



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"UN ADITIVO ANTIMICROBIANO PARA PLASTICOS ENFOCADO A LOS ENVASES PRIMARIOS DE LA INDUSTRIA FARMACEUTICA"

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICA FARMACEUTICA BIOLOGA
P R E S E N T A
ROCIO GODOY BECERRIL



MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

1998.

265286



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO :

Presidente	Prof. Ibarnea Ávila José Luis
Vocal	Prof. Guzmán Martínez Gabriel René
Secretario	Prof. Alpizar Ramos María del Socorro
1er Suplente	Prof. Robles García José Benjamin
2do Suplente	Prof. Keller Wurtz Ana Ingrid

Asesor del Tema :



Q.F.B. Alpizar Ramos María del Socorro

Sustentante



Rocío Godoy Becerril

Esta tesis se la dedico a:

Mis papas

*"Todo tiene su momento y cada cosa su tiempo bajo el cielo:
Su tiempo el plantar, y su tiempo el arrancar lo plantado."*

Gracias por su amor

Mis hermanas Guille, Conchita, Claudia y Julieta:

Gracias a cada una por su apoyo y amor

Al gran equipo de Microban, por darme su apoyo para realizar éste trabajo y gracias por sus consejos.

*"Cuando te propones algo y no lo comienzas a realizar
en el lapso de una semana ya no lo hiciste." Y así comenzó la historia.*

**A TÍ MI DIOS, POR QUE DURANTE TODO ESTE TIEMPO TE HAS REFLEJADO EN
TODAS LAS PERSONAS ANTES MENCIONADAS, MAESTROS Y AMIGOS.**

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I.

ENVASES EN LA INDUSTRIA FARMACÉUTICA

- 1.1. Generalidades
- 1.2. Terminología
- 1.3. Envases para la industria farmacéutica
- 1.4. Función y consideraciones de un envase
- 1.5. Envases vs Producto
- 1.6. Materiales de envase
 - 1.6.1. Características
 - 1.6.1.1 Vidrio
 - 1.6.1.2. Plástico

CAPÍTULO II

EL MUNDO DEL PLÁSTICO

- 2.1. Generalidades
- 2.2. Historia
- 2.3. Incidencia económica
- 2.4. Obtención
 - 2.4.1. Reacciones de síntesis
- 2.5. Clasificación
 - 2.5.1. Comportamiento a la temperatura
 - 2.5.2. Polaridad
 - 2.5.3. Consumo
- 2.6. Tipos de plásticos
 - 2.6.1. Poleolefinas
 - 2.6.2. Vinílicos
 - 2.6.3. Estirénicos
 - 2.6.4. Acrílicos

- 2.6.5. Poliamidas
- 2.6.6. Poliéster termoplásticos
- 2.6.7. Policarbonato
- 2.6.8. Polióxido de Metileno
- 2.6.9. Termofijos

2.7. Presentaciones de los plásticos

2.8. Procesos de Transformación

- 2.8.1. Extrusión
- 2.8.2. Inyección
- 2.8.3. Soplado
- 2.8.4. Termoformado

CAPÍTULO III

ADITIVOS PARA PLÁSTICOS

3.1. Generalidades

3.2. Clasificación

3.3. Aditivos de Proceso

- 3.3.1. Estabilizadores al calor
- 3.3.2. Antioxidantes
- 3.3.3. Agentes deslizantes
- 3.3.4. Modificadores de flujo
- 3.3.5. Modificadores de la viscosidad
- 3.3.6. Lubricantes

3.4. Aditivos Funcionales

- 3.4.1. Cargas y refuerzos
- 3.4.2. Plastificantes
- 3.4.3. Pigmentos
- 3.4.4. Modificadores de impacto
- 3.4.5. Retardantes a la flama
- 3.4.6. Supresores de humo
- 3.4.7. Agentes antibloqueo
- 3.4.8. Agentes antiestáticos
- 3.4.9. Estabilizadores de luz ultravioleta
- 3.4.10. Agentes espumantes
- 3.4.11. Agentes de entrecruzamiento
- 3.4.12. Aromatizantes y desodorantes

2.4.13. Antifúngicos

3.5. Multifuncionales

3.5.1 Agentes nucleantes

3.5.2. Negro de humo

CAPÍTULO IV

ADITIVOS ANTIMICROBIANOS PARA PLÁSTICOS

4.1. Generalidades

4.2. Consideraciones en la biodegradación de polímeros

4.3. Síntesis de la degradación

4.4. Manifestaciones de la biodegradación

4.5. Requerimientos

4.6. Toxicología

4.7. Selección y pruebas de los agentes antimicrobianos

4.7.1. Métodos de prueba

4.8. Principales aditivos antimicrobianos

4.8.1. 10,10'-oxi-bis-fenoxarsina

4.8.2. 2-n-octil--4-isotiazolin-3-ona

4.8.3. Zinc-2-piridinetiol-1-oxide

4.8.4. 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol

4.8.4.1. Propiedades

4.8.4.2. Estabilidad

4.8.4.3. Propiedades microbiológicas

4.8.4.4. Propiedades toxicológicas

4.8.4.5. Usos

4.8.4.6. Eficacia

CONCLUSIONES

PROPUESTAS Y SUGERENCIAS PARA FUTURAS INVESTIGACIONES

BIBLIOGRAFÍA

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Los envases primarios en la industria farmacéutica al estar en contacto directo con el medicamento son de vital importancia, ya que colaboran en la integridad y conservación del preparado durante las condiciones de almacenamiento y durante su uso. El primer requisito para cualquier envase es el de proporcionar un adecuado nivel de protección al contenido, conservándolo de los factores ambientales como: luz, calor, humedad, ataque microbiológico, gases, etc.

Por lo anterior, la selección del material del envase debe ser adecuada, tomando en cuenta requisitos como: resistencia contra la rotura, choques o perforaciones; ser estable frente a la agresión del aire, agua, corrosión, microorganismos; en lo posible poseer transparencia para apreciar la limpieza de las soluciones; ser resistente al frío y al calor para asegurar la conservación del preparado ante las variaciones de temperatura y a la necesidad de una esterilización por calor; ser impermeables e inertes químicamente; el material no debe ser tóxico, ni proporcionar sabor ni olor; protección a la luz y rayos ultra violeta; etc.

Los envases primarios están constituidos principalmente de polímeros (plásticos) como el polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC) y vidrio, este último ha ido desapareciendo por el gran avance en la industria del plástico. Hoy en día, por la incorporación de aditivos, los plástico pueden aumentar sus características de resistencia al impacto, resistencia a altas y bajas temperaturas, transparencia, resistencia a agentes químicos, cubriendo así los requisitos para un envase primario.

Los aditivos más utilizados para los envases primarios son los plastificantes, lubricantes, antiestáticos, estabilizadores, antioxidantes, modificadores de

impacto, absorbedores de la luz UV, entre otros. En la industria del plástico existen aditivos antimicrobianos que se incorporan al igual que cualquier aditivo al plástico, pero dichos aditivos se han utilizado por mucho tiempo en el PVC flexible (un tipo de PVC) que se utiliza para la fabricación de productos como pieles sintéticas, cortinas para baño, pelotas, juguetes, entre otros. Actualmente, existe ya un aditivo antimicrobiano que se ha comprobado que es capaz de incorporarse a plásticos como el PE, PP, PS, PVC, entre otros y muchas de éstas, materias primas para la elaboración de los envases primarios para la industria farmacéutica.

Con todo lo anterior, surgió la idea de elaborar este trabajo bibliográfico sobre la aplicación de un aditivo antimicrobiano a los envases primarios y las ventajas que puede dar su aplicación.

Para lo cual, se analizará la importancia y las consideraciones que se deben tomar para que un envase en la industria farmacéutica cumpla con el objetivo para el cual fue fabricado, se hará una comparación de los dos materiales que se utilizan para la fabricación de los envases (plástico y vidrio), con el fin de observar el gran impacto del plástico sobre el vidrio como material de empaque (capítulo I); la sustitución del vidrio por el plástico no únicamente se observa en los envases de la industria farmacéutica, también en una gran variedad de productos. Para conocer el por qué, es necesario adentrarnos al gran mundo del plástico, qué son, cómo se dividen, características, usos, comportamientos, procesos de transformación, modificaciones, etc. (capítulo II); al conocer el mundo del plástico podremos comprender la importancia de los aditivos para los plásticos, ya que gracias a ellos es posible modificar características mecánicas, funcionales, de proceso, que nos ayudan a obtener plásticos con propiedades extraordinarias (capítulo III); teniendo como base todo lo anterior, nos podremos introducir en lo que son los aditivos

antimicrobianos para plásticos estudiando los tipos que hay, sus características, usos más importantes, forma de actuar, toxicidad, pruebas microbiológicas para determinar su eficacia, etc.; por último, se darán las conclusiones con propuestas y sugerencias para futuras investigaciones de dicho estudio con la bibliografía correspondiente.

CAPÍTULO I.

ENVASES EN LA INDUSTRIA FARMACÉUTICA

1.1. GENERALIDADES

El primer contacto del consumidor con el producto, es el envase. Los envases han tenido un desarrollo acorde a la evolución y necesidades de nuestro mundo, los productos deben viajar grandes distancias, en condiciones climatológicas en ocasiones severas, y sufrir un cierto manejo, pero al final, el producto debe lucir en buen estado, atractivo y en condiciones de ser vendido y consumido.

La ingeniería de envases se centra en el desarrollo de los materiales y formas tales que mantengan protegido y en buenas condiciones el producto envasado.

Por lo anterior es muy importante elegir los materiales y / o materias primas adecuadas, pensando al hacer tal elección no sólo en el producto sino también en aspectos como: hacia quién va dirigido, cómo se transportará, qué tiempo se requiere de mantener almacenado, cómo se consumirá, qué tipo de producto se envasará, etc.

El objetivo primordial de un envase es "prolongar el mayor tiempo posible la vida útil del producto envasado con la más alta calidad y al menor costo". Si bien es cierto existen diferentes tipos de envases, pero el más importante es aquel que está en contacto directo con el medicamento ya que de éste depende en gran parte que cumpla con el objetivo de un envase.

A continuación se dará una definición de los diferentes tipos de envases para poder entender la diferencia entre ellos.

1.2. TERMINOLOGÍA

1.2.1 *Envase:* Es cualquier recipiente adecuado que está en contacto directo o indirecto con el producto, para protegerlo y conservarlo, facilitando su manejo, transportación, almacenamiento y distribución.

1.2.2 *Envase primario:* Es el recipiente que mantiene un contacto directo con el producto.

1.2.3 *Envase secundario*. Es aquel que contiene uno o varios envases primarios y puede tener como función principal el agrupar los productos.

1.2.4 *Envase terciario*. En algunos casos los envases secundarios requieren de un recipiente que contenga dos o más, a éste contenedor se le conoce como envase terciario, y normalmente resulta en un embalaje.

1.2.5 *Embalaje*. Todo aquello cuya función primaria es envolver, contener y proteger debidamente a los productos envasados, sobre todo en las operaciones de transportación, almacenamiento y comercialización.

De todos los anteriores, en la industria farmacéutica (y también en la de alimentos) es de suma importancia el desarrollo de un buen envase primario, ya que, al estar en contacto directo con el producto recaen sobre él en gran parte que se mantenga en condiciones óptimas para su consumo. En un envase se buscan buenas propiedades como son: resistencia, transparencia, barrera a los gases, protección a los rayos U.V, etc. Así como buenas propiedades mercadológicas, que ayuden a los fabricantes a vender su producto. Todas estas propiedades para cumplir con el objetivo primordial de un envase "prolongar la vida útil del producto".

Por su consistencia los envases se clasifican en envases rígidos, semirígidos y flexibles, aspecto que define si el envase puede o no aportar resistencia a la carga del producto.

Envases rígidos: Envases con forma definida no modificable y cuya rigidez permite colocar el producto estibado sobre el mismo, sin sufrir daños; ejemplo: envases de vidrio y plásticos rígidos.

Envases semirígidos: Envases cuya resistencia a la compresión es menor a la de los envases rígidos; sin embargo, si no son sometidos a esfuerzos de compresión, su aspecto puede ser similar a la de los envases rígidos, ejemplo: envases plásticos.

Envases flexibles: Envases fabricados de películas plásticas, papel, hojas de aluminio, laminaciones, etc. y cuya forma resulta deformada prácticamente con su sólo manipuleo.

1.3. ENVASES PARA LA INDUSTRIA FARMACÉUTICA.

Los envases son parte de la formulación; su elección debe basarse en la composición del envase, de lo que se quiere envasar y del tratamiento al que habrá de someterse.

El vidrio se emplea como recipiente de elección para los parenterales; aunque actualmente, los polímeros termoplásticos se usan cada vez más como materiales para envasar preparaciones estériles parenterales y soluciones oftálmicas.

Los recipientes para líquidos intravenosos deben estar hechos de modo que mantengan la esterilidad, claridad y apirogenicidad de la solución desde el momento que se ha preparado hasta su almacenamiento y administración clínica. Los líquidos intravenosos se venden en recipientes de vidrio y de plástico; estos últimos pueden ser flexibles o semirígidos, vienen en envases de 1000, 500 y 250 mL. Todos los recipientes de vidrio y de plástico son para una sola dosis.

Para permitir la introducción de una aguja con una jeringa hipodérmica en el frasco, y que éste vuelva a quedar sellado al retirar la aguja, cada frasco tiene una tapa de goma sujeta en un sitio por una banda de aluminio. Los cierres de goma consisten de varios componentes: goma natural (látex), un polímero sintético o una combinación de goma natural y un polímero sintético.

El tradicional envase de vidrio oftálmico con su gotero de vidrio ha sido suplantado por el frasco y gotero de plástico, sólo en casos muy contados todavía se usa el vidrio por limitaciones de estabilidad.

Los tubos para ungüentos son de estaño ó aluminio ó de plásticos flexibles sellables por calor. También vienen en frascos de tamaños de 15 a 455 GR y los tubos de 3.5 hasta 115 GR. Los tubos de estaños, en raros casos de reactividad ó incompatibilidad pueden ser revestidos de resinas epóxicas o plásticos vinílicos.

Los frascos pueden ser de vidrio o de plástico con tapa de rosca de lados rectos, se usan recipientes de vidrio claros, ámbar u opacos, así como de plástico blandos y opacos. Existen tapas de metal o de plástico con una variedad de revestimientos internos para asegurar su cierre; los revestimientos suelen ser laminados de papel o plástico o discos pegados o adaptados de otro modo al cierre.

Las soluciones, suspensiones y emulsiones, generalmente son envasadas en botellas de vidrio de diferentes formas y tamaños; dependiendo para que se use, con tapas de plástico o de aluminio.

Las tabletas, cápsulas y grageas se pueden envasar en frascos de vidrio o de plástico; actualmente este tipo de envase ha sido sustituido por el blister pack (dadas las ventajas que ofrece), el cual consiste en una película de plástico con una lamina de aluminio.

Dentro de los envases de cosméticos encontramos como materia prima principal a los polímeros de diferentes tipos. Existen envases para cremas, shampoos, lociones, jabones, etc. En los envases para cosméticos existe una gran variedad de formas, tamaños y diseños. En ésta área lo más importante es el diseño ya que muchas veces la venta depende en gran parte de ello.

1.4. FUNCIÓN Y CONSIDERACIONES DE UN ENVASE

La selección de un material se hace basándose en varias consideraciones:

1.4.1 Protección requerida. Cuando seleccionamos un material para envasar debemos pensar en el tipo de producto que se va a envasar, así, los medicamentos requieren de un envase que los proteja, un envase flexible muchas veces no nos sirven por que se arrugan o muestran marcas y un medicamento siempre necesita presentar buenas propiedades mercadológicas para su venta. El material no debe impartir sabor o modificar el sabor del producto por alguna acción química, catalítica ó sinérgica. Lo mismo aplica para el olor, el material no debe impartir olores ni permitir que el producto pierda su olor. En éste caso se toman en consideración la transmisión de vapor a través del envase ya que el material no debe absorber ni transmitir olor.

1.4.2. Barrera a la humedad o vapor. Para obtener buenas propiedades de barrera existen materiales de vidrio y de plásticos con excelentes propiedades. El contenido de humedad de un producto debe siempre ser el mismo, un pequeño cambio probablemente altere sus propiedades o puede causar aglutinaciones y podría destruir sus propiedades.

1.4.3. Fuerza del envase. La fuerza del envase debe ser la suficiente para prevenir daños hasta que el consumidor adquiera el producto, para ello se necesitan materiales resistentes, ya que antes de llegar al consumidor a de pasar por varios pasos como son: almacenamiento, transporte, distribución, hasta llegar al anaquel donde será vendido.

1.4.4. Resistencia a ácidos y álcalis. Otra consideración importante es la protección sobre la acción de ácidos y álcalis. Muchos materiales que son empacados pueden tener pH's ácidos ó básicos y si estos estarán en el envase por tiempos prolongados deben ser en materiales que resistan dicho pH.

1.4.5. Resistencia a grasas. Muchos cosméticos y algunos fármacos tienen en la formulación grasas y están en contacto con el envase durante mucho tiempo, a menudo es necesario seleccionar un material que no permita la difusión de grasas o la contaminación de grasas ya que la pérdida o ganancia de grasa altera las características del producto.

1.4.6. Resistencia a diferentes temperaturas. En muchos casos se debe tener materiales que resistan diferentes temperaturas; por un lado existen muchos productos que después de su envasado se someten a procesos de esterilización, por lo que el material de envase debe resistir dicha temperatura; y por otro lado, deben proteger a los productos, después del envasado, al cambio de temperaturas y durante su uso. Por otro lado muchos materiales deben resistir también temperaturas bajas ya sea por que así se deben almacenar o por cambios de temperatura durante su uso.

La temperatura alta puede dar cambios en el envase y en el contenido, algunos materiales por acción del calor pueden llegar a quebrarse, pierden fuerza, se dilatan disminuyendo sus propiedades de barrera a gases, todo esto reduce la protección del contenido dando cambios en su apariencia, sabor, olor y calidad. Las temperaturas bajas causan fragilidad en algunos productos, contracción en otros y eventualmente pueden romperse.

1.4.7. Luz. Un excesivo contacto con la luz puede causas decoloración de algunos materiales dando como resultado una disminución en la protección contra los rayos UV y deterioro en el producto.

1.4.8. Olor. La fuerza del olor puede ser impartido por el envase por muchos caminos. Primero el material por sí solo puede tener olor y si esta en contacto con el producto por mucho tiempo puede impartirle dicho olor, por otro lado el material envasado si presenta olor debe mantenerse, por lo que es importante elegir materiales que no impartan olor pero que protejan el producto para que no pierda su olor característico.

1.4.9. Resistencia a microorganismo. Los microorganismos, los cuales incluyen hongos y bacterias, causan un gran daño a los productos empacados. Son miles y millones de especies de bacterias y hongos y se pueden encontrar en el suelo, agua y aire; bajo condiciones favorables de temperatura, humedad y luz pueden contaminar cualquier producto.

Muchos materiales de empaque no son susceptibles al ataque por microorganismos, pero muchos productos que son envasados si son susceptibles a ataque por microorganismos por lo que se debe elegir materiales que le den protección al producto de un ataque por microorganismos.

Otras son las funciones pero que se relacionan con las anteriores y se muestra en la siguiente tabla.

FUNCIONES	CONSIDERACIONES
Protección	A prueba de gas, humedad, impermeabilidad, protección contra los rayos del sol y ultra violeta, protección contra agentes atmosféricos, conservación de sabor, aroma y características organolépticas.
Estabilidad	Protección contra agentes químicos, climatización, protección contra el calor, contra el frío, contra la congelación, contra la radiación, contra gases, contra temperaturas, contra aceites, contra agua
Maquinabilidad	Hermeticidad, deslizamiento, dotado de elasticidad, aprueba de contracción térmica, estabilidad dimensional, aptitud para adhesivos.
Comodidad	Portabilidad, fácil de abrir y cerrar, unidad de distribución, apto para impresión, modulable, posibilidad de reutilizar.
Factor económico	Precio unitario, productividad, racionalización del empaque, carga y descarga: transporte, normalización, almacenamiento, sistematización, empaque adecuado.
Resistencia Física	Resistencia a la tracción, al estiramiento, al desgarre, a la flexión, al corte, al rozamiento, la compresión, la punción y a golpes.

Higiene	Protección contra entrada de objetos extraños, contra olores desagradables, seguridad, control de reglamentación, protección contra falsificación, protección contra microorganismos, contra descomposición, a prueba de cambios de color.
Comercialidad	Aptos para rotulación, transparencia, fácil de diferenciar, que sea agradable
Aspecto Social	Apto para el proceso residual, suministro estable de recursos, reducción de recurso de energía

Tabla 1.1 Propiedades y consideraciones de un envase

Sin lugar a duda, es muy importante que el envase primario en la industria farmacéutica cumpla con las funciones antes señaladas por lo que los envases han venido a tomar un papel muy importante.

1.5. ENVASE VS PRODUCTO

Cuando se piensa en un envase se debe considerar su capacidad de protección de acuerdo a las características del producto envasado, siendo las alteraciones más comunes las siguientes:

- *Reacciones Oxidativas.* El oxígeno ocasiona daños muy grandes dado que puede reaccionar con el principio activo y/o los excipientes dando mal aspecto y disminución de la potencia del principio activo. El oxígeno también favorece el desarrollo de microorganismos
- *Pérdida o Ganancia de Humedad.* La pérdida o ganancia de humedad ocasiona modificaciones en el producto, así, si hay una ganancia de humedad se ve favorecido el desarrollo de microorganismos
- *Pérdida o Absorción de Compuestos Volátiles.* Cuando un medicamento pierde o disminuye su aroma original se considera que se ha perdido calidad.

- *Contaminación por Microorganismos.* Las alteraciones que ocasionan los microorganismos son una de las causas del deterioro de los medicamentos por lo que los envases deben diseñarse de tal forma que inhiban el crecimiento de los mismos
- *Acción de la luz.* La luz ejerce cambios, ya que acelera reacciones químicas. Al respecto se ha encontrado que el efecto de luz sobre el producto es inversamente proporcional a la longitud de onda de la radiación, por lo que los rayos ultravioleta degradan más a los medicamentos que los rayos del espectro visible.

En resumen el tipo de interacciones entre los envases y el producto pueden ser clasificados en tres tipos: Permeación, Absorción y Migración.

- *Permeación:* Son aquellas interacciones donde el envase permite el paso a través de él de elementos del medio ambiente al producto y del producto al medio ambiente.
- *Absorción:* Interacciones donde el producto altera o ataca al envase
- *Migración:* Interacciones en las cuales algunos elementos del envase pasan al producto.

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, los envases primarios deben diseñarse pensando en la protección mecánica del producto, así como en protección que evite las alteraciones descritas, pudiendo resumirse que las características que deben tener un envase son las siguientes:

- Características Mecánicas Adecuadas
- Permeabilidad al vapor de agua
- Permeabilidad a los Gases
- Permeabilidad a los aromas
- Permeabilidad al Agua y a las grasas
- Protección a la Luz
- Grado FDA
- Debe ser inerte

- Debe ser compatible con el producto
- Debe ser inocuo. No debe ceder productos tóxicos

1.6. MATERIALES DE ENVASES Y CARACTERÍSTICAS

Generalmente los medicamentos han sido envasados en materiales de vidrio pero cada vez más en envases de plásticos, alguna de las razones se muestran a continuación:

PLÁSTICO	VS	VIDRIO
Ligero		Pesado
Económico		Caro
Fácil de procesar		Difícil de procesar
Bajo consumo de energía		Alto consumo de energía
Resistencia al impacto		Frágil
Rígidos, flexibles		Rígido
Muy buena barrera al oxígeno		Excelente barrera al oxígeno
Buenas propiedades mecánicas		Pobres propiedades mecánicas

Aunado con el gran avance que se tiene en la industria del plástico, habiéndose logrado materiales con menor costo, características físicas de resistencia mecánica, apariencia, barrera a gases, alta barrera a humedad, a los rayos U.V, entre otras

1.6.1 CARACTERÍSTICAS

1.6.1.1 VIDRIO

El vidrio no es un material cristalino, en el sentido estricto de la palabra, los cristales que lo constituyen son muy pequeños, en un rango de 0.1 micrómetros de tamaño. Por definición, un cristal es una repetición de unidades idénticas, y el vidrio no cumple con este requisito, es más realista considerarlo como un líquido congelado; su estructura depende más bien de su tratamiento térmico que de su composición química.

Los tipos de vidrio se han clasificado en 4, que son los siguientes:

- *Tipo I.* Vidrio Borosilicato. Este tipo de vidrio es utilizado para la fabricación de envases farmacéuticos (inyectables, ampollitas) debido a su naturaleza neutra dado su contenido de Boro, es substancialmente más resistente a ataques por álcalis que el vidrio regular, aunque si bien, ésta resistencia varía con el tipo de material álcali.
- *Tipo II.* Vidrio Calizo Tratado. Este tipo de vidrio es utilizado para envases que contengan sueros o inyectables debido a su superficie libre de álcalis y que su superficie esta tratada con Frenó o Dióxido de azufre.
- *Tipo III.* Vidrio Calizo. El vidrio mas comúnmente utilizado en los envases para cosméticos, perfumes y para preparados inyectables con vehículos no acuosos o bien para polvos inyectables.
- *Tipo IV.* Vidrio No parenteral. Vidrio utilizado exclusivamente para los productos no inyectables.

Los componentes principales en la formulación del vidrio son:

- Óxido de silicio sílica (SiO_2) 73%
- Óxido de Sodio (Na_2O) 14%
- Cal. Carbonato de Calcio (Ca_2Co_3) 11 %

Proceso de fabricación del vidrio. En la manufactura del vidrio, la sosa, arena y piedra caliza son mezcladas con el culleta (pedacería de vidrio que sirve para ayudar al mezclado), todos estos elementos posteriormente son alimentados al horno. La sosa se mezcla en primer término, actuando como un solvente para la arena, la cual requeriría una temperatura mucho más elevada para lograr su fundición. Con una flama de gas se mantiene el material en el tanque entre 1480 y 1590 °C. Dentro del tanque se conjuntan corrientes de gases formadas por el vidrio fundido, las cuales mezclan cada lote de materiales frescos uniformemente con el material fundido previamente en el horno.

La densidad del vidrio frío tal como lo conocemos es de 2.61 GR /cm³, misma que se altera cuando el vidrio es calentado llegando a 0.75 GR / cm³, cuando logra el llamado punto de ablandamiento.

El vidrio puede pigmentarse obteniendo coloraciones como: ámbar, verde y ópalo. Se ha desarrollado un método para adicionar el material para coloración en el horno, consiste en agregar el agente en la última etapa del horno próxima a la dosificación de la vela, de esta forma pueden fabricarse órdenes pequeñas de colores especiales.

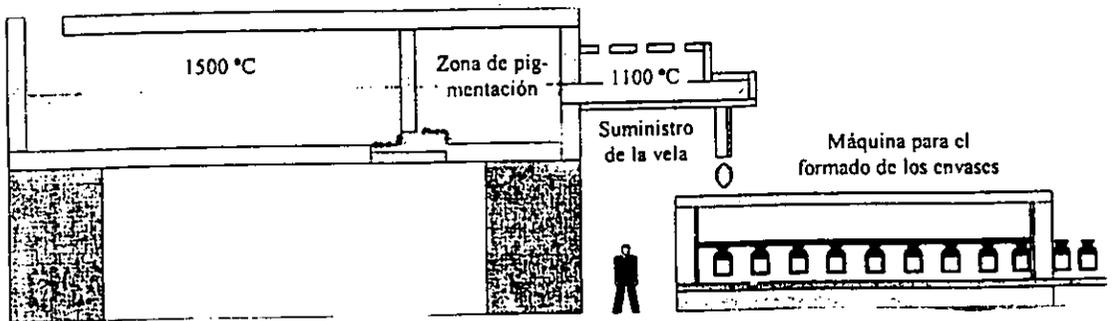


Figura 1.1 Horno para fundición de vidrio.

Los principales envases utilizados en la industria farmacéutica de vidrio son frascos para jarabes, emulsiones y suspensiones, envases para inyecciones y sueros.

1.6.1.2 PLÁSTICOS

Existen muchos tipos de plásticos, los plásticos están formados por moléculas en estructuras cristalinas o amorfas. El ingrediente principal de los plásticos son los polímeros que tienen un elevado peso molecular, ya que son cadenas largas que contienen miles de moléculas.

Los polímeros son elaborados a partir de moléculas simples llamadas monómeros.

Los envases primarios de plásticos y sus accesorios empleados para preparados farmacéuticos están compuestos de polímeros tales como:

- PEAD: Polietileno de alta densidad
- PEMD: Polietileno de media densidad
- PEBD: Polietileno de baja densidad
- PVC: Cloruro de polivinilo
- PP: Polipropileno
- PS: Poliestireno

También a estos polímeros se les adicionan aditivos de acuerdo a la propiedad que deseamos tener en el envase, así, se utilizan plastificantes, lubricantes, antiestáticos, estabilizadores, antioxidantes, etc.

Los envases más utilizados son: Botellas, frascos, tubos, jeringas, goteros, insertos, tapas; estos pueden ser fabricados por procesos de: Inyección, extrusión, sople, moldeo, principalmente.

CAPÍTULO II
EL MUNDO DEL PLÁSTICO

2.1. GENERALIDADES

Plásticos, es una palabra que deriva del griego "Plastikos" que significa "Capaz de ser Moldeado". Los plásticos son parte de la gran familia de los Polímeros.

Polímero es una palabra de origen latín que significa poli = muchas y meros = partes, de los cuales se derivan también productos como los adhesivos, recubrimientos y pinturas.

Técnicamente los plásticos son sustancias de origen orgánico formadas por largas cadenas macromoleculares. Se obtienen mediante reacciones químicas entre diferentes materias primas de origen sintético o natural. Es posible moldearlos mediante procesos de transformación aplicando calor y presión.

2.2. HISTORIA

La historia de los plásticos comenzó con las resinas naturales que se utilizaban para elaborar objetos de uso práctico. Resinas como el betún, la gutapercha, la goma laca y el ámbar, son extraídas de ciertos árboles, y se utilizaban en Egipto, Babilonia, la India, Grecia y China. En América se conocían antes de la llegada de Colón el hule o caucho.

Después de muchos años de investigación durante el siglo XIX, se llegaron a resinas semisintéticas y sintéticas por tratamientos químicos y físicos de resinas naturales. El siglo XX puede considerarse como "La Era de los Plásticos". Muchos laboratorios concentraron sus esfuerzos en el desarrollo de nuevos plásticos, aprendiendo las técnicas para encausar y dirigir casi a voluntad las reacciones químicas para la obtención de nuevos plásticos. Las actuales tendencias van enfocadas al desarrollo de catalizadores para mejorar las propiedades de los materiales y la investigación de las mezclas y aleaciones de polímeros con el fin de combinar las propiedades de los ya existentes.

A continuación se presenta un cuadro de la Historia del plástico.

AÑO	INVESTIGADORES	DESCUBRIMIENTO Y AVANCES
1839	Charles Goodyear	Primera resina semisintética
1850	Alexander Parker	"Parkesina" (nitrocelulosa)
1860	Hermanos Hyatt	Celuloide, utilizado para peines, bolas de billar y películas fotográficas
1897	Krische y Spitteler	caseína mas formaldehído para la elaboración de botones

1899	Leo H. Baekelan	primera resina totalmente sintética, "la baquelita" que es una resina fenólica
Siglo XX		"Era del Plástico"
1907	Staudinger	Trabaja en la fabricación de poliestireno (PS)
1907	Otto Rhom	Enfocaba sus estudios en el acrílico
1930		producción industrial del poliestireno y el acrílico
1930-1950	varios investigadores	descubren el nylon (poliamida), polietileno de baja densidad y el teflón (politetrafluoroetileno)
1952	K. Ziegler, G. Natta	Descubren sustancias catalizadoras
1960	varios investigadores	Descubren resinas epóxicas, poliésteres insaturados, poliuretano
1960-1980		Producción de plásticos de altas propiedades como polisulfonas
años siguientes	varios investigadores	Modificaciones de los plásticos mediante: espumación, cambios de estructura química, copolimerización, mezcla con otros polímeros y con elementos de carga y de refuerzo

Cuadro 2.1. Historia de los plásticos

2.3. INCIDENCIA ECONÓMICA

En la época actual, basta con observar a nuestro alrededor y analizar cuántos objetos son de plástico, para visualizar la importancia económica. En 1990 la producción mundial de los plásticos alcanzó los 100 millones de toneladas y para el 2000 se estima que llegará a 160 millones de toneladas.

El consumo de plásticos sólo se encuentra por abajo del consumo de hierro y acero, pero debe tomarse en cuenta que estos tienen una densidad entre seis y siete veces mayor a la de los plásticos.

Actualmente los plásticos están abarcando mercados del vidrio, papel y metales debido a sus buenas propiedades y su relación costo-beneficio.

2.4. OBTENCIÓN

2.4.1. REACCIONES DE SINTÉSIS

Las reacciones por las cuales se obtienen los polímeros se llevan a cabo con un catalizador, calor o luz, en las cuales dos o más moléculas relativamente sencillas

llamadas monómeros(*1) se combinan para producir moléculas muy grandes. A esta reacción se le llama Polimerización.

Los plásticos se obtienen generalmente por las siguientes vías:

- Radicales libres: consiste en el acoplamiento de monómeros iguales, mediante la abertura de un doble enlace y la consiguiente unión de otro monómero para formar cadenas. En este proceso no se obtiene productos secundarios.
- Policondensación: consiste en el acoplamiento de monómeros distintos en el cual reaccionan perdiendo partes de sí mismos y se condensan en forma de agua(*2).
- Poliadiación: la reacción de poliadiación se lleva a cabo de manera análoga a la policondensación, la diferencia radica en que no se produce la pérdida de moléculas(*3).

2.5. CLASIFICACIÓN

Los plásticos se pueden clasificar de acuerdo a su comportamiento a la temperatura, polaridad y clasificación por su consumo en México, siendo estos las más importantes.

2.5.1. COMPORTAMIENTO A LA TEMPERATURA

Con base a este criterio, los polímeros se clasifican en: termoplásticos, termofijos y elastómeros

TERMOPLÁSTICOS

Son macromoléculas lineales o ramificadas, unidas unas con otras mediante fuerzas intermoleculares.

Sus características generales son:

(*1) En general se considera al etileno, propileno y butadieno como materias primas básicas para la fabricación de una extensa variedad de monómeros que son la base de todos los plásticos.

(*2),(*3) Con la policondensación y poliadiación se pueden obtener copolímeros formados de dos monómeros diferentes

- transformarse de sólido a líquido y viceversa por acción del calor,
- se disuelven o se hinchan al contacto con solventes
- en estado sólido pueden deformarse permanentemente después de aplicar una fuerza
- a temperatura ambiente pueden ser blandos o duros, frágiles y rígidos

Los termoplásticos se subdividen en amorfos y semicristalinos

a) Amorfos: se caracterizan por que sus moléculas que están en ramificaciones están en desorden, este arreglo molecular permite el paso de la luz, por lo que este tipo de plásticos son transparentes o translúcidos, todos los termoplásticos en estado fundido son amorfos, ejemplos de termoplásticos amorfos son: cloruro de polivinilo (PVC), poliestireno (PS), policarbonato (PC), acrílico (PMMA).

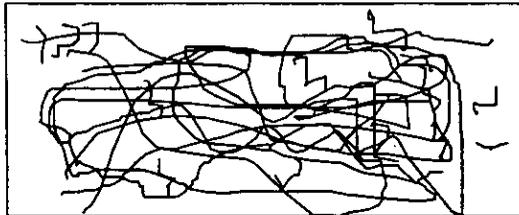


Figura 2.1. Modelo Estructural de un Termoplástico Amorfo

b) Semicristalinos: se caracterizan por que el orden molecular es relativamente bueno. En el se aprecia cierto paralelismo, son generalmente opacos, presentan zonas amorfas, ejemplo de plásticos semicristalinos son: poliamidas (PA), polipropileno (PP), polietileno de alta densidad (PEAD), poliacetales (POM), polietilén tereftalato (PET).

