

**NORMA
VENEZOLANA**

**COVENIN
3405-3:1998**

**COMPUESTOS DE POLICLORURO
DE VINILO (PVC). PARTE 3:
FORMULACIÓN**



ASOQUIM

asociación venezolana de la
industria química y petroquímica



FONDONORMA

PRÓLOGO

La presente norma fue elaborada de acuerdo a los lineamientos del Comité Técnico de Normalización **CT13 Química** por el Subcomité Técnico **SC3 Polímeros** a través del convenio de cooperación suscrito entre **ASOQUIM** y **FONDONORMA**, siendo aprobada por **FONDONORMA** en la reunión del Consejo Superior No. **98-11** de fecha **09/12/98**.

En la elaboración de esta norma participaron las siguientes entidades. Asociación Venezolana de Industrias Plásticas, **AVIPLA**; