>	Y <sub>c</sub>	(Y <sub>o</sub> -Y <sub>c</sub> )	(Y <sub>o</sub> -Y <sub>c</sub> ) <sup>2</sup>
1980	1,992	1,936	55.94	3,129
1981	2,913	2,015	698.35	487,693
1982	935	2,093	-1158.24	1'341,520
1983	2,119	2,172	-52.83	2,791
1984	2,541	2,250	290.58	84,437
1985	2,585	2,329	255.99	65,531
1986	2,264	2,408	-143.60	20,621
1987	2,580	2,486	93.81	8,800
1988	2,665	2,565	100.22	10,044
1989	2,503	2,643	-140.37	19,704
<b>TOTAL</b>	<b>n=10</b>			<b>2'044,270</b>

Sustituyendo los valores en la ecuación de  $S_{yx}$ .

$$S_{yx} = \sqrt{\frac{2'044,270}{10}} = 452.136 \quad \text{ERROR TIPICO CON LA RC. DE LA RECTA.}$$

Para calcular r se elabora el siguiente cuadro donde Y<sub>o</sub>, Y<sub>c</sub> son los mismos valores del anexo cuadro 2 y  $\bar{Y} = 2289.7$  (Y promedio).

**ANEXO CUADRO 3**

<b>AÑO</b>	<b>(Y<sub>o</sub>-<math>\bar{Y}</math>)</b>	<b>(Y<sub>o</sub>-<math>\bar{Y}</math>)<sup>2</sup></b>	<b>(Y<sub>o</sub>-<math>\bar{Y}</math>)</b>	<b>(Y<sub>o</sub>-<math>\bar{Y}</math>)<sup>2</sup></b>
1980	-353.6	125,061.2	- 297.7	88,625.3
1981	-275.1	75,652.5	423.3	179,182.9
1982	-196.5	38,596.5	-1,354.7	1'835,212.1
1983	-117.9	13,893.3	- 170.7	29,138.5
1984	- 39.3	1,542.9	251.3	63,151.7
1985	39.3	1,545.3	295.3	87,202.1
1986	117.9	13,900.4	- 25.7	660.5
1987	196.5	38,608.3	290.3	84,274.1
1988	275.1	75,669.0	375.3	140,850.1
1989	353.7	125,082.5	213.3	45,496.9
<b>TOTAL</b>		<b>509,552.02</b>		<b>2'553,794.1</b>

Sustituyendo los valores en la ecuación de r.

$$r = \sqrt{\frac{509,552.02}{2'553,794.1}} = 0.446685$$

**COEFICIENTE DE  
CORRELACION PARA  
LA EC. DE LA RECTA.**



## REGRESION PARABOLICA

Si suponemos que el comportamiento de los datos está relacionado por medio de la función  $y = a + bx + cx^2$ , que corresponde a una línea curva parabólica.

Entonces, debido a que en esta ecuación son tres los parámetros:  $a$ ,  $b$  y  $c$ , siguiendo el método de los mínimos cuadrados, se obtienen tres ecuaciones normales para la solución de las tres incógnitas, cada una de ellas como resultado de la derivación parcial con respecto a los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$ , respectivamente.

Las ecuaciones normales son:

$$\begin{aligned}\Sigma Y &= na + b\Sigma x + c \Sigma x^2 \\ \Sigma xy &= a\Sigma x + b\Sigma x^2 + c\Sigma x^3 \\ \Sigma x^2y &= a\Sigma x^2 + b\Sigma x^3 + c\Sigma x^4\end{aligned}$$

Se elabora el siguiente cuadro para encontrar la ecuación de regresión:

APLICANDO LA ECUACION DE LA PARABOLA

ANEXO CUADRO 4

		CONS. NAL. APAR. Y	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	XY	X <sup>2</sup> Y
AÑO	X	(TONS)					
1980	1	1,992	1	1	1	1,992	1,992
1981	2	2,713	4	64	256	5,426	10,852
1982	3	935	9	729	6,561	2,805	8,415
1983	4	2,119	16	4,096	65,536	8,476	33,904
1984	5	2,541	25	15,625	390,625	12,705	63,525
1985	6	2,585	36	46,656	1,679,616	15,510	93,060
1986	7	2,264	49	117,649	5,764,801	15,848	110,936
1987	8	2,580	64	262,144	16,777,216	20,640	165,120
1988	9	2,665	81	531,441	43,046,721	23,985	215,865
1989	10	2,503	100	1,000,000	100,000,000	25,030	250,300
TOT.	55	22,897	385	1,978,405	167,731,333	132,417	953,969

Sustituyendo los valores de las ecuaciones normales:

$$22,897 = 10a + 55b + 385c \quad (1)$$

$$132,417 = 55a + 385b + 1,978,405c \quad (2)$$

$$953,969 = 385a + 1,978,405b + 167,731,333c \quad (3)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$a = 2,286.8911$$

$$b = 0.4878788$$

$$c = 0.0032605$$

y la ecuación de regresión parabólica es:

$$Y = 2286.8911 + 0.4878788X + 0.0032605X^2$$

Para calcular el error típico se elabora el siguiente cuadro:

ANEXO CUADRO 5

AÑO	Yo	Yc	(Yo-Yc)	(Yo-Yc) <sup>2</sup>
1980	1,992	2,287.38	- 295.382	87,250.66
1981	2,713	2,287.88	425.120	180,727.10
1982	935	2,288.38	-1,353.384	1'831,648.47
1983	2,119	2,288.89	- 169.895	28,864.24
1984	2,541	2,289.41	251.588	63,296.52
1985	2,585	2,289.93	295.064	87,062.91
1986	2,264	2,290.46	- 26.446	700.45
1987	2,580	2,291.00	288.997	83,519.38
1988	2,665	2,291.55	373.454	139,467.80
1989	2,503	2,292.09	210.904	44,480.52
TOTAL	22,897			2'547,018.00
	n = 10			

Sustituyendo los valores en la ecuación de  $S_{yx}$ .

$$S_{yx} = \sqrt{\frac{2'547,018}{10}} = 504.680 \quad \text{ERROR TIPICO CON LA EC. DE LA PARABOLA.}$$

Para calcular la  $r$  se elabora el siguiente cuadro donde  $Y_o$ ,  $Y_c$  son los mismos valores del anexo cuadro 5 y;

$$\bar{Y} = 2289.7 \quad (\bar{Y} \text{ promedio})$$

ANEXO CUADRO 6

AÑO	$(Y_c - \bar{Y})$	$(Y_c - \bar{Y})^2$	$(Y_o - \bar{Y})$	$(Y_o - \bar{Y})^2$
1980	-2.318	5.372	- 297.7	88,625.29
1981	-1.820	3.313	423.3	179,182.89
1982	-1.316	1.731	-1,354.7	1'835,212.09
1983	-0.805	0.648	- 170.7	29,138.50
1984	-0.288	0.083	251.3	63,151.70
1985	0.236	0.055	295.3	87,202.10
1986	0.766	0.586	25.7	660.50
1987	1.303	1.697	290.3	84,274.10
1988	1.846	3.408	375.3	140,850.10
1989	2.396	5.740	213.3	45,496.90
<b>TOTAL</b>		<b>22.636</b>		<b>2'553,794.10</b>

Sustituyendo los valores en la ecuación de  $r$ :

$$r = \sqrt{\frac{22.636}{2'553,794.1}} = 0.0029772$$

COEFICIENTE DE  
CORRELACION PARA  
LA EC. DE LA PARA-  
BOLA.

#### REGRESION HIPERBOLICA O POTENCIAL.

La ecuación de la función hiperbólica es igual a  $y = ax^b$  donde  $b$  puede ser positivo o negativo pero permanece constante para todos los valores de  $x$ , recibe el nombre de coeficiente de elasticidad. Aplicando logaritmos a la ecuación  $y = ax^b$  nos queda  $\log y = \log a + b \log x$ .