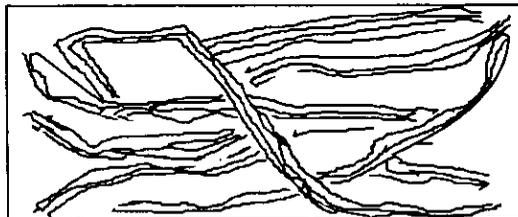


Figura 2.2. Modelo estructuras de un termoplástico semicristalino

TERMOFIJOS

Son plásticos que se mantienen rígidos y sólidos a temperaturas elevadas. Se obtienen por reticulación de productos líquidos de bajo peso molecular.

Sus características son:

- son moldeables plásticamente
- son infusibles y resisten altas temperaturas
- no pueden ser disueltos y muy rara vez se hinchan
- a temperatura ambiente, son duros y frágiles

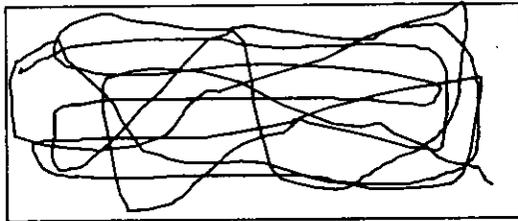


Figura 2.3. Modelo estructuras de un termofijo

ELASTOMEROS

Son materiales elásticos en donde sus macromoléculas están entrecruzadas por enlaces químicos.

Sus principales características son:

- son materiales elásticos que recuperan casi totalmente su forma original después de liberar una fuerza sobre ellos
- son insolubles y no pueden fundir mediante aplicación de calor

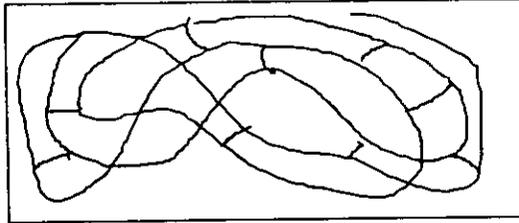


Figura 2.4. Modelo estructural de un elastómero

2.5.2. POLARIDAD

La clasificación de acuerdo a la polaridad es importante ya que la polaridad imparte ciertas propiedades a los plásticos que son importantes para su elección.

- *Alta polaridad:* Poliamidas, poliuretanos, ésteres de celulosa y plásticos termofijos
- *Polaridad media:* Estireno-acronitrilo, policloruro de vinilo y termoplásticos tipo éster
- *Polaridad baja:* Copolímeros de etileno y ésteres insaturados
- *No polares:* Polietileno, polipropileno y poliestireno

A medida que aumenta la polaridad, aumentan los valores de las propiedades como resistencia mecánica, dureza, rigidez, resistencia a la deformación por calor, absorción de agua y humedad, resistencia a solventes y aceites minerales, permeabilidad al vapor de agua, adhesividad y adherencia sobre piezas metálicas y la cristalinidad.

Por otro lado, cuando la polaridad aumenta, disminuyen las propiedades de dilatación térmica, poder de aislamiento eléctrico, la tendencia a acumular cargas electrostáticas, la permeabilidad a gases no polares como oxígeno, nitrógeno y bióxido de carbono.

2.5.3. CLASIFICACIÓN POR SU CONSUMO

Por su consumo los plásticos se dividen en:

a) *Comodities*: son los más utilizados y tienen buenas propiedades, en este grupo se encuentran el polietileno (PE), cloruro de polivinilo (PVC), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y polietileno tereftalato (PET)

b) *Versátiles*: también es un grupo de plásticos en que su consumo es alto y se caracteriza por requerir alta creatividad para el diseño de productos, principalmente de apariencia, color y forma. Incluyen plásticos como el acrílico, poliuretano y el grupo de plásticos termofijos como el silicón, resinas poliéster y epóxicas

c) *Técnicos o de ingeniería*: son plásticos que presentan un alto desempeño funcional con un excelente conjunto de propiedades como resistencia mecánica y límites de temperatura elevada, son más caros e incluyen a las poliamidas, poliacetales, policarbonato y poliéster termoplástico

d) *Especialidades*: son plásticos con propiedades sobresalientes, por ejemplo, bajo índice de fricción, elevada resistencia dieléctrica, y sobre todo un elevado precio, ejemplo el policarbonato (PC)

2.6. TIPOS DE PLÁSTICOS

En esta sección me gustaría hablar de las familias de los plásticos y su importancia desde un punto comercial, como veremos al estudiarlos, conoceremos los plásticos que se utilizan más en la industria farmacéutica para la fabricación de los envases primarios.

Podemos dividir a los plásticos en dos grandes grupos: termoplásticos y termofijos. Así mismo, los diferentes tipos de plásticos están agrupados en familias.

Dentro de los termoplásticos encontramos a las siguientes familias:

- Oleofinas
- Vinilos
- Estirenos
- Acrílicos
- Poliéster
- Policarbonato
- Polioxido de metileno

Dentro de los termofijos encontramos a las siguientes familias:

- Sistemas formaldehído

- Sistemas de poliéster insaturado
- Sistemas epóxicos
- Poliuretanos
- Silicones

Nos enfocaremos más en las familias de los termoplásticos, ya que dentro de estas familias se encuentra el mercado de envases para la industria farmacéutica.

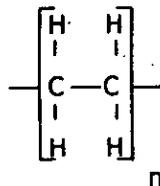
2.6.1. POLEOLEFINAS

Este grupo está formado por los plásticos más importantes a nivel comercial, su fórmula química consiste de átomos de carbono e hidrógeno exclusivamente.

Dentro de esta familia encontramos:

a) Polietileno (PE)

Su fórmula general es:

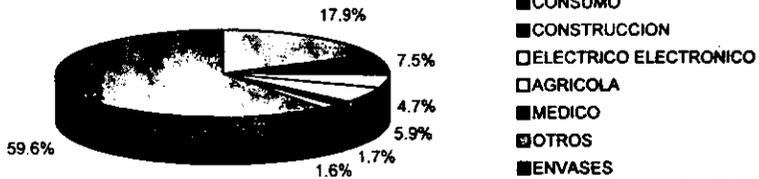


Su temperatura de fusión T_f se encuentre entre 110 y 135°C, es un plástico que presenta buenas propiedades mecánicas como son: flexibilidad y resistencia al impacto a bajas temperaturas.

Los polietilenos se clasifican según su densidad en: Polietileno de Baja Densidad (LDPE), Polietileno de Alta Densidad (HDPE), Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE). Los grados de polietileno también se clasifican por su peso molecular en Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE).

El Polietileno en sus tres variaciones es el plástico que ocupa el primer lugar en volumen de consumo nacional y mundial.

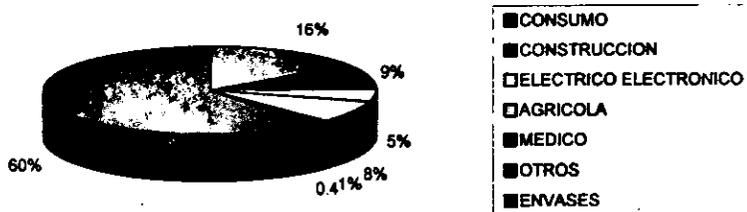
CONSUMO DE POLIETILENO EN MÉXICO 1996



- Polietileno de Baja Densidad (PEBD)

Tiene una estructura ramificada y es amorfo, se comporta como un material altamente flexible y su apariencia es translúcida. Sus principales aplicaciones son las bolsas, recubrimiento de alambre y cable, juguetes y tapas.

CONSUMO DE PEBD EN MÉXICO 1996

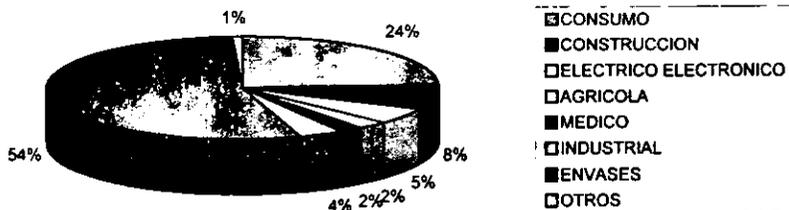


- Polietileno de Alta Densidad (PEAD)

Tiene una estructura ramificada y es cristalino, presenta una menor flexibilidad que el de baja densidad debido a su mayor peso molecular, por lo que se clasifica como un plástico semi-rígido.

Los artículos fabricados con este tipo de Polietileno son cubetas, tinas, recipientes de cocina, botellas para jugos, shampoos, productos químicos y aceites industriales, así como cajas para refrescos, tarimas, juguetes, tapas, entre otros.

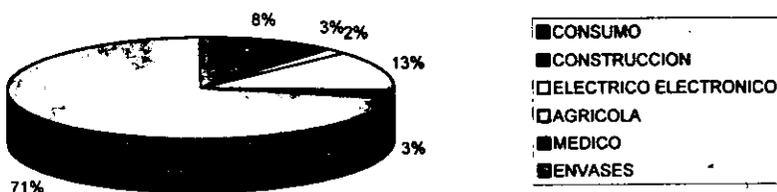
CONSUMO DE PEAD EN MÉXICO 1996



- Polietileno Lineal de baja densidad (PELBD)

Su estructura es lineal con ramificaciones cortas a lo largo de una estructura lineal, es utilizado cuando se requiere mayor impacto, resistencia al rasgado y resistencia química en general.

CONSUMO DE PELBD EN MÉXICO 1996



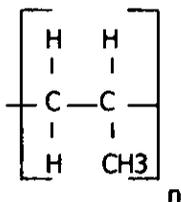
- Polietileno de ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM)

Este tipo de Polietileno presenta un peso molecular 10 veces mayor al del Polietileno regular, tiene una elevada cristalinidad, resistencia química, al envejecimiento, a la abrasión y al impacto.

Sus aplicaciones como sustituto de metales para la fabricación de engranes, levas, poleas, tornillos alimentadores son los más comunes en el mercado.

b) Polipropileno (PP).

Su fórmula general es:



El polipropileno, es uno de los plásticos conocidos como "comodities" por su alto volumen de consumo. En muchos aspectos es muy parecido al Polietileno de Alta Densidad.

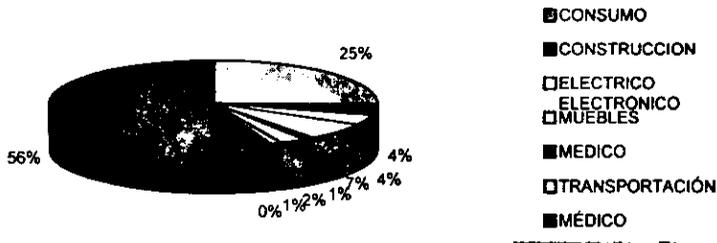
Su elevado punto de fusión de 175°C proporciona una mejor resistencia térmica, que permite su uso en productos que requieren esterilización o pasteurización por calor como lo son las jeringas desechables o envases para alimento o para la industria farmacéutica.

Presenta una excelente resistencia química. Puede ser ligeramente atacado por algunos hidrocarburos no polares, también es sensible a la degradación por oxidación con calor o radiación UV. Su resistencia a la abrasión es particularmente buena comparada con el Polietileno.

Existen dos tipos de Polipropileno: El Homopolímero y el Copolímero.

Las aplicaciones más importantes son las películas utilizadas en el empaque de botanas, pastas, galletas y productos secos en general, fibras textiles para bajo alfombras, raffia para la confección de costales, cuerdas, cintas adhesivas, carcasas de baterías, recipientes y contenedores para alimentos.

CONSUMO DE POLIPROPILENO EN MÉXICO 1996



c) Copolímero de Etileno y Acetato de Vinilo (EVA)

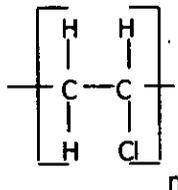
Es un termoplástico que se obtiene de la copolimerización del etileno con acetato de vinilo. Existen diferentes grados dependiendo del contenido de acetato de vinilo. Debido a que se reduce las cadenas de Polietileno, baja la cristalinidad y la rigidez del material. A medida que se incrementa el contenido de acetato de vinilo, aumenta la transparencia, flexibilidad, las propiedades de barrera y las superficiales.

Se aplica en la fabricación de películas termoencogibles, sellos para tapas de bebidas carbonatadas y en suelas espumadas para zapatos tenis y sandalias.

2.6.2. VINÍLICOS

a) Policloruro de Vinilo (PVC)

Su fórmula general es:



Es uno de los polímeros denominados comodities y se considera también como el más versátil. Tiene buena resistencia química y buenas propiedades aislantes

El PVC se utiliza para salvavidas y juguetes.

La mezcla del PVC con algún compuesto que modifica el impacto dando mejores propiedades mecánicas forma lo que se conoce como PVC-Rígido, que se utiliza para la fabricación de garrafones para agua, botellas para shampoo, blister pack, persianas, muebles y marcos de ventana.

La mezcla de PVC con plastificante que consisten en un cierto tipo de aceite que confiere flexibilidad al producto forma el PVC-Flexible, este tipo de PVC se utiliza en la fabricación de películas para envoltura de carnes y alimentos, bolsas, impermeables, juguetes inflables y calzado tenis y sandalias. Las telas y pieles sintéticas para tapicería de muebles y asientos automotores son también de este tipo de PVC.

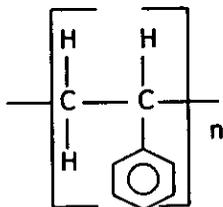


2.6.3. ESTIRÉNICOS

En este grupo se clasifican una gran variedad de homopolímeros y copolímeros de similar estructura química cuya peculiaridad es la presencia de un anillo aromático bencénico, proveniente del monómero de estireno que es la base de ellos.

a) Poliestireno (PS)

Su fórmula general es:



Básicamente, existen tres tipos de poliestireno:

- Poliestireno Cristal
- Poliestireno Impacto
- Poliestireno Expansible

Poliestireno Cristal

Se trata del homopolímero, es de estructura amorfa, se considera uno de los plásticos de mayor transparencia y brillo superficial, sin embargo, presenta alta rigidez y fragilidad.

Sus usos más comunes son los estuches para audio cassettes, envases y vajillas desechables, algunos juguetes, cancelería para interiores y joyería de fantasía.

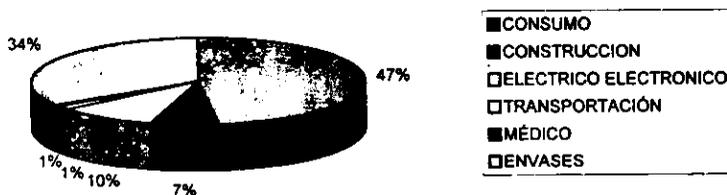
Poliestireno Impacto

Debido a la fragilidad del homopolímero de estireno, se desarrollaron grados con mayores índices de resistencia al impacto, a través de la copolimerización del estireno con polímeros de polibutadieno. El polibutadieno provoca una reducción de la transparencia.

Poliestireno Expandible

Cuando durante la polimerización del monómero de estireno se incorpora un agente expansor como el n-pentano se logra obtener un producto que puede ser espumado cuando se somete a un proceso que involucra el uso de vapor saturado. La espuma de Poliestireno presenta excelentes propiedades de aislamiento térmico y acústico, tiene muy baja densidad, utilizándose en construcción de viviendas, edificios, aislante de depósitos, vasos desechables de tipo térmico, empaques para uso agrícola, pesa y artículos frágiles que requieren protección contra golpes. Se distingue como un producto blanco muy ligero y de estructura celular que puede desmoronarse.

CONSUMO DE POLIESTIRENO EN MÉXICO 1996



b) Estireno Acrilonitrilo (SAN)

La copolimerización al azar de unidades repetitivas de acrilonitrilo con poliestireno permiten plásticos que tienen muchas propiedades útiles como son: transparencia, brillo superficial, resistencia térmica y química.

El SAN es común en aplicaciones de vasos de licuadora, vajillas y protectores de diversos aparatos eléctricos.

c) Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS)

El ABS es el resultado de la combinación de tres monómeros que originan un plástico que se presenta en una gran variedad de grados dependiendo de las proporciones utilizadas de cada uno.

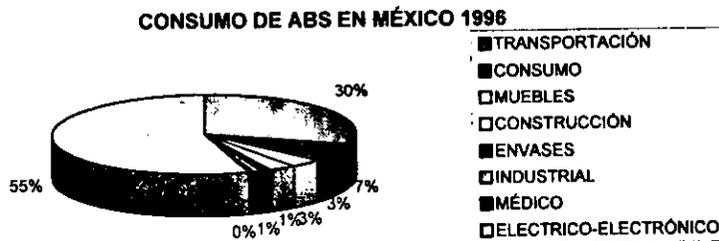
Cada monómero participa en el polímero impartiendo las siguientes propiedades:

Acrilonitrilo: Resistencia química y térmica

Butadieno: Resistencia al impacto

Estireno: Brillo y procesabilidad

Sus aplicaciones son aparatos eléctricos y domésticos, cubiertas internas de las puertas de refrigeradores y carcasas de computadoras, tubería sanitaria, industria automotriz.

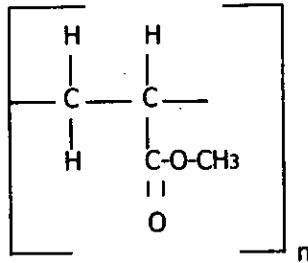


2.6.4. ACRÍLICOS

Existen un gran número de polímeros formados con unidades repetitivas de tipo Acrílico. Sin embargo, el Polimetil-Metacrilato es el único polímero de toda la serie, que tiene buenas propiedades térmicas para formar un plástico moldeable. Los demás tipos de polímeros acrílicos se emplean como adhesivos y pinturas.

a) Polimetil Metacrilato (PMMA)

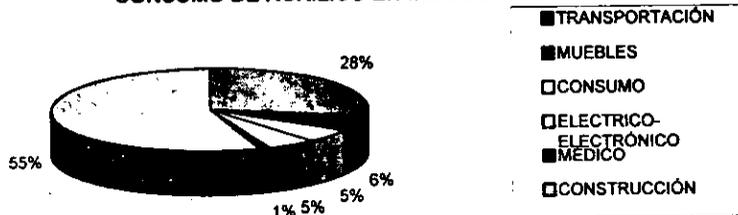
Su fórmula general es:



También conocida como acrílico su propiedad más sobresaliente es su excelente transparencia, buena rigidez, aceptable resistencia al impacto, gran resistencia a la intemperismo y buena resistencia química, excepto para algunos solventes.

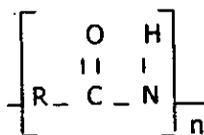
El Acrílico se puede utilizar para diversos artículos que van desde domos, piezas decorativas, luminarias, anuncios luminosos, reflectores de automóvil y muebles de baños.

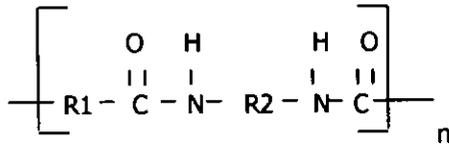
CONSUMO DE ACRÍLICO EN MÉXICO 1996



2.6.5. POLIAMIDAS

Su fórmula general es



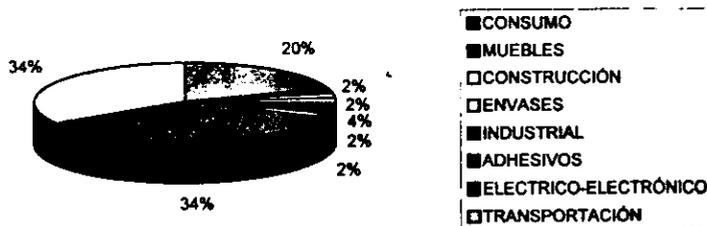


El grupo de las Poliamidas también conocidos como Nylons es uno de los más variados, se caracteriza por contener cadenas con unidades repetitivas de tipo Amida.

Tienen buenas propiedades mecánicas y químicas. Sobresalen su resistencia al desgaste y abrasión, así como a la fatiga, tensión e impacto. La resistencia térmica es particularmente buena.

Sus aplicaciones son numerosas de las que se encuentran engranes, bujes, carcazas de aparatos, tapones de gasolina, depósito de aceite, mangueras y cables, empaques de carnes y quesos envasados al vacío.

CONSUMO DE POLIAMIDAS EN MÉXICO 1996



2.6.6. POLIESTER TERMOPLÁSTICO

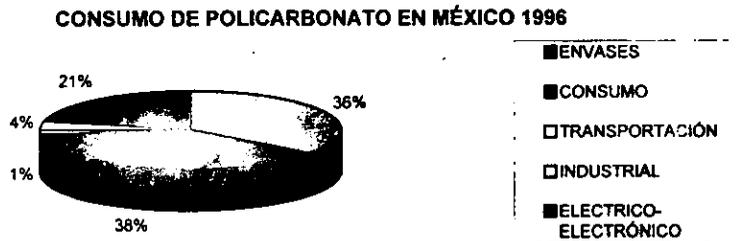
La característica de esta familia de polímeros es la presencia de eslabones éster. Estos grupos pueden destruirse con la presencia de moléculas de agua a elevadas temperaturas generando una reacción de hidrólisis, por lo que estos plásticos deben procesarse en un estricto estado seco.

El policarbonato puede ser considerado como poliésteres de ácido carbónico. Presenta una estructura amorfa y una baja tendencia a la cristalización.

La característica sobresaliente del PC es su resistencia al impacto y su transparencia, el PC de uso general es autoextinguible, la resistencia química de este plástico no es buena. Los hidrocarburos, ésteres, cetonas, aminas y bases fuertes pueden afectar severamente sus características físicas.

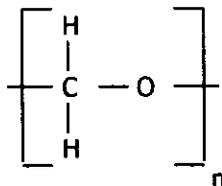
Entre las numerosas aplicaciones del PC se encuentran, las ventanas de seguridad de lugares públicos, domos, luminarias de la vía pública, faros automotores entre otras.

Debido a que es un material atóxico, se han abierto sus aplicaciones al sector de envases de alimentos, como son las botellas retornables para agua y leche, así como diversas aplicaciones de uso doméstico como biberones y recipientes para uso de hornos de microondas y finalmente en artículos para uso médico, ya que es un material que soporta diferentes tratamientos de esterilización.



2.6.8. POLIÓXIDO DE METILENO (POM)

Su fórmula general es:

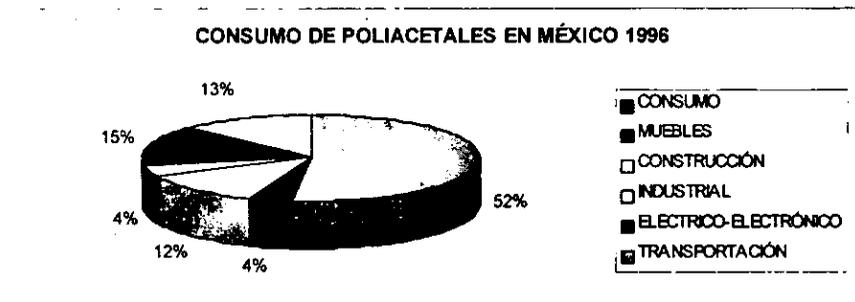


Este grupo de polímeros se caracteriza por la presencia de unidades repetitivas éter, están considerados como los plásticos de mayor cristalinidad, en consecuencia son opacos. Se les conoce como acetales.

Existen básicamente dos tipos de acetales:

- Homopolímeros
- Copolímeros

Ambos tipos de Acetales presentan excelentes propiedades mecánicas. Las aplicaciones se encuentran en el área automotriz en partes del carburador y de la bomba del combustible, así como cierres, encendedores, broches y en plomería, debido a su resistencia al agua fría y caliente, válvulas, llaves, regaderas y coladeras.



2.6.9. TERMOFLOJOS

La definición más simple de un plástico termoflojo es que son materiales rígidos que tienen una estructura molecular compleja tipo red, generada por una reacción no reversible entre dos o más componentes.

Existen diversos tipos de sistemas de Resinas termoflojas orientadas principalmente a las industrial de adhesivos, pinturas y recubrimientos. Actualmente, su empleo es cada vez menor debido a que son materiales no reciclables.

Dentro de los termoflojos se encuentran las siguientes familias:

- Sistemas formaldehído
- Sistemas poliéster Insaturado
- Sistemas epóxicos
- Poliuretanos
- Silicones

2.7. PRESENTACIONES DE LOS PLÁSTICOS

Existe una gran variedad de procedimientos de transformación de plásticos, cada uno de los cuales es resultado de la adaptación a las necesidades concretas de cada material y de las piezas que se desea obtener. Los polímeros termoplásticos se presentan en diversas formas:

Polvos (1-100 micrometros)
Pastas
Pellets (3 mm aproximadamente)
Aglomerados
Granulados

2.8. PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN

Un proceso de transformación se define, como la secuencia de etapas que tienen por objetivo crear un artículo con forma y dimensiones definidas y útiles a partir de materias primas plásticas.

Dentro de los procesos de transformación los más importantes son:

- Extrusión
- Inyección
- Soplado
- Termoformado

2.8.1 EXTRUSIÓN

El proceso de extrusión es un proceso en el que la resina es fundida por la acción de temperatura y fricción, es forzada a pasar por un dado que le proporciona una forma definida, y enfriada finalmente para evitar deformaciones permanentes.

Básicamente, un extrusor consta de un eje metálico central con álabes helicoidales llamado husillo o tornillo, instalado dentro de un cilindro metálico revestido con una camisa de resistencias eléctricas.

En un extremo del cilindro se encuentra un orificio de entrada para la materia prima, donde se instala una tolva de alimentación, generalmente de forma cónica;

en ese mismo extremo se encuentra el sistema de accionamiento del husillo, compuesto por un motor y un sistema de reducción de velocidad.

En la punta del tornillo, se ubica la salida del material extruído y el dado que de finalmente la forma del artículo. Todo extrusor consta de un sistema de enfriamiento para que el material ya extruído y tomado la forma no se deforme.

Con el proceso de extrusión se pueden fabricar principalmente: tuberías, mangueras, películas para bolsa, películas encogibles, películas para envolturas, película para envases, películas para pañal, laminas, recubrimiento de cable, pellets fabricación de compuestos (compounding), estos últimos se estudiarán más ampliamente en el siguiente capítulo.

En México, el proceso de extrusión es el más importante tomando en cuenta el volumen de plástico transformado. En 1995, más del 50% de todo el plástico moldeado se obtuvo por este proceso, sin considerar que los procesos de soplado y termoformado involucran una fase de extrusión.

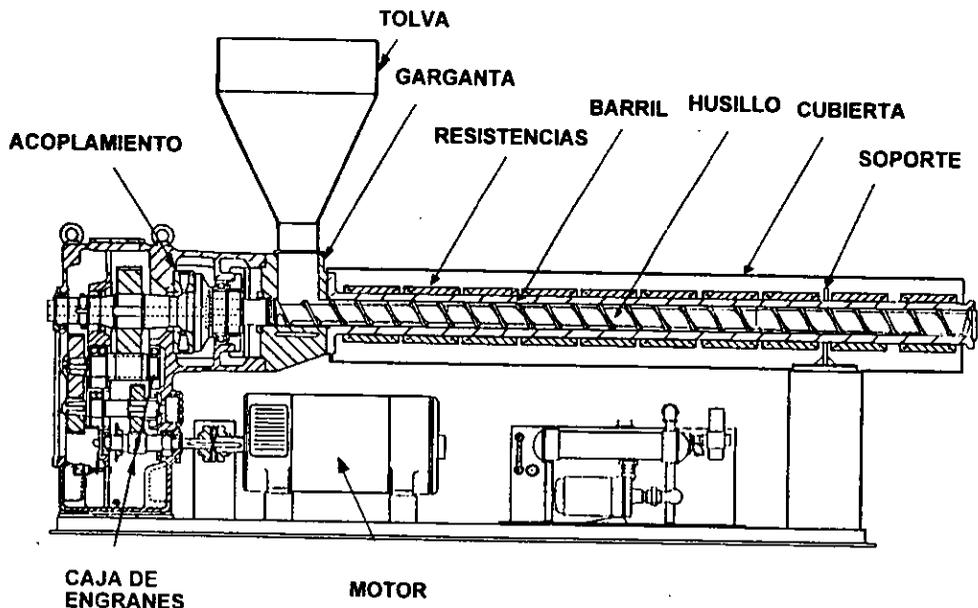


Figura 2.5. Partes principales de un Extrusor

2.8.2. INYECCIÓN

El moldeo por inyección, es un proceso intermitente para producir piezas de plástico que consiste básicamente de: un sistema de fusión y mezclado de la resina, diseñado para expulsarla a alta presión una vez que se encuentra en estado líquido; un molde metálico hecho de dos o más piezas, cuya cavidad tiene la forma exterior de la pieza deseada y; un sistema de cierre de molde que evita que éste se abra al recibir la presión interna del plástico fundido. Consta de un sistema de enfriamiento de molde, que es un elemento periférico.

El proceso de inyección, a pesar de no alcanzar los volúmenes de producción que se logran por el de extrusión, tiene su importancia en la gran variedad de artículos que se pueden generar y por tanto, la diversidad de mercados que puede abarcar.

Por medio de la inyección se logran desde piezas sencillas como una pluma, una cuchara desechable, juguetes, envases, etc.

El funcionamiento de una máquina de inyección está basado en un ciclo, el cual comienza cuando el material plástico es alimentado por la tolva en forma de pellets, pasa al cilindro de la inyectora, donde por acción del husillo y la fricción que generan calor el polímero se funde, se homogeneiza y se transporta hasta la punta de la unidad de inyección. Acumulada la cantidad para llenar las cavidades del molde, la unidad inyectora avanza hasta vaciar el material. El molde se encuentra perfectamente cerrado y bajo presión de la unidad de cierre, una vez lleno, el husillo mantiene una presión constante par evitar que el material se regrese. Con un sistema de enfriamiento del molde el material se enfría con la forma de la cavidad y es expulsado.

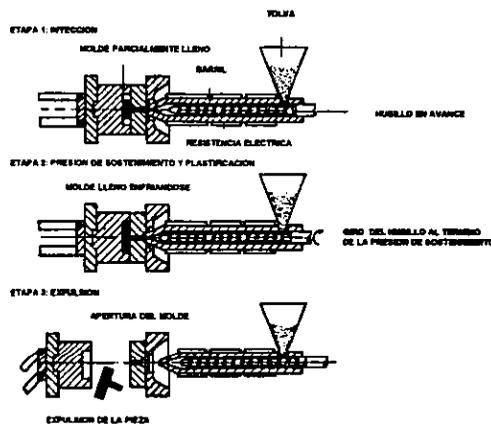


Figura 2.6. Etapas principales del ciclo de inyección.

2.8.3. SOPLADO

El moldeo por soplado es un proceso de producción de recipientes y artículos huecos, en donde una resina termoplástica es fundida, transformada en una preforma hueca y llevada a un molde final en donde, por la introducción de aire a presión en un interior, se expande hasta tomar la forma del molde, es enfriada y expulsada como un artículo terminado. Para la producción de la preforma, se puede considerar la mitad del proceso como un conjunto y utilizando el proceso de inyección o extrusión, permitiendo que el proceso de soplado se divida en dos grupos distintos: inyección-soplo y extrusión-soplo.

Prácticamente el moldeo de cualquier recipiente se puede lograr por medio de este proceso, siendo el único para la producción de recipientes de cuello angosto de alto consumo en industrial como la alimenticia (botellas para aceite comestible, agua potable, bebidas alcohólicas, envases para golosinas, etc), cosmética (recipientes para shampoo, cremas, lociones, perfumes, etc), farmacéutico (envases de tratamiento tipo ampollitas, muestras médicas, recipientes para medicamentos en pastillas, jarabes, soluciones, emulsiones, para suero, etc) y química, aunque en envases de cuello ancho, puede encontrar cierta competencia en el proceso de inyección.

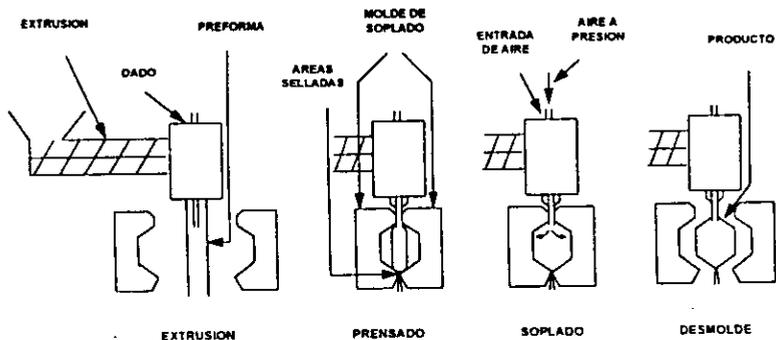


Figura 2.7. Proceso de Soplado

2.8.4. TERMOFORMADO

Es un proceso de transformación, donde una lamina de material termoplástico se moldea por acción de temperatura y presión. La temperatura ayuda a reblandecer la lamina y por medio de moldes y la intervención de vacío o presión, se adquiere la forma final.

El proceso de termoformado, tiene su mayor mercado en productos de vida corta como aplicaciones para envases y embalajes de alimentos y medicamentos (vasos, charolas para alimentos, cápsulas para productos farmacéuticos, blister pack para pastillas, etc) y artículos diversos (protectores para teclados de computadora, vasos, platos desechables, etc).

El proceso consiste en sujetar firmemente la lámina en un bastidor, calentamiento de la lámina por radiación, convección o conducción, formado por vacío, presión o mecánico, enfriamiento y desmolde.

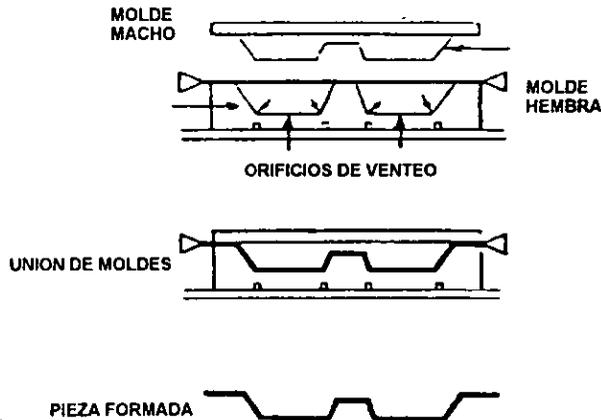


Figura. 2.8 Etapas del Proceso de Termoformado

CAPÍTULO III
ADITIVOS PARA PLÁSTICOS

3.1 GENERALIDADES

Una de las áreas que más se ha desarrollado de la industria del plástico es la de los aditivos, el hecho de incorporar aditivos antes de la transformación de los plásticos es una práctica ya necesaria, al utilizar aditivos mejoramos las propiedades y facilitamos la transformación de los plásticos.

Los aditivos son materiales inorgánicos y orgánicos, incorporados a los plásticos antes y durante su transformación, modifican sus propiedades, mejoran su presentación, aumentan su resistencia a medios externos y facilitan su procesamiento.

La función de los aditivos y la cantidad de éstos es muy variada, en la actualidad juegan un papel muy importante para que los productos terminados cumplan con las especificaciones que el mercado demanda, el avance de los aditivos se ha basado en cumplir con dichas especificaciones.

Para poder seleccionar el tipo de aditivo adecuado y la cantidad a usar, es necesario determinar las características y propiedades del plástico que son requeridas tanto por el procesador como por el usuario final, ya que cada polímero tiene su propio comportamiento.

Un aditivo debe cumplir con los siguientes requisitos:

- Fácil de dispersar en el plástico
- Mejorar propiedades al producto
- Facilitar el procesamiento
- No ser tóxico
- No desarrollar efectos secundarios

Los aditivos se comercializan en diferentes presentaciones como: líquidos, polvos, pastas y masterbatch(*4)

(*4) "Masterbatch" se define como un compuesto de plástico, el cual contiene una alta concentración de uno o más aditivos. Se utilizan en cantidades específicas con el plástico base, con el fin de obtener la concentración final requerida.

3.2 CLASIFICACIÓN

Actualmente, existe en el mercado una gran variedad de aditivos que se utilizan para modificar las propiedades y características de procesamiento de los materiales plásticos.