Las ecuaciones normales que debemos emplear si suponemos que el fenómeno estudiado tiene un comportamiento potencial son:

$$\begin{aligned} \Sigma \log y &= a \log a + b \Sigma \log x \\ \Sigma \log x \log y &= \log a \Sigma \log x + b \Sigma (\log x)^2 \end{aligned}$$

Se elabora el siguiente cuadro para encontrar la ecuación de regresión:

APLICANDO LA ECUACION DE LA HIPERBOLA

ANEXO CUADRO 7

AÑO	X	CONS.	X'=LogX	Y'=LogY	X' <sup>2</sup>	X'Y'
		VAL. AFAR. Y				
1980	1	1,992	0.0000	3.2993	0.0000	0.0000
1981	2	2,713	0.3010	3.4334	0.0906	1.0335
1982	3	935	0.4771	2.9708	0.2276	1.4174
1983	4	2,119	0.6020	3.3261	0.3625	2.0025
1984	5	2,541	0.6989	3.4050	0.4885	2.3799
1985	6	2,585	0.7781	3.4124	0.6055	2.6554
1986	7	2,264	0.8451	3.3548	0.7142	2.8352
1987	8	2,580	0.9031	3.4116	0.8156	3.0810
1988	9	2,665	0.9542	3.4257	0.9106	3.2689
1989	10	2,503	1.0000	3.3984	1.0000	3.3984
<b>TOTAL</b>	<b>55</b>	<b>53,772</b>	<b>6.559763</b>	<b>33.4376</b>	<b>5.2151</b>	<b>22.0725</b>
	n=10					

Sustituyendo los valores en las ecuaciones normales:

$$33.4376 = 10 \log a + 6.559763 \log b \quad (1)$$

$$22.0725 = 6.559763 \log a + 5.2151 \log b \quad (2)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$a = 0.511138$$

$$b = 0.151458$$

y la ecuación de regresión hiperbólica es:

$$Y = 0.511138 \pm 0.151458$$

Para calcular el error típico se elabora el siguiente cuadro:

ANEXO CUADRO 8

AÑO	Yo	Yc	(Yo-Yc)	(Yo-Yc) <sup>2</sup>
1980	1,992	0.5111	1,991.49	3'966,027.90
1981	2,713	0.5677	2,712.43	7'357,288.90
1982	935	0.6036	934.39	873,096.50
1983	2,119	0.6305	2,118.37	4'487,489.10
1984	2,541	0.6522	2,540.35	6'453,366.80
1985	2,585	0.6704	2,584.33	6'678,758.90
1986	2,264	0.6863	2,263.31	5'112,588.70
1987	2,580	0.7003	2,579.30	6'652,786.60
1988	2,665	0.7129	2,664.29	7'098,425.40
1989	2,503	0.7244	2,502.27	6'261,383.00
TOTAL	22,897			54'951,212.00
	n = 10			

Sustituyendo los valores en la ecuación del  $S_{yx}$ .

$$S_{yx} = \sqrt{\frac{54'951,212}{10}} = 2,344.167$$

ERROR TÍPICO CON  
LA EC. DE LA  
HIPERBOLA.

Para calcular  $r$  se elabora el siguiente cuadro donde  $Y_o$ ,  $Y_c$  son los mismos que en el anexo cuadro 8 y  $\bar{Y} = 2289.7$  ( $Y$  promedio).