De acuerdo a la propiedad o característica de procesamiento que modifiquen o desarrollen, los aditivos se clasifican de la siguiente manera:

- Aditivos de Procesamiento
 - Estabilizadores al calor
 - Antioxidante
 - Lubricantes
 - Agentes deslizantes
 - Modificadores de flujo
 - Modificadores de viscosidad

- Aditivos Funcionales
 - Cargas
 - Plastificantes
 - Pigmentos
 - Modificadores de impacto
 - Retardantes a la flama
 - Supresores de humo
 - Agentes antibloqueo
 - Agentes antiestáticos
 - Absorbedores de luz UV
 - Agentes espumantes
 - Agentes de entrecruzamiento
 - Aromatizantes
 - Antifúngicos y antimicrobianos

- Aditivos Multifuncionales
 - Agentes nucleantes
 - Agentes de acoplamiento
 - Negro de humo

3.3 ADITIVOS DE PROCESAMIENTO

Los aditivos de procesamiento tienen la función principal de evitar que el polímero se degrade durante el tiempo que permanece en el equipo de transformación, proporcionando cualidades que facilitan su proceso como son:

- Eliminar la adherencia del plástico fundido en el equipo
- Mejorar el flujo para aumentar la velocidad de producción
- Disminuyen la degradación ante el efecto de temperatura
- Reducen desperdicios y costos, aumentando la productividad

En este grupo se encuentran:

3.3.1 ESTABILIZADORES AL CALOR

Los estabilizadores son utilizados principalmente para proteger compuestos de PVC que son altamente sensibles a la degradación térmica y que puede ocurrir a las temperaturas que se genera al mezclarse y durante su procesamiento. El resultado de la degradación térmica es la pérdida de propiedades mecánicas y decoloración de producto.

La inestabilidad del PVC se debe a la presencia de átomos de cloro en su molécula. Cuando es expuesto al calor se promueve el desprendimiento de moléculas de ácido clorhídrico en presencia de la humedad ambiental. Los estabilizadores al calor retardan el desarrollo de estas reacción química.

Existen dos tipos de estabilizadores al calor de acuerdo a la función que desarrollan:

- a) primarios
- b) secundarios.

a) *Estabilizadores primarios*: Este tipo de estabilizadores previenen la degradación térmica del PVC y tienen las siguientes características:

- Neutralizan el ácido clorhídrico generado

- Eliminan los puntos de inicio de reacción
- Previenen la auto-oxidación
- Reducen la fragmentación mecanoquímica funcionando como lubricantes internos

Los estabilizadores primarios más comunes son:

- Mercapturos de antimonio
- Jabones y sales de plomo
- Mezclas de metales
- Compuestos organometálicos de estaño

b) Estabilizadores secundarios: Estos aditivos no poseen el efecto de termoestabilización como tal, sin embargo, mejoran la efectividad de los sistemas de estabilizadores primarios. A este grupo pertenecen los siguientes compuestos, los cuales también se conocen como coestabilizadores:

- Fosfitos orgánicos
- Compuestos epóxidados

3.3.2 ANTIOXIDANTES

Estos aditivos ayudan a inhibir o retardar el mecanismo de oxidación-degradación de los polímeros, que se producen durante su fabricación o transformación.

Durante la polimerización para la producción de plásticos intervienen catalizadores(*5); éstos pueden no ser eliminados completamente en la etapa de purificación del polímero, por lo que las impurezas de catalizador en el plástico a procesar, originan que se inicie la oxidación. Los radicales libres presentes poseen afinidad con el oxígeno del catalizador y atraen hidrógeno produciendo hidroperóxidos inestables, los cuales pueden reaccionar en cadena con el polímero, reacción que no se detiene hasta que se produce un grupo inerte.

(*5) Los principales catalizadores son peróxidos como el peróxido de hidrógeno.

En la transformación del polímero, las temperaturas de procesamiento y la velocidad de producción elevada son condiciones propicias para la degradación del material.

Cuando un polímero se oxida presenta:

- Decoloración o amarillamiento
- Pérdida de propiedades mecánicas
- Rigidez
- Pérdida de peso

Los antioxidantes son utilizados por los productores de materiales plásticos que fabrican grados comerciales para aplicaciones específicas. Estos se usan generalmente en poliolefinas y poliestireno.

De acuerdo a su funcionamiento, los antioxidantes se clasifican en:

a) Primarios

b) Secundarios

a) Antioxidantes primarios: Inhiben la degradación oxidativa por medio de radicales libres: Son principalmente compuestos fenólicos y aminas aromáticas, que contienen grupos OH ó NH reactivos, que donan los hidrógenos para formar radicales libres.

Dentro de los compuestos fenólicos encontramos al Hidroxitolueno Butilado (BHT), compuestos fenólicos de alto peso molecular, Tiobisfenólicos, Tocoferoles (conocido como vitamina E).

b) Antioxidantes secundarios: Su función es descomponer los hidróxidos insaturados, por lo que no pueden utilizarse como antioxidantes únicos en el plástico, ya que sólo detienen la reacción en cadena pero no el inicio de la descomposición, se deben utilizar en combinación con los antioxidantes primarios para proporcionar mayor estabilidad.

Los compuestos más comunes contienen azufre o fósforo, los más conocidos son los tioéteres y los fosfitos.

3.3.3 AGENTES DESLIZANTES

Básicamente se utilizan en la fabricación de película proporcionando lubricación en la superficie de ésta, durante y después del procesamiento. Su función es la de migrar a la superficie de los plásticos, donde reducen el coeficiente de fricción, evitando así, la adherencia de las películas con la maquinaria, con el fin de incrementar la velocidad de llenado y empaclado.

Los principales deslizantes recomendados son la: oleamida, eurocamida, esteramida.

3.3.4 MODIFICADORES DE FLUJO

Los modificadores de flujo, también conocidos como ayudas de proceso, juegan un papel importante en los compuestos de PVC.

Modifican las propiedades del polímero de la siguiente forma:

- Disminuyen la temperatura de fusión del polímero
- Mejoran la estabilidad al calor
- Aumentan la resistencia del material al calor
- Reducen la fractura del polímero fundido
- Permite el procesamiento a elevadas velocidades
- Proporcionan una superficie de calidad en los productos
- Incrementan la homogeneidad en la masa fundida
- Aumentan la velocidad de producción
- Mejora las propiedades mecánicas

Dentro de los principales ayudantes de proceso se encuentran los homopolímero de metacrilatos, especialmente el Polimetilmetacrilato (PMMA), los copolímeros

como el Estireno- Acrílico, Acrílico-Etil-Acrilato, Estireno-Acrilonitrilo y polialfametril Estireno.

3.3.5 MODIFICADORES DE VISCOSIDAD

Modifican la viscosidad del polímero para facilitar su procesamiento y aplicación cuando se trabajan en forma manual y en cantidades pequeñas. Existen dos tipos:

a) Depresores: Como su nombre lo indica son aditivos que disminuyen la viscosidad del polímero fundido. Son ácidos grasos etoxilados.

b) Promotores: Sirven para incrementar la viscosidad del polímero fundido, evitan el escurrimiento del plástico cuando se aplica manualmente. Se emplea el estearato de aluminio o sílica.

3.3.6 LUBRICANTES

Se utilizan en los procesos de transformación de plásticos como inyección, extrusión y soplado, ya que su función principal es minimizar el calor generado en el polímero por fricción con el husillo, reducen la viscosidad y evitan la adhesión de la masa fundida con el husillo.

La estructura básica de estos aditivos es el ácido alquílico y sus derivados: ésteres, amidas, alcoholes y sales metálicas.

Los lubricantes se clasifican en:

a) Internos: Su función se lleva a cabo en las moléculas de la resina, cuando el material se encuentra fundido.

b) Externos: Presentan la cualidad de ser incompatibles con el polímero, por tal razón, al combinarlos con el material y alimentarlos a la tolva se crea una capa superficial que separa al plástico fundido del metal del equipo, por lo que evita que el material se fraccione en exceso.

c) Interno/Externos: Algunos Lubricantes son considerados como externos, pero tiene características de un interno y viceversa.

3.4 ADITIVOS FUNCIONALES

Sirven para modificar o incrementar las propiedades de los plásticos, así como para protegerlos de factores externos como la luz solar, el fuego o los microorganismos.

Con estos aditivos se obtienen plásticos con mejores propiedades ópticas, físicas o mecánicas y mejoran apariencia.

3.4.1 CARGAS Y REFUERZOS

CARGAS

Las cargas incrementan propiedades mecánicas de los plásticos y reducen costos. Las cargas se clasifican en dos grupos:

a) Orgánicas: Su característica principal es su baja densidad y costo, proporcionan buena procesabilidad, control de viscosidad y facilidad de moldeo. Se utilizan en termofijos y en algunos termoplásticos. Ayudan a reducir el encogimiento y deformación de piezas moldeadas, proporcionando estabilidad dimensional. Dentro de este grupo se encuentran: Harina de madera, cáscara de nuez, almidón, cáscara de arroz.

b) Inorgánicas: Incrementan la resistencia a la tensión, aumentan la densidad, mejoran resistencia dieléctrica, proporcionan opacidad, incrementa la compresión y resistencia química, reducen la expansión térmica y la contracción de molde, sin embargo, debido a la estructura de su partícula, originan abrasión a la maquinaria. En este grupo se encuentran: Carbonato de calcio, caolín, alúmina trihidratada, talco, sílica, mica, esferas de vidrio.

REFUERZOS

Se consideran refuerzos a las fibras, su función es la de incrementar la resistencia a la tensión(*6) o mejorar el módulo de flexión(*7).

Cuando se adicionan, se busca reducir costos y mejorar propiedades mecánicas. El refuerzo que más se utiliza es la fibra de vidrio, sin embargo, existen otras fibras de elevados módulos que son las fibras de carbono y cerámicas.

(*6) Es la máxima ó última carga de tensión por unidad de área de la sección transversal original de un espécimen de prueba

(*7) También llamada temperatura de deflexión bajo carga y es la temperatura a la cual un espécimen se reflexiona 0.25 mm aplicando una carga de 4.6 o 18.6 kg/cm³ bajo condiciones preestablecidas de prueba.

3.4.2 PLASTIFICANTES

Son aceites orgánicos de moderado o alto peso molecular, pueden estar en estado líquido no volátil o sólido de bajo punto de fusión. Se utilizan en un 80% para PVC incrementando el procesamiento, propiedades físicas y mecánicas. Estos aditivos solvatan las partículas de la resina de PVC cuando el plastificante sustituye a los enlaces polímero-polímero de la resina por los de plastificante-polímero, facilitando el movimiento en los segmentos de la cadena y provocando el incremento de flexibilidad.

Los plastificantes se clasifican en:

a) Primarios: presentan la facultad de poder solvatar al PVC, siendo compatibles con él, en este grupo se encuentran los ftalatos y ésteres fosfóricos.

b) Secundarios: presentan características limitadas de solubilidad y compatibilidad, por lo que no pueden ser utilizados como plastificantes únicos en una formulación, en este grupo se encuentran los: ésteres, ácidos epoxidados y trimetilatos

3.4.3 PIGMENTOS

Para poder comprender la función de estos aditivos, es necesario conocer la diferencia que existe entre pigmento y colorante; pigmento es un polvo de origen orgánico ó inorgánico, con un tamaño de partícula de 0.01 a 1 micrómetros, insolubles en el medio de aplicación y que tiene como función la de conferir color; colorante es un polvo de origen orgánico, soluble totalmente en el medio de aplicación y que confiere color a la sustancia.

Los pigmento y colorantes imparten color al plástico, dando así una mejor apariencia. Los pigmentos se emplean en la coloración de la masa de resinas poliméricas por medios mecánicos y los colorantes en artículos de coloración en baño o por solubilidad en el polímero, por ejemplo: fibras textiles naturales y sintéticas. Los diferentes tipos de colorantes y pigmentos se muestran en la siguiente tabla.

COMPUESTOS QUE IMPARTEN COLOR

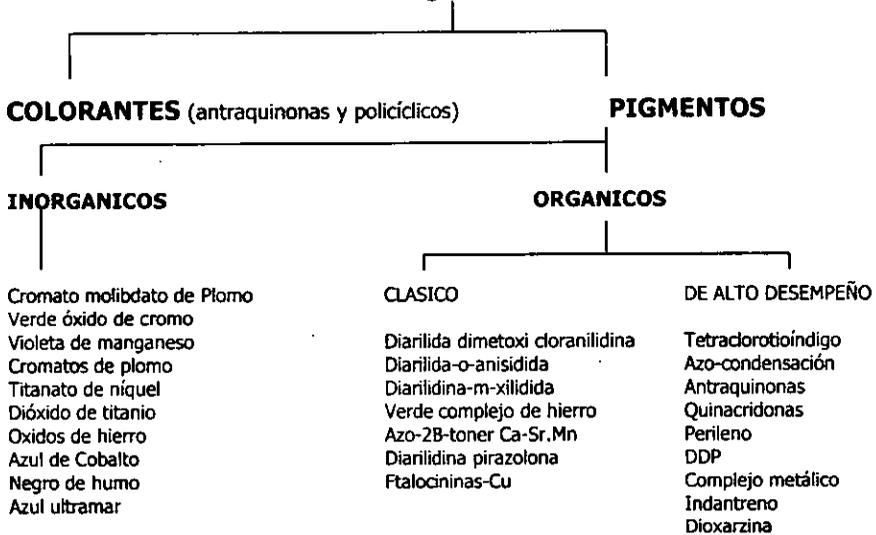


Tabla 3.1. Diferentes colorantes y pigmentos utilizados

3.4.4 MODIFICADORES DE IMPACTO

Cuando los productos plástico se someten a un impacto o golpe, éste atraviesa la matriz de la pieza en forma de vibraciones; algunos plásticos la absorben, otros no tienen esa capacidad, provocando su ruptura. Los modificadores de impacto son compuestos químicos que absorben y desvían la vibración hasta reducirla, evitando la fractura. Los modificadores de impacto son los siguientes: Copolímero de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), copolímero de metil metacrilato butadieno estireno (MMBS), copolímero de etileno y acetado de vinilo (EVA), poliacrilatos (PAE), polietileno clorado (CPE), copolímero de etileno propileno dieno (EPDM) y el hule butadieno.

3.4.5 RETARDANTES A LA FLAMA

Inhiben las características de flamabilidad de todos los plásticos y son: compuestos bromados, parafinas clorada, compuestos con fósforo, alúmina trihidratada, trióxido de antimonio.

3.4.6 SUPRESORES DE HUMO

Estos aditivos son compuestos que actúan durante la combustión de un polímero evitando la formación de humo, el cual se desprende en cantidades diferentes dependiendo de la superficie de ignición, la disponibilidad de oxígeno, así como de la estructura química y propiedades del material. Dentro de estos aditivos encontramos: trióxido de molibdeno, ferroceno y sus derivados, carbonato de calcio, entre otros.

3.4.7 AGENTES ANTIBLOQUEO

Evitan que las películas se adhieran unas con otras debido a la generación de cargas electrostáticas. Existen ceras, sales metálicas de ácidos grasos y sílicas.

3.4.8 AGENTES ANTIESTÁTICOS

Como aislante, los plásticos son receptivos de cargas electrostáticas y pueden mantenerlas a menos que se modifiquen para disiparlas.

La presencia de cargas electrostáticas crea problemas de atracción de polvo en la superficie, interferencias en el procesamiento, adhesión estática entre películas, dificultades para desmoldeo y chispas eléctricas.

Los agentes antiestáticos son de dos tipos:

a) Internos: Son aditivos que se mezclan con el plástico desde su procesamiento, de los que se encuentran los titanatos nealcoxi y los zirconatos.

b) Externos: Son aditivos que se aplican sumergiendo los productos moldeados en una solución de alcohol o jabón.

3.4.9 ESTABILIZADORES DE LUZ ULTRAVIOLETA (UV)

La protección de los plásticos a la degradación por efecto de la energía ultravioleta es muy importante en algunos mercados, como es el caso de los productos que estarán expuestos a la intemperie, la luz solar y luz ligeramente filtrada.

Este tipo de degradación se genera porque un grupo químico de la molécula, absorbe la luz ultravioleta (UV).

Los aditivos interrumpen la secuencia de reacción, protegiendo de los rayos UV al polímero, ya sea absorbiendo ésta o reprimiendo el estado excitado de la molécula o por inhibición del proceso de propagación.

Para seleccionar el tipo de estabilizador de la luz UV se deben tomar en cuenta algunos factores como:

- Espectro de absorción del polímero
- Efecto del estabilizador sobre el color
- Vida útil del producto
- La toxicidad, también se considera porque los estabilizadores UV orgánicos, tienden a migrar a la superficie.

Los aditivos se clasifican de acuerdo a su función en:

Absorbedores (ésteres de arílico, ésteres de aril, benzofenonas, etc.), protectores (el negro de humo) y reprimidores (compuestos de níquel orgánico).

3.4.10 AGENTES ESPUMANTES

Son compuestos químicos que al encontrarse a altas temperaturas se descomponen en gases, se utilizan para generar espacios en el material, reducir el peso y costo del producto final, incrementar resistencia mecánica, aislamiento acústico y térmico; de esta forma, se pueden obtener productos con otra apariencia y propiedades.

Durante el procesamiento, los agentes espumantes se integran dentro del polímero para crear una estructura celular.

Los agentes espumantes se clasifican en dos grupos: Físicos (clorofluorocarbonos, cloruro de metilo) y Químicos (compuestos azo, derivados de hidradna, semicarbácidas, tetrasoles, benzoxacinas)

3.4.11 AGENTES DE ENTRECruzAMIENTO

Unen las moléculas de los plásticos y forman puentes para incrementar propiedades mecánicas como resistencia a la tensión y propiedades químicas. Se pueden activar exponiendo el material a radiación o acondicionando agentes de entrecruzamiento a la mezcla.

Los más utilizados son los peróxidos orgánicos, como el de dicumilo y el bis(ter-butilperoxi) diisopropil benceno y copolímeros de etileno son de los más utilizados.

3.4.12 AROMATIZANTES Y DESODORANTES

Los desodorantes previenen que se generen malos olores, evitan la reacción de microorganismos con materia orgánica. Los agentes antimicrobianos más utilizados son los organometálicos que se aplican para bolsas de PVC y PE.

Los aromatizantes, son compuestos que imparten fragancias a los plásticos, como de madera, esencias frutales, florales y vegetales. Estas fragancias disimulan los olores que se originan dentro de las bolsas de basura o de envases, ayudan a mejorar la apariencia de juguetes o a incrementar la esencia de un producto.

3.4.13 ANTIFÚNGICOS

Evitan el crecimiento de microorganismos que producen puntos negros o manchas en la superficie de la pieza plástica originando fracturas y fallas eventuales, los más utilizados son. 10,10'-oxi-bis-fenoxarsina, 2,2-n-cotil-4-isotiazolin-3-ona, Zinc-2-piridinetiol-1-oxide y el 5-cloro-2-(2,4 diclorofenoxi) fenol.

3.5 MULTIFUNCIONALES

Son aditivos que se caracterizan porque cubren varias funciones en un plástico, se pueden utilizar para incrementar propiedades, pero a su vez mejoran las cualidades de procesamiento de los polímeros, originando que como compuesto único se obtenga mayores beneficios en un solo paso.

En este grupo se encuentran:

3.5.1 AGENTES NUCLEANTES

Son compuestos que generan un mayor número de núcleos, se utilizan en plásticos que tienen una velocidad de crecimiento de cristales media.

Estos aditivos aumentan la cristalinidad de los plásticos incrementando las siguientes propiedades: dureza del producto, módulo de elasticidad (*8), resistencia a la tensión, transparencia, elongación en el punto de ruptura(*9), resistencia al impacto, reduce ciclos de moldeo, disminuye la temperatura de cristalización, por lo tanto se requiere menor tiempo de enfriamiento en el proceso.

3.5.2 NEGRO DE HUMO

Pertenece al grupo de los aditivos multifuncionales ya que posee una extensa variedad de utilidades, ya sea como estabilizador a los rayos ultravioleta, antioxidante térmico y antiestático.

(*8) Es la última o máxima carga de tensión por unidad de área de la sección transversal original de un espécimen de prueba

(*9) Es el incremento de la longitud, resultado de un esfuerzo de tensión, expresado como un porcentaje de la longitud original

CAPÍTULO IV

ADITIVOS ANTIMICROBIANOS PARA PLÁSTICOS

4.1. GENERALIDADES

Los polímeros sintéticos en la actualidad han reemplazado a los metales y vidrio en el área de empaque. Debido a que los plásticos son mas económicos, durables, ligeros y tienen buenas propiedades de resistencia.

Un área de los plásticos que poco se considera al elegir un plástico para empaque, es su biodegradación. Aunque el término biodegradable es utilizado para referirse a todos los plásticos degradables, este concepto se aplica también al deterioro de los plásticos causados por enzimas de ciertos microorganismos, los cuales transforman el polímero en fragmentos de bajo peso molecular, causando cambios físicos debido a la escisión de cadenas y cambios químicos con la formación de varios grupos funcionales, derivados de la estructura original del polímero.

Son varios los factores que determinan la biodegradación de los plásticos, para un ingeniero de empaques es importante conocer estos factores para determinar el plástico adecuado para el envase.

Muchos polímeros son resistentes al ataque por microorganismos por que aparentemente los microorganismos no los asimilan directamente, sin embargo, la presencia de aditivos en el plástico pueden ayudar al crecimiento de microorganismos capaces de degradarlos. Aditivos como plastificantes, lubricantes, estabilizadores, ayudas del proceso, pueden favorecer dicha biodegradación

Actualmente el avance en el área de aditivos antimicrobianos puede abrir posibilidades de nuevas formulaciones en el área de envases, mejorando sus propiedades y cubriendo así los requerimientos de un envase.

Un aditivo antimicrobiano tiene la función de proteger al material plástico de un ataque por microorganismos.

4.2. CONSIDERACIONES EN LA BIODEGRADACIÓN DE POLÍMEROS

a) La estructura de los plásticos: La estructura química influye en la proporción y extensión de biodegradación. En algunos casos el peso molecular es un factor muy importante como en el caso del polietileno de alto peso molecular que es extremadamente resistente, mientras que el polietileno de bajo peso molecular es susceptible a degradarse. La presencia de ciertos grupos funcionales que son más propensos al ataque microbiológico también influyen en la biodegradación.

b) Carácter hidrofílico e hidrofóbico: El carácter hidrofílico (absorber agua) e hidrofóbico (rechazar el agua) de los polímeros influyen en la biodegradación ya que las reacciones catalizadas por enzimas ocurren en medio acuoso y un polímero que posea esta cualidad (hidrofílico) tiene mayor susceptibilidad a ser degradado.

Los polímeros sintéticos tienen enlaces hidrolizables con grupos químicos como son: amida, enamina, éster, urea y uretano son susceptibles a la degradación por microorganismos.

c) Ramificación de las cadenas de los polímeros: Las cadenas altamente ramificadas de los polímeros con un peso molecular menor de 400 g / mol se ha encontrado que son biorresistentes. Los polímeros tienden a cristalizarse debido a la repetición de sus unidades formadoras, haciendo a los grupos hidrolizables inaccesibles a las enzimas, por lo que se concluye que un polímero sintético de cadenas largas es menos probable que cristalice y por lo tanto más probable que sea atacado por las enzimas que un polímero de cadena corta.

d) Movilidad de las cadenas de los polímeros: La movilidad de la cadena también es muy importante ya que entre más grande sea el volumen libre de la cadena mayor es el acceso de la enzima, así que, los polímeros que tienen un grado de flexibilidad conformacional mayor, son más fácilmente degradados. Las cadenas de polímeros flexibles permiten que el sitio activo de la enzima se adapte, por ello, los alifáticos son más fácilmente degradables que los aromáticos.

e) Agua: El agua es esencial en el crecimiento de bacterias y hongos que requieren de un medio húmedo, lo que favorece la biodegradación.

f) La temperatura: La temperatura influye en el proceso de biodegradación. Los microorganismos necesitan una temperatura óptima para su crecimiento. Generalmente las bacterias se desarrollan a temperaturas de 28 a 35 °C y los hongos de 20 a 28 °C. Temperaturas muy bajas o muy altas destruyen a los microorganismos.

g) pH: Cada microorganismo opera a ciertos intervalos de pH, los hongos pueden tolerar pH's ácidos y las bacterias pH's básicos.

h) Oxígeno: El oxígeno molecular es importante para el crecimiento de microorganismos.

i) Tipo de aditivos usados dentro de la formulación: Algún nivel de resistencia pueden ser logrados a través de la reducción de aditivos que se sabe son susceptibles al ataque microbiológico. Los plastificantes que son usados para dar flexibilidad pueden cambiar la susceptibilidad del ataque microbiológico. Los plastificantes como ftalatos, fosfatos y toluen sulfonatos son poco susceptibles al ataque microbiológico, en cambio, los adipatos, ac. grasos, aleatos, estereatos, poliesteres son altamente susceptibles al ataque microbiológico

j) La última y mayor consideración es el uso efectivo de agentes antimicrobianos en una formulación plástica. Para que un agente antimicrobiano sea efectivo debe en primer instancia incorporarse perfectamente en el polímero y migrar a la superficie para ejercer su acción. Esta migración en el sistema debe ser en concentraciones suficientes para prevenir el crecimiento de microorganismos en la superficie. El agente no debe migrar a la superficie muy rápido.

4.3. SÍNTESIS DE LA DEGRADACIÓN

La biodegradación de materiales poliméricos consiste en la transformación y deterioro de éstos, debido a la presencia de microorganismos y a sus enzimas. Las enzimas son proteínas de alto peso molecular con grupos hidrofílicos, tales como, -COOH, -OH y NH₂ que son segregados por los microorganismos y que atacan las cadenas de los polímeros mediante reacciones de oxidación ó de hidrólisis, reduciéndolas a fragmentos de peso molecular inferior a 500 g / mol, los cuales pueden ser digeridos por éstos.

Este ataque puede ocurrir en dos formas, ya sea "endo" o "exo", dependiendo del lugar que ataquen, ya que una exo-enzima ataca estrictamente la parte final de la cadena, seguido por una preferencia en un segmento de ésta sobre otro, dando como resultado pequeños oligómeros ó a monómeros. Por otro lado las endoenzimas pueden atacar cualquier parte de la cadena principalmente la parte media y en este caso dan por resultado productos de bajo peso molecular del polímero.

4.4. MANIFESTACIONES DE LA BIODEGRADACIÓN

a) Aparición de Manchas: Las manchas en el polímero por una biodegradación se deben a productos metabólicos de los microorganismos dando como resultado manchas rosas, amarillas, grises ó negras, también puede haber una decoloración. Las manchas pueden ser la raíz de los productos de la degradación microbiológica influenciada por la presencia de luz y / o oxígeno.

b) Problemas de olor: Los metabolitos de los microorganismos son probablemente fuente de olor también como los productos de la degradación causados ó producidos por los microorganismos. Por otra parte, las propiedades mecánicas no necesariamente disminuyen con el desarrollo de olor, especialmente cuando para la generación de olor es necesario concentraciones mínimas de sustancias.

c) Permeabilidad a solventes o gases: La permeabilidad puede ser influenciada por los microorganismos en dos direcciones: degradación del plástico por sí solo o por cambio en la resistencia del solvente por los productos de la degradación del plástico por ejemplo los alcoholes; también la presencia de los metabolitos de los microorganismos por ejemplos los ácidos.

d) Deterioro de las propiedades mecánicas: Esta es la mas severa consecuencia de la degradación microbiológica. Los productos de la degradación pueden funcionar como aceleradores de la degradación del polímero por luz y / o oxígeno.

e) Efectos de higiene: El crecimiento de microorganismos en la superficie del plástico no únicamente da una mala apariencia, sino que también ocasiona ó produce el peligro de soportar y dispersar al mismo tiempo microorganismos patógenos dando la posibilidad de transmitir infecciones.

f) Cambio en el peso molecular: Los microorganismos causan el rompimiento de las cadenas que conforman la estructura del polímero causando una modificación de su peso y las propiedades mecánicas

h) Efecto en las propiedades eléctricas: El deterioro en las propiedades eléctricas, especialmente en las de aislantes pueden tener su causa por ataque microbiano.

Esto puede ser causado tan sólo con que los microorganismos se establezcan en la superficie del material sin que lo dañen.

4.5. REQUERIMIENTOS

Para que un agente antimicrobiano integrado a los plásticos sea efectivo debe cumplir con los siguientes requerimientos:

- Debe ser efectivo contra un amplio espectro de microorganismos, para lo cual, los fabricantes de antimicrobianos para plásticos tienen estudios realizados y proporcionan una lista de los microorganismos contra los que el agente es activo
- Efectivo a bajas concentraciones, para lo cual también los fabricantes dan las concentraciones necesarias para su uso
- Compatible con los plásticos y los aditivos presentes en la formulación, en este punto los fabricantes de antimicrobianos que actualmente se tiene en el mercado son para PVC en su mayoría y pocos para otros polímeros como PE, PP, PS, nylon entre otros.
- No dar una influencia en el material en el que se utiliza, por ejemplo: no decoloración, no disminuir temperaturas de proceso o estabilidad.
- No tener influencia en efectos como: corrosión, irritación en la piel ó causar olor en el producto final.
- Estabilidad térmica y no tener baja volatilidad bajo condiciones de proceso.
- Fácil aplicación
- Baja toxicidad al hombre y al medio ambiente,
- Efectivo durante un largo tiempo
- Estabilidad al almacenar

4.6. TOXICIDAD

Para hablar de toxicidad se deben tomar dos consideraciones:

a) Toxicidad de el agente antimicrobiano: Por definición estos productos son tóxicos sobre los microorganismos. En muchos casos también son tóxicos para el hombre. En este caso es importante diferenciar y determinar la toxicidad de el ingrediente activo y la toxicidad que puede producir en la formulación en la cual el antimicrobiano esta presente

b) *Toxicidad en el artículo final:* Usualmente la concentración de el agente antimicrobiano en el producto final es baja, suficientemente para causarle daño a los microorganismos pero no al hombre. Si se tiene en contacto directo y permanente con la piel humana o con bebidas, comida , medicinas, juguetes, etc., deben no ser tóxico a esas concentraciones

4.7. SELECCIÓN Y PRUEBAS DE LOS AGENTES ANTIMICROBIANOS

El fabricante de antimicrobianos proporciona las propiedades físicas y químicas de el producto, así como una hoja de seguridad del producto, un examen de la actividad contra los microorganismos con los cuales el producto ha sido efectivo y en que materiales.

El " espectro de actividad " algunas veces es una lista de los microorganismos en los cuales ha sido demostrada dicha actividad. En dichos casos una descripción más detallada incluye la actividad con la concentración mínima inhibitorio (MIC), ésta concentración esta dada en ppm o en porciento, el cual corresponde a ppm, ambas unidades son preferible en valores MIC en porcentaje. El MIC indica la concentración del ingrediente activo o de la formulación, el cual previene el crecimiento de una cierta cantidad de microorganismos bajo ciertas condiciones de prueba.

Otro dato importante es el registro de la EPA. Los agentes antimicrobianos para polímeros son considerados pesticidas y están registrados con la Agencia de Protección del Medio ambiente (EPA). Todos los agentes antimicrobianos son estudiados por la EPA, la cual demuestra la seguridad y eficacia de dichos compuestos, proporcionándole al fabricante una registro que le permite comercializarlo.

Al elegir un método de prueba es importante tomar en consideración los demás aditivos presentes y el material por lo que se debe realizar la prueba en el producto final.

4.7.1 MÉTODOS DE PRUEBA

Son tres los métodos para evaluar la degradación del artículo plástico y la actividad del agente antimicrobiano presente:

a) Los microorganismos de prueba son puestos en contacto sólo con el material que es probado

b) El material a probar se le incorpora nutrientes para la inoculación de los microorganismos

c) La resistencia del material de prueba es investigado por la prueba de inhumación bajo la influencia de humedad

Para las pruebas a y b se toman los siguientes microorganismos:

BACTERIAS	HONGOS	LEVADURAS
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Candida albicans</i>
<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Penicillium finiculasum</i>	
<i>Escherichia coli</i>	<i>Chaltumium globasum</i>	
	<i>Trichoderma verde</i>	

Evaluación de los métodos:

a) *Visual:* Se observa el espécimen de prueba

- La muestra presenta sobrecrecimiento
- La muestra presenta un área de no crecimiento
- Cambios de color
- Cambios en las características superficiales

b) *Pruebas físicas:*

- Cambios en el peso

- Cambio en sus propiedades eléctricas
- Cambio en sus propiedades mecánicas

c) Control de metabolitos de los microorganismos:

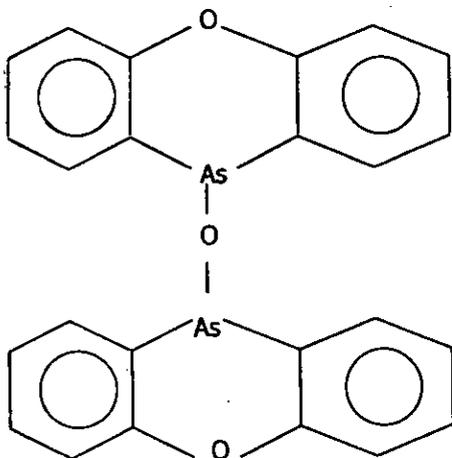
- Captación de oxígeno

4.8. PRINCIPALES ADITIVOS ANTIMICROBIANOS

Los principales aditivos antimicrobianos de mayor importancia en el mercado son:

4.8.1 10, 10'-oxi-bis-fenoxarsina

- Formula Química



Dependiendo del vehículo, se pueden encontrar en el mercado diferentes presentaciones para diferentes usos. Los vehículos nos imparten sus propiedades

físicas, estas propiedades nos ayudan a determinar la mejor presentación para lo que uno requiere.

- Diferentes presentaciones del 10'-10-oxibisfenosixarsin (OBPA)

a) 10'-10-oxibisfenosixarsin en vehículos plastificantes

Este OBPA, es utilizado para PVC, ya que la base es un plastificante. Los usos comunes son: cubiertas para piso, cubiertas de albercas, cubiertas para automóviles y cubiertas de barco.

VEHÍCULO	aceite de soya epoxidado	butilbenzil ftalato	diisodecil ftalato	OBPA
Registro de la EPA	35977-17 - 34688			
Ingrediente activo	2% de OBPA en solución			
Color	paja			
Forma	Líquido			
Densidad GR/cm ³	1.0	1.12	0.97	0.99
Punto de ebullición (°C)	150	370	255	384
Viscosidad (cps)	30	40	85	65
Punto de fusión (°C)	157	390	231	216
Concentración recomendada (% en peso)	1.5 - 2.5			
Solubilidad	plastificantes			

Tabla 4.1 principales características de OBPA base plastificante

b) 10'-10' oxibisfenosixarsin base agua

Estas presentaciones se consideran base agua, tienen un amplio espectro, son estables al calor. Se utilizan para aplicaciones textiles, para adhesivos y látex

VEHÍCULO	diisobutil cetona	aceite, agua
Registro de la EPA	2829-89	

Ingrediente activo	2% OBPA	
Color	Blanco	
Forma	Líquido	
Densidad GR/cm ³	1.0	1.10
Punto de ebullición (°C)	60°C	-
Viscosidad (cps)	-	-
Punto de fusión (°C)	-	-
Concentración recomendada (% en peso)	0.75 - 5	
Solubilidad	Agua	

Tabla 4.2. principales características OBPA base agua

c) 10'-10- oxibisfenoxisarsina base polímeros (PE, PS, PP, NYLON, ABS, PUR)

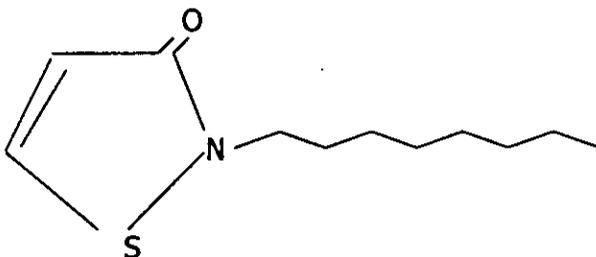
Este tipo de formulación se emplea para los productos que se hacen a partir de la base que se le esta adicionando, por ejemplo: para el naylon se utilizan para fibras para carpeta. Se considera de amplio espectro y estable al calor.