ANEXO CUADRO 9

AÑO	$(Y_o - \bar{Y})$	$(Y_o - \bar{Y})^2$	$(Y_o - \bar{Y})$	$(Y_o - \bar{Y})^2$
1980	-2,289.18	5240385.6	- 297.7	88,625.29
1981	-2,289.13	5240126.6	423.3	179,182.89
1982	-2,289.09	5239962.0	-1,354.7	1'835,212.09
1983	-2,289.07	5239838.9	- 170.7	29,138.50
1984	-2,289.05	5239739.7	251.3	63,151.70
1985	-2,289.03	5239656.1	295.3	87,202.10
1986	-2,289.01	5239583.6	- 25.7	660.50
1987	-2,289.00	5239519.4	290.3	84,274.10
1988	-2,288.98	5239461.7	375.3	140,850.10
1989	-2,288.97	5239409.2	213.3	45,496.90
<b>TOTAL</b>		<b>52397683</b>		<b>2'553,794.10</b>

Sustituyendo los valores en la ecuación de  $r$ .



$$r = \sqrt{\frac{52'397,683}{2'553,794.1}} = 4.5296339$$

COEFICIENTE DE  
CORRELACION PARA  
LA EC. DE LA HIPER-  
BOLA.

#### REGRESION POTENCIAL:

También puede suponerse que el comportamiento de los datos se ajusta a una tasa creciente de incremento, en tal caso empleamos la ecuación de la función exponencial  $y = ab^x$ , serie que varía en progresión geométrica, donde  $b$  es la razón de progresión, también conocido como coeficiente de crecimiento.

El procedimiento de ajuste analítico de una serie cronológica por medio de una función exponencial  $y = ab^x$  puede escribirse tomando logaritmos de ambos miembros de la función:

$$\log y = \log a + x \log b$$

y sus ecuaciones normales son:

$$\sum \log y = n \log a + \log b \sum x$$

$$\sum x \log y = \log a \sum x + \log b \sum x^2$$

Se elabora el siguiente cuadro para encontrar la ecuación de regresión:

APLICANDO LA ECUACION EXPONENCIAL:

ANEXO CUADRO 10

CONS.MAL APAR. (TONS.)					
AÑO	X	Y	X <sup>2</sup>	Y' $\approx$ LogY	XY'
1980	1	1,992	1	3.2993	3.2993
1981	2	2,713	4	3.4334	6.8669
1982	3	935	9	2.9708	8.9124
1983	4	2,119	16	3.3261	13.3045
1984	5	2,541	25	3.4050	17.0250
1985	6	2,585	36	3.4124	20.4747
1986	7	2,264	49	3.3549	23.4841
1987	8	2,580	64	3.4116	27.2929
1988	9	2,665	81	3.4257	30.8312
1989	10	2,503	100	3.3985	33.9846
<b>TOTAL</b>	<b>55</b>	<b>22,897</b>	<b>385</b>	<b>33.4378</b>	<b>185.4759</b>
	n=10				

Sustituyendo los valores en las ecuaciones normales:

$$33.4378 = 10 \log a + \log b \ 55 \quad (1)$$

$$185.4579 = 55 \log a + \log b \ 385 \quad (2)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$a = 0.510444$$

$$b = -1.721107$$

y la ecuación de regresión exponencial es:

$$Y = (0.510444) (-1.721107)^X$$

Para calcular el error típico se elabora el siguiente cuadro:

**ANEXO CUADRO 11**

<b>AÑO</b>	<b>Y<sub>o</sub></b>	<b>Y<sub>c</sub></b>	<b>(Y<sub>o</sub>-Y<sub>c</sub>)</b>	<b>(Y<sub>o</sub>-Y<sub>c</sub>)<sup>2</sup></b>
1980	1,992	- 0.8785	1,992.88	3'971,564.83
1981	2,713	1.5120	2,711.49	7'352,166.95
1982	935	- 2.6024	937.60	879,098.23
1983	2,119	4.4790	2,114.52	4'471,199.12
1984	2,541	- 7.7088	2,548.71	6'495,916.61
1985	2,585	13.2677	2,571.73	6'613,807.07
1986	2,264	- 22.8351	2,286.83	5'229,614.84
1987	2,580	39.3017	2,540.70	6'455,147.97
1988	2,665	- 67.6424	2,732.64	7'467,334.43
1989	2,503	166.4198	2,386.58	5'695,765.09
<b>TOTAL</b>	<b>22,897</b>			<b>54'631,615.0</b>
	<b>n = 10</b>			

Sustituyendo los valores en la ecuación del  $S_{yx}$ .

$$S_{yx} = \sqrt{\frac{54'631,615}{10}} = 2,337.0$$

**ERROR TÍPICO CON  
LA EC. DE LA  
EXPONENCIAL.**

Para calcular  $r$  se elabora el siguiente cuadro donde  $Y_o$ ,  $Y_c$  son los mismos que en el anexo cuadro 11 y  $\bar{Y} = 2289.7$  ( $\bar{Y}$  promedio).

ANEXO CUADRO 12

AÑO	$(Y_o - \bar{Y})$	$(Y_o - \bar{Y})^2$	$(Y_o - \bar{Y})$	$(Y_o - \bar{Y})^2$
1980	-2,290.56	5246749.99	- 297.7	88,625.29
1981	-2,288.19	5235804.13	423.3	179,182.89
1982	-2,292.30	5254650.23	-1,354.7	1'835,212.09
1983	-2,285.22	5222235.09	- 170.7	29,138.49
1984	-2,297.41	5278087.25	251.3	63,151.69
1985	-2,276.43	5182144.06	295.3	87,202.09
1986	-2,312.53	5347818.66	- 25.7	660.49
1987	-2,250.40	5064292.62	290.3	84,274.09
1988	-2,357.34	5557063.14	375.3	140,850.09
1989	-2,173.28	4723146.87	213.3	45,496.89
TOTAL		52111992.04		2'553,794.10

Sustituyendo los valores en la ecuación de r.

$$r = \sqrt{\frac{52'111,992.04}{2'553,794.10}} = 4.517268$$

COEFICIENTE DE CORRELACION PARA LA EC. EXPONENCIAL.

**RESUMEN DE LOS RESULTADOS DE PROYECCION DE LA DEMANDA.**

	<b>ERROR TIPICO</b>	<b>COEFICIENTE DE CORRELACION.</b>
<b>REGRESION LINEAL</b>	452.136	0.446685
<b>REGRESION PARABOLICA</b>	504.680	0.0029772
<b>REGRESION HIPERBOLICA</b>	2344.167	4.5296339
<b>REGRESION EXPONENCIAL</b>	2337.000	4.517268

Se puede observar que entre las cuatro curvas, la recta es la que mejor se ajusta al comportamiento observado de los datos, por lo que para realizar la proyección de la demanda utilizaremos la ecuación de regresión lineal:

$$y = 1,857.47 + 78.59x$$

dando valores a  $x$  de 11 a 20, obtenemos el cuadro No.2

5.- ¿Cómo se realizó la proyección de la Oferta Nacional de Alcohol Polivinílico?

Para proyectar la Oferta Nacional de Alcohol Polivinílico, se hizo el ejercicio con las cuatro curvas de ajuste analítico del método de mínimos cuadrados, en forma similar que para la proyección de la DEMANDA, descrita anteriormente, llegando a los siguientes resultados:

**RESUMEN DE LOS RESULTADOS DE PROYECCION DE LA OFERTA.**

	<b>ERROR TIPICO</b>	<b>COEFICIENTE DE CORRE- LACION.</b>
<b>REGRESION LINEAL</b>	93.151	0.6630114
<b>REGRESION PARABOLICA</b>	84.378	0.7349694
<b>REGRESION HIPERBOLICA</b>	1298.859	10.390051
<b>REGRESION EXPONENCIAL</b>	1304.000	10.425475

Se puede observar que entre las cuatro curvas, la regresión parabólica es la que tiene el menor error típico y el mayor coeficiente de correlación, por lo que es la que mejor se ajusta al comportamiento de los datos. Por lo tanto para proyectar la oferta, se utilizó la ecuación de regresión parabólica:

$$y = 1,265.1429 - 49.8929x + 11.3929x^2$$

dando valores a  $x$  de 8 a 17 generamos el cuadro No. 4.