VEHÍCULO	ac. etilen acrílico	etilen	nylon	PS, PUR, ABS
Registro de la EPA	2829-115			
Ingrediente activo	5% OBPA			
Color	translucido a la luz,			
Forma	Pellets			
Densidad GR/cm ³	0.94	1.02	1.0	1.0
Punto de fusión (°C)	-	-	316	316
Concentración recomendada (% en peso)	0.6-1			

Tabla 4.3. principales características OBPA base polímeros

4.8.2 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona

- Fórmula Química



Este compuesto se utiliza básicamente para formulaciones de PVC como lo son: cubiertas para automóviles, cubiertas marina, cortinas para baño, empaques para refrigeradores y congeladores.

Es un agente fungicida y a las concentraciones que se utiliza previene en las superficies el crecimiento de hongos que se asocian con la decoloración y los manchas rosas, fenómeno causado por los microorganismos, durante el proceso o por calentamiento a 365 °F por periodos de una hora, nunca se ha detectado olores o vapores irritantes durante el mismo.

La presencia de aditivos como pigmentos, estabilizadores, puede tener efecto en la actividad por lo que se recomienda efectuar pruebas de efectividad en el producto final.

- Datos toxicológicos.

Aguda

- Dosis orales en ratas la DL50 es de 680 MG / KG.
- Cutáneo para conejos la DL50 es de 1.78 mL / KG
- Por extrapolación de estos valores, la dosis oral LD 50 es de 17 GR / KG, la dérmica es de 45 mL / KG
- No causa irritación en piel, ojos durante una exposición de 3 años.

No obstante, por que es un producto químico debe ser manejado con cuidado. Las recomendaciones que se dan son las siguientes:

- No se debe tener al alcance de los niños
- El producto puede causar reacciones de alergia en la piel
- Es un compuesto tóxico para los peces
- No contamina el agua por limpieza de equipos
- Es dañino si se ingiere
- No se deben utilizar los contenedores en donde se encuentra
- En caso de irritación en la piel y ojos se debe lavar con agua y jabón.

En el mercado se encuentran dos diferentes presentaciones de acuerdo al tipo de vehículo en el que se encuentra. Los dos vehículos que se manejan son: el aceite epoxidado de soya y dioctilftalato, ambos plastificantes.

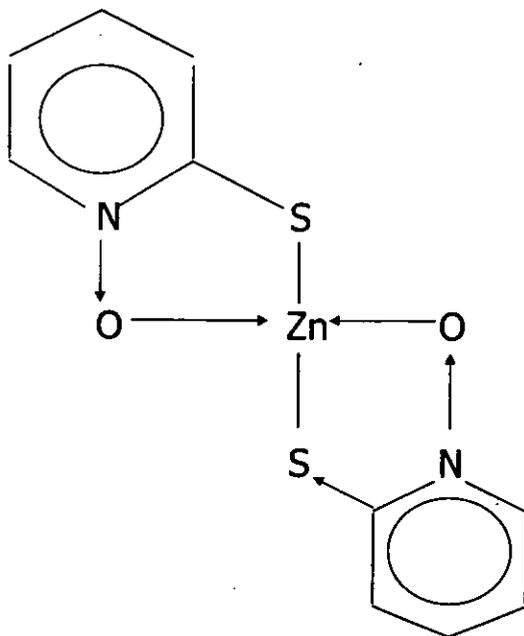
En la siguiente tabla se presentan las características físicas de ambos.

VEHÍCULO	Aceite epoxidado de soya	Dioctilftalato
Registro EPA	1496-19	
Ingrediente activo	4 %	
Apariencia	Líquido ámbar	Amarillo paja
Densidad	8.3 Lb / galón	8.1 Lb / galón
Estabilidad	excelente	
Solubilidad	insoluble en agua, soluble en todos los plastificantes	
Concentración recomendada (%)	2.5 - 3.0	

Tabla 4.4. principales características del 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona base plastificante

4.8.3 Zinc 2-piridinetiol-1-oxide

- Fórmula Química



Es un antimicrobiano con una alta actividad sobre una amplia gama de microorganismos. Tiene aplicaciones en PVC y otros plásticos como estireno, butadieno y resinas termoplásticas, pinturas, películas, adhesivos y látex.

Esta disponible en polvo y en dispersión acuosa al 48 %. La dispersión esta en forma estándar ó en finas partículas

- Actividad antimicrobiana

La MIC se ve en la tabla 5 y muestra que, *in vitro*, a concentraciones muy bajas inhibe a muchos microorganismos. Esto indica el amplio espectro de su actividad, sin embargo, como muchos agentes puede requerirse concentraciones mas altas para una adecuada efectividad en el producto formulado. Esto se debe a muchas

variables (componentes de la formulación, proceso, etc.) los cuales afectan la actividad antimicrobiana.

MICROORGANISMOS	CONCENTRACIÓN EN ppm
Bacterias gram positivas	
<i>Bacillus cereus</i>	1
<i>Micrococcus luteus</i>	16
<i>Staphylococcus aureus</i>	8
<i>Streptococcus faecalis</i>	16
Bacterias gram negativas	
<i>Escherichia coli</i>	32
<i>Proteus vulgaris</i>	1
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	512
<i>Pseudomonas syringae glicinea</i>	0.25
<i>Pseudomona syringae lachrymans</i>	2
<i>Pseudomona syringae phaseolicola</i>	0.25
<i>Salmonella typhimurium</i>	32
<i>Xanthomonas capestris celebensis</i>	8
<i>Xanthomona campestris cucurbitae</i>	2
<i>Xanthomona campestris juglandis</i>	0.5
<i>Xanthomona campestris vesicatoria</i>	32
Hongos	
<i>Aspergillus niger</i>	16
<i>Aspergillus terreus</i>	0.5
<i>Aureobsidium pullulans</i>	0.25
<i>Cercospora nicotianae</i>	0.25
<i>Cladosporium resinae</i>	0.25
<i>Cylindrocladium scoparium</i>	0.25
<i>Helminthosporium populosum</i>	0.25
<i>Phytophthora infestans</i>	0.25
<i>Pythium irregularae</i>	0.25
<i>Rhizoctonia fragariae</i>	0.25
<i>Trichophyton mentagrophytes</i>	0.25
Levaduras	
<i>Pityrosporum orbiculare</i>	1
<i>Candida albicans</i>	0.25
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	0.25

Tabla 4.5 Espectro de actividad del zinc-2-pridin-etiol-1-oxide

- Propiedades químicas

Estabilidad térmica: es estable a 100°C por un periodo de 120 hr. La descomposición se da a una temperatura de 240 °C.

Estabilidad a diferentes pH: puede ser usado en un rango de pH de 4.5 a 9.5. Alrededor de pH 4.5 el complejo de zinc se disocia formando piritiona libre, la piritiona es activa microbiológicamente, pero es muy inestable en la presencia de luz y oxígeno; a pH de 9.5, el complejo de zinc primero se hidroliza en hidróxido de zinc y piritiona ionizada, la cual se convierte a su sal de piritiona, la cual no es microbiológicamente activa

- Estabilidad en la luz: En presencia de luz se degrada gradualmente
- Reactividad química: Los agentes oxidantes tales como peróxidos, convierten la piritiona a piritiona sulfinico o ac. sulfónico ambos microbiológicamente inactivos; los agentes reductores fuertes, reaccionan con el grupo N-óxido de la piritiona para dar el 2 mercaptopiridina y sus derivados, estos microbiológicamente poco activos.

- Propiedades toxicológicas

La dosis oral aguda es de : LD50 269 MG / KG. en ratas

La dosis dérmica es de : LD50 2 GR / KG

Es irritante a la piel y extremadamente a los ojos.
No causa reacciones de alergia en piel en humanos

- Presentaciones

Se encuentra en polvo y en dispersión. La dispersión es compatible con los componentes de las formulaciones del PVC flexible.

Los compuestos en el cual se dispersa son : el éster ftalato, dioctil ftalato, butil benzil ftalato, diisodecil ftalato y aceite de soya epoxidado. El polvo esta suspendido con un apropiado estabilizador, estas dispersiones son fácil de manejar y pueden adicionarse a las formulaciones del PVC.

- Propiedades físicas

PROPIEDADES	POLVO	DISPERSIÓN 48%	DISPERSIÓN AL 48% EN PARTÍCULAS FINAS
Color	blanco		
	suave		
Gravedad específica a 25°C	1.782	-	-
Densidad (GR/ cm3)	-	1.0	1.0
Punto de fusión (°C)	240	-	-
Tamaño de partícula	-	5	1
Solubilidad	dimetil sulfoxido, cloroformo, polietilen glicol, plastificantes para PVC, tween 40,		
Viscosidad		6,000 - 15,000	
Concentración recomendada (ppm)	1000 - 2000		
Registro de la EPA	-	1258-840	1458-841

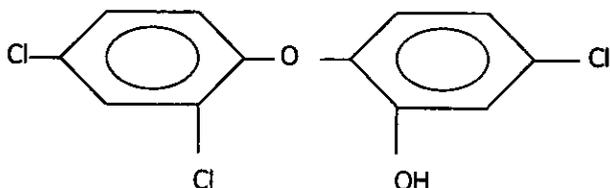
Tabla 4.6. Características principales de acuerdo con las presentaciones del zinc2-2piridinetiol-1-oxide

No se volatiliza y es estable en condiciones normales de proceso, pero necesita una prueba individual para verificar la estabilidad a temperaturas mayores de 220 °C, su concentración para su uso es de: 1000 - 2000 ppm

También se puede aplicar a poleolefinas, uretanos y otros polímeros incluyendo látex y hule estireno-butadieno

4.8.4. 5-cloro-2-(2,4 diclorofenoxi) fenol

- Fórmula Química



4.8.4.1 PROPIEDADES

- Peso Molecular: 289.5 GR /mol
- Punto de Fusión: 55-60°C
- Densidad aparente: 0.40 - 0.65 KG / Lt
- Solubilidad: Es poco soluble en el agua y medianamente soluble en los álcalis diluidos; en cambio, tiene buena solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos (ver tabla).

DISOLVENTE	SOLUBILIDAD A 25°C GR del compuesto en 100 GR de disolvente
agua destilado a 20°C	0.001
sosa cáustica 1 N	31.7
sosa cáustica 0.1N	2.35
carbonato de sodio 1N	0.40
carbonato de sodio .01N	0.32
hidróxido de amonio 1N	0.30
hidróxido de amonio 0.1N	0.075
trietanol amina	100
acetona	100

etanol al 70 o al 95%	100
Isopropanol	100
alcohol bencílico	60
propilenglicol	100
polietilenglicol	100
glicerina	0.15
hexano	8.5
ácido oleico	40
aceite de oliva	60
aceite de ricino	90
ftalato de dimetilo	100
ftalato de dietilo	100
ftalato de dibutilo	100
ftalato de dioctilo	100

Tabla 4.7. Solubilidad en diversos disolventes y productos químicos

4.8.4.2 ESTABILIDAD

Es un compuesto con muy buena estabilidad al almacenamiento. El termoanálisis diferencial a la calorimetría han permitido observar que el producto no sufre descomposición rápida por debajo de los 280 - 290 °C. Al cabo de 14 horas a 200 °C sólo se ha descompuesto el 2 % de la sustancia. Así mismo, al exponer el producto a la acción de la luz ultravioleta, se puede observar una escasa descomposición, únicamente después de una prueba prolongada.

Estabilidad en las soluciones: Si se hierva a reflujo, el 1 % del compuesto en una solución alcohólica 3 N de ácido sulfúrico durante 15 horas, no se hidroliza la sustancia activa. Hirviendo 1 % en sosa cáustica 5 n durante 15 horas, se hidroliza menos del 0.5 % de la cantidad empleada.

Las soluciones no son estables al cloro activo y tienen limitada estabilidad a la luz ultravioleta intensa. Son medianamente estables en presencia de los compuestos peroxigenados.

4.8.4.3 PROPIEDADES MICROBIOLÓGICAS

- Concentración mínima inhibitoria contra microorganismos.

El compuesto, a baja concentraciones es eficaz contra un amplio espectro de bacterias grampositivos y gramnegativas, hongos y levaduras. La concentración recomendada para polímeros es de 1500 ppm.

- Acción contra microorganismos

El compuesto inhibe el crecimiento de los microorganismos utilizando un modelo electroquímico de acción para penetrar y romper la pared celular de los microorganismos. Al romper la pared celular de los microorganismos existe una liberación de metabolitos esenciales y así existe una inhibición de las funciones metabólicas del microorganismo y por lo tanto muere.

A continuación se da una tabla de los microorganismos contra los que ha sido probado el compuesto.

MICROORGANISMO
BACTERIAS GRAMPOSITIVAS
<i>Bacillus subtilis</i>
<i>Bacillus megatherium</i>
<i>Bacillus cereus</i>
<i>Clostridium botulinum</i>
<i>Clostridium tetani</i>
<i>Corynebacterium diphtheriae</i>
<i>Corinebacterium acnes</i>
<i>Diplococcus pneumoniae</i>
<i>Lactobacillus arabinosus</i>
<i>Lactobacillus fermenti</i>
<i>Mycobacterium tuberculosis</i>
<i>Mycobacterium smegmatis</i>
<i>Mycobacterium phlei</i>
<i>Sarcina lutea</i>
<i>Sarcina ureae</i>
<i>Staphylococcus aureus</i>
<i>Staphylococcus albus</i>
<i>Streptococcus agalactiae</i>
<i>Streptococcus hemolyticus A</i>
<i>Streptococcus faecalis</i>

<i>Streptococcus pyogenes</i>
BACTERIAS GRAMNEGATIVAS
<i>Aerobacter aerogenes</i>
<i>Alcaligenes faecalis</i>
<i>Brucella intemedia</i>
<i>Brucella abortus</i>
<i>Brucella melitensis</i>
<i>Brucella suis</i>
<i>Cloaca cloacae</i>
<i>Escherichia coli</i>
<i>Haemophilus influenzae</i>
<i>Klebsiella edwardsii</i>
<i>Klebsiella aerogenes</i>
<i>Klebsiella pneumoniae</i>
<i>Loefflerella mallei</i>
<i>Loefflerella pseudomallei</i>
<i>Moraxella suplex</i>
<i>Moraxella glucidolytica</i>
<i>Moraxella lwoffii</i>
<i>Neisseria catarrhalis</i>
<i>Psteurella septica</i>
<i>Pasteurella pseudotuberculosis</i>
<i>Proteus vulgaris</i>
<i>Proteus mirbilis</i>
<i>Pseudomonas auruginosa</i>
<i>Pseudomonas fluorescens</i>
<i>Salmonella enteritidis</i>
<i>Salmonella typhimorium</i>
<i>Salmonella typhi</i>
<i>Salmonella paratyphi A</i>
<i>Salmonella paratyphi B</i>
<i>Salmonella pullorum</i>
<i>Serratia marcescens</i>
<i>Shigella flexneri</i>
<i>Shigella sonnei</i>
<i>Vibrio cholerae</i>
<i>Vibrio eltor</i>
HONGOS Y LEVADURAS
<i>Aspergillus niger</i>
<i>Aspergillus fumigatus</i>
<i>Candida albicans</i>
<i>Epidermophyton floccosum</i>

<i>Keratinomyces ajelloi</i>
<i>Trichophyton mentagrophytes</i>
<i>Trichophyton rubrum</i>
<i>Trichopyton tonsurans</i>

Tabla 4.8. Espectro de acción del 5,clor2-(2,4 diclorofenoxi) fenol

4.8.4.4) PROPIEDADES TOXICOLÓGICAS

- Datos toxicológicos

- Estudio en animales

Aguda

a) Oral

Ratones	DL50 = 4530 MG / KG
Ratas	DL50 = 3700 - 5000 MG / KG

b) Dérmica

Conejos	DL50 mayor o igual a 9300 MG / KG
---------	-----------------------------------

c) Intravenosa

Conejos	DL50 = 19 MG / KG
Ratas	DL50 = 29 MG / KG

d) Intraperitoneal

Ratas	DL50 = 500 MG / KG
-------	--------------------

e) Inhalación

Ratas	LC50 = mayor a 140 MG / KG
-------	----------------------------

f) Irritación en ojos

Diluciones de 1 a 10 %, producen irritación e inflamación inicial, la cual desaparece a las 24 hr

Subaguda

a) Oral

Ratas: Tres estudios durante 90 días con niveles de 100 MG / KG, no demuestran ningún efecto

Ratones: Tres estudios durante 90 días, con niveles de 25 MG / KG, no demuestran ningún efecto

b) Dérmica

Ratas: Seguidos de una exposición de 4 semanas con soluciones al 5 %, no se observan efectos sistémicos o de irritación

Ratones: Una exposición de una solución del 3 % en diferentes vehículos, no da ningún efecto sistémico

c) Inhalación

Ratas: Exposiciones de 2 hr por día, 5 días por semana, durante 21 días, con soluciones de 5, 115 y 301 MG / cm³, se observa que existe efectos para las concentraciones mayores a 50 MG / KG.

Crónica

a) oral: No se observan efectos de carcinogénesis, hepáticos, con administraciones de 0, 10, 30 y 100 ppm por 28 meses

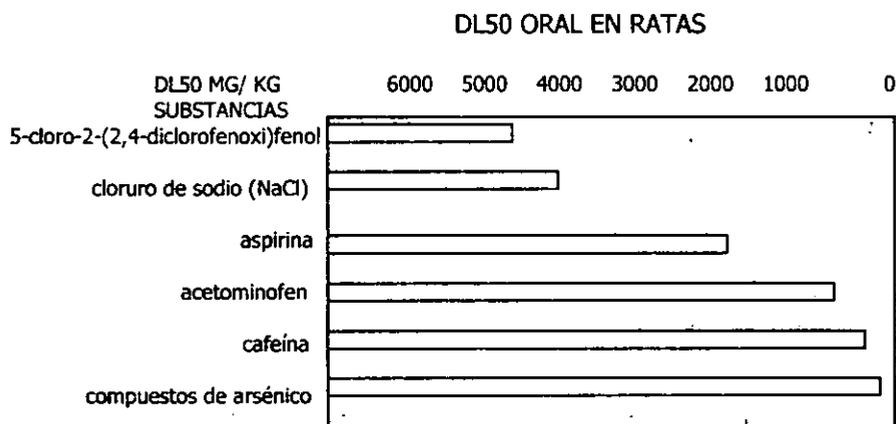
b) Dérmica: No se observan efectos carcinogénicos con aplicaciones tópicas, tres veces por semana durante 18 meses con soluciones del 0.5 % o 1%

Otros estudios

Teratogénesis: No se observan efectos en ratas, ratones o conejos, siguiendo dosis orales de 100 MG / KG para cada especie.

Mutagénesis: No se observan efectos en ratones, siguiendo una dosis simple de 1500 MG / KG.

Otra forma de evaluar que es un compuesto poco tóxico, es comparándolo con compuestos comunes. Un ejemplo de esto se muestra con la siguiente gráfica.



Gráfica 4.1. Comparación del 5-cloro-2-(2,4 - diclorofenoxi) fenol

El 5-cloro-2- (2,4 diclorofenoxi) fenol, es menos tóxico que el cloruro de sodio, aspirina, acetaminofen, cafeína y compuesto de arsénico. Si tomamos en cuenta que las concentraciones a las que se utiliza en la aplicaciones son muy bajas (1500 ppm), hacen que sea un compuesto seguro.

Otro dato importante es la aprobación por la EPA (Environmental Protection Agency) como un compuesto seguro para el medio ambiente.

El 5-cloro-2- (2,4 diclorofenoxi) fenol, es un agente antimicrobiano muy eficaz, de amplio espectro, de acción contra bacterias grampositivas y gramnegativas, así como contra hongos y levadura, ampliamente controlado en los aspectos toxicológicos y ecológicos, pero además de estas características, el compuesto tiene la capacidad de incorporarse a una gran variedad de polímeros a diferencia de los aditivos antimicrobianos comunes.

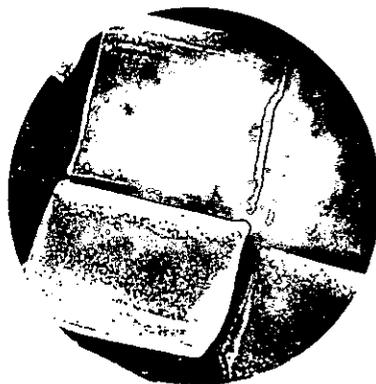
Para explicar la forma en que el 5-cloro- 2- (2,4 diclorofenoxi fenol) se incorpora a los polímeros, se utiliza fotografías de polímeros (PP, PE, PET) ampliadas, en dichas fotografías se pueden observar el arreglo molecular de las cadenas poliméricas, las cuales presentan espacios vacíos.



Fotografía del polipropileno, ampliada 3500 veces



Fotografía del polietileno, ampliada 10 veces



Fotografía del polietileno tereftalato, ampliada 110 veces

Durante los procesos de transformación primarios(*10), el aditivo, el cual tiene un punto de fusión más bajo que el de la mayoría de los plásticos, puede mezclarse perfectamente al ocupar los espacios vacíos que existen entre las moléculas, una vez que el polímero pasa del estado líquido al sólido el aditivo forma parte integral de ellos.

De acuerdo con esta explicación podemos decir que todo el polímero tendrá partículas del aditivo entre sus moléculas las cuales estarán eliminando los microorganismos que entren en contacto con el polímero.

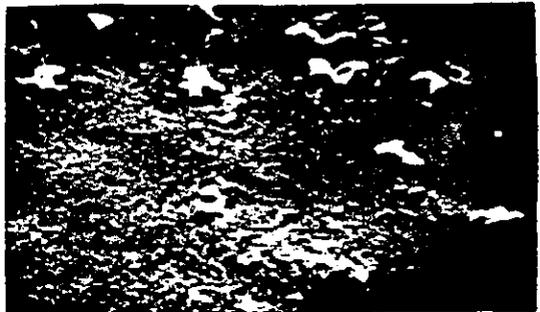
Otra propiedad que tiene todo aditivo, es su capacidad migratoria. Una forma más detallada y que nos puede ayudar a comprender esta propiedad, es observar las siguientes fotografías.

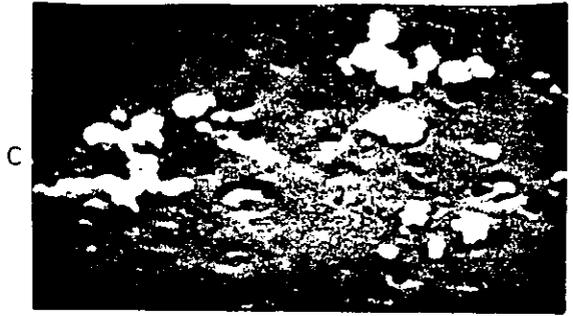
(*10) procesos de transformación primarios: son aquellos procesos en los cuales un polímero para ser transformado es necesario pasar del estado sólido al líquido y del líquido al sólido para obtener el producto final

A. Ésta fotografía nos muestra la superficie de unos polímeros (áreas oscuras) con el aditivo 5-cloro-2-(2,4 diclorofenoxi) fenol (áreas blancas)

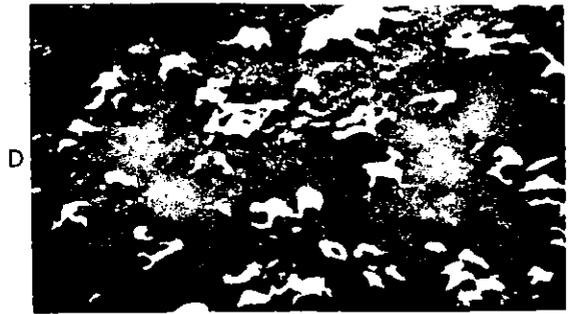


B. Si existe un proceso de limpieza de la superficie o por el uso, algunas partículas pueden ser removidas





C. D. E. Instantáneamente, al resultar un desbalanceo en la presión de vapor interna, nuevas partículas del aditivo migran a la superficie, estableciendo nuevamente un equilibrio.



Así es como el aditivo por su propiedad migratoria, siempre estará en la superficie del polímero inhibiendo el crecimiento de los microorganismos.

4.8.4.5 USOS DEL ADITIVO 5-cloro-2-(2,4 diclorofenoxi) fenol

Los polímeros y plastificantes con los cuales es compatible el aditivo son los siguientes:

- Polietileno
- Poliestireno
- Polipropileno
- Cloruro de polivinilo
- Nylon
- Acronitrilo butadieno estireno
- Poliester
- DIDP (plastificante)
- DOP (plastificante)

Todas aquellas aplicaciones en las que se utilicen estos plástico son aplicaciones del aditivo, ejemplos: asientos para baño fabricados a partir de poliestireno y polipropileno, bolsas desechables, pieles sintéticas que se utilicen para cubiertas para barcos, juguetes fabricados a partir de polietileno, poliestireno, polipropileno, cloruro de polivinilo, fibras para la fabricación de ropa fabricadas a partir del poliester, envases de PP, PE, PS, etc.

4.8.4.6 EFICACIA DEL ADITIVO

Para comprobar la eficacia del aditivo ya en productos terminados, se utiliza una prueba de laboratorio conocida con el nombre del Método de Kirby-Bauer Modificado, el cual consiste en inocular un microorganismo de prueba en una caja petri con un medio de cultivo adecuado y colocar un cuadro de 3 X 3 cm del producto a prueba se incuban las cajas durante 24 hr para bacterias, 48 hr para levaduras y de 5 a 7 días para hongos al terminar el periodo de incubación, se observan las cajas. La formación de un halo de inhibición nos indica la eficacia del aditivo es eficaz, dicho halo se mide en mm y se reporta.

CONCLUSIONES

Los envases han tenido un desarrollo acorde a la evolución y a las necesidades que el mercado marca.

De todos los envases, el envase primario es el más importante, sobre el recae prolongar el mayor tiempo la vida útil del producto, protegiéndolo de factores externos que pueden deteriorarlo.

Para dar la protección requerida al material envasado, un material para la fabricación de un envase primario debe cumplir con las siguientes características:

- Barrera a la humedad ó a gases
- Resistencia a ácidos y álcalis
- Resistencia a grasas
- Resistir diferentes temperaturas
- Barrera a los rayos U.V.
- No impartir olor ni sabor
- Dar protección contra un ataque microbiológico
- Resistencia al impacto
- No ser tóxico

Los materiales de vidrio tienen dentro de sus grandes ventajas la de poseer excelentes propiedades, destacando: impermeabilidad a los gases y vapor de agua, junto con una alta resistencia química, a los rayos U.V, no imparten olor y dan buena protección contra un ataque microbiológico, todas estas propiedades los hicieron una buena elección como materia prima para la fabricación de envases en la industria farmacéutica.

Actualmente, el vidrio ha sido desplazado por los polímeros (plásticos) que cumplen con las propiedades antes mencionadas y con propiedades que son una desventaja para el vidrio, como alta resistencia al impacto, existiendo materiales irrompibles; buenas propiedades térmicas para resistir una esterilización ó resistir bajas temperaturas; ligeros, económicos y fácil de procesar.

Los plásticos son materiales sintéticos que han tenido un amplio desarrollo en el siglo XX, hoy en día se pueden encausar y dirigir las reacciones químicas, para la obtención de nuevos plásticos con mejores propiedades.

Los plásticos se encuentran en el ámbito mundial en todos los consumos, construcción, empaque y envases, eléctrico y electrónico, pinturas y adhesivos, automotriz, muebles, agrícola, médico y doméstico.

Dentro de los materiales de mayor uso para la fabricación de envases encontramos al polietileno (PE) en sus tres variaciones con un 59.6 % de éste porcentaje el polietileno de baja densidad (PEBD) ocupa un 60 %, el polietileno de alta densidad un 54 % y el polietileno lineal de baja densidad un 71 %; el polipropileno (PP) en segundo lugar con un 56 %; el poliestireno PS con un 34 % ocupa el tercer lugar y en último el cloruro de polivinilo (PVC) con un 16 %.

Estos materiales (PE en sus tres variaciones, PP, PS y PVC), presentan las siguientes características:

- De acuerdo a su comportamiento térmico son termoplásticos, es decir, pueden transformarse de sólido a líquido y viceversa, por acción del calor.
- De acuerdo a su polaridad el PE, PP y PS son no polares y el PVC tiene una polaridad media.
- De acuerdo a su consumo son plásticos "comodities"
- Se transforman para la fabricación de envases, por procesos de inyección, extrusión, soplado y termoformado

Actualmente, el avance en la industria del plástico no sólo se debe al manejo de las reacciones químicas para su obtención, también el hecho de incorporar aditivos para facilitar el proceso, mejorar las propiedades del plástico o ambas, ya es una práctica que ayuda a obtener productos con excelentes propiedades.

Los aditivos de proceso sirven como ayudas durante el proceso, eliminando la adherencia del plástico fundido en el equipo, mejorando el flujo, disminuyendo la degradación por efecto de las temperaturas y aumentando la productividad.

Los aditivos funcionales sirven para incrementar las propiedades mecánicas como resistencia a la tensión, flexibilidad, impacto; ayudan impartiendo resistencia a factores externos como retardancia a la flama, resistencia química, resistencia a rayos U.V, resistencia contra un ataque microbiológico; también gracias a los aditivos funcionales podemos obtener plásticos con color, aroma, reducir peso y costos.

Es un hecho que el avancen el área de aditivos continua, ejemplo de esto son los aditivos antimicrobianos. Hace unos años, poco caso se había hecho a los aditivos antimicrobianos, si bien es cierto, los polímeros son poco sensibles a la biodegradación, sin embargo, es necesario conocer las consideraciones en la biodegradación que nos ayudan a determinar si el polímero que estamos utilizando puede ser degradado por los microorganismos, dichas consideraciones son:

- Bajo P.M.
- Carácter hidrofílico
- Cadenas poco ramificadas
- Movilidad en las cadenas
- Presencia de agua
- Una temperatura óptima

- Tipos de aditivos usados

Una de las consideraciones más importantes, es la presencia de aditivos con grupos funcionales susceptibles a una degradación, tal es el caso de los plastificantes, lubricantes y ayudas de proceso.

Los aditivos antimicrobianos se han utilizado por mucho tiempo para el PVC flexible, hoy en día los aditivos han abierto su aplicación, no obstante, algunos siguen limitados por no incorporarse a otros polímeros y centran su uso únicamente en el PVC flexible, el plastificante sirve como vehículo para incorporar el aditivo en el plástico, tal es el caso del 2-n-octil-4-ixotizolin-3ona; otra limitante es la concentración de su uso, el OBPA (10,10'-oxi-bis finoxisarsina) es un ejemplo, para que sea efectivo es necesario utilizar concentraciones de 2.5 a 3.0 %; el Zinc-2-piridentiol-1-oxida, tiene un amplio espectro de actividad y la concentración de su uso es baja, se incorpora a una gran variedad de polímeros (PVC, PS y PUR), no es tóxico, es estable a un gran rango de pH (4.5-9-5), pero tiene la desventaja de ser inestable con la luz y con agentes químicos degradándose gradualmente; otra desventaja para el fabricante, es su presentación (dispersión y polvo), para el fabricante resulta más práctico utilizar master batch por la facilidad de mezclado.

El 5-cloro-2-(2,4 diclorofenoxi)fenol, es un aditivo antimicrobiano con muchas ventajas entre las que destacan:

- Buena estabilidad térmica
- Amplio espectro de actividad
- No es tóxico
- Se incorpora a una gran variedad de polímeros (PE; PP; PS; PVC; Nylon, poliéster)
- Se incorpora a plastificantes (DIDP, DOP)
- Su presentación es en pellets, facilitando su uso
- La concentración para su uso es baja (0.15 %)
- Aprobado por la EPA

PROPUESTAS Y SUGERENCIAS PARA FUTURAS INVESTIGACIONES

Si actualmente se utilizan para la fabricación de envases aditivos como plastificantes, lubricantes, antiestáticos y antioxidantes y todos estos con el objetivo de mejorar las propiedades de los envases a factores externos, es factible la incorporación del 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol, ayudando a proteger al material de un ataque microbiológico y darle una protección al producto envasado, en éste último punto, es necesario realizar estudios de estabilidad con el producto final para comprobar que no existan interacción entre el aditivo y los componentes de la formulación.

-José Antonio, R.T.,
Manual de Ingeniería y Diseño en Envases y Embalaje.,
3era Ed. Serie A: Aplicaciones e Investigaciones en Envases y Embalaje.,
México: Packaging. Ingeniería en Envases y Embalajes, 1997.
pp.1:1-1:7, 5:1-5:4, 6:1-6:18.

-Remington,
Farmacia. 17a Ed.,
Medica Panamericana, 1987.
pp. 2094, 2095, 2097, 2064 - 2067, 2118 y 2144

-Juarez González, María de Lourdes,
"Importancia de los Envases y Empaques más usados en la Industria
Farmacéutica", Tesis. México: UNAM,
Facultad de Química, 1992.

-Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos,
Quinta Edición,
México, 1988
pp. 451

-González, C. Ma. C,
"Artículos informativos para las empresas Relacionadas con la Industria del
Pástico".,
Empaque Performance,
Año 7, No. 72, México 1997,
pp. 30-33

-Méndes, R. A. y Segui, B.,
"Polímeros Biodegradables".,
Empaque performance,
Año 6, No. 64, México 1996
pp. 14-16

-Mondragón Chavez, Carlos,
"Degradación ambiental de plásticos".,
UNAM. Facultad de Química,1989.
pp 1-6 y 45-80

-"Las funciones del empaque".,
Empaque Performance,
Año.6, No 67, México. 1997,
pp 42-45, 48

-Dr. Careaga, J.A.,
"Consideraciones generales sobre los envases y embalajes".,
Empaque Performance,
Año 6, No. 64, México, 1996,
pp. 18-22

-Instituto Mexicano del plástico Industrial. IMPI.,
Enciclopedia del plástico ,
Primera Edición,
México, 1996-1997.

-Leaversuch, R.D.,
"PVC gains back share in rigid packaging".,
Modern Plastic International,
Vol 27. No. 10 , October 1996

-Flick, W.E.,
Plastic Additives and Industrial Guide,
Sequin Edition,
N. P. Noves Publication, Park Ridge,
New Jersey. USA,1993,
pp 91-92

-Plastic Engineering Handbook of Society of the plastic Industry Inc,
Edited by Joel Frados,
Vannostrand Reinhol Company,
N.Y, 1976
pp 872-888

-Grande, J.A.
"Biocides invade large consumer goods market",
Modern Plastics International. Vol. 27, No. 9
Septiembre 1997.

-Rubi, I.,
Handbook of Plastic Materials and Technology,
Robinson Plastics Corporation,
Wiley Interscience publication,
John Wiley and Sons Inc.,
N. Y. 1990
pp 675-681

-Mohamed B. A.,
Handbook of polymer Degradation,
Edited by. S. Halim Hamid,
Ali. G. Maadhah,
1992. N.T
pp. 345-358

-Philyp, H. H.,
Dictionary of Names and Synonyms,
Lewis Publishers, 1992,
pp. I-50, 767, 10509, 1010, 10155 y 13463

-Handbook Committee International,
Engineers Materials Handbook,
Engineering Plastics,
A.S.M. International, 1988
pp. 783-787

-Manual, Irgasán DP 300,
Información general sobre propiedades químicas, físicas, microbiológicas y
toxicológicas, registro oficial,
CIBA-GIGY

-Microban,
"Custom Designed Application for the Medical and Dental Industry",
Microban Products Company, Huntersville, N.C., 1994

-"Micro-Chek 11",
Fungistatice Additive for PVC Composition,
Technical Service Shett,
Ferro, Chemical Division, Ohio.

"Zinc Omadine Bactericide-Fungicide",
Olin Chemical 1992,
Stamford, Connecticut.

"Omacide P Dispersions: PVC case Histories",
Olin Chemical 1992,
Stamford, Connecticut.

"Intersept, Antimicrobial",
Interface Research Corporation,
Atlanta, Georgia,

Technical Bulletin,
"Vnyzene SB-1PS, Antimicrobial Additive for Plastics",
Morton International, Andover St., Danvers.

Technical Bulletin,
"Vinyzene IT-3020 DOP, Antimicrobial Additive form Plastics",
Morton International, Andover St., Danvers.

Technical Bulletin,
"Application Guideline",
Morton International, Andover St., Danvers.

Technical Bulletin,
"Bio-Pruf",
Morton International, Andover St., Danvers.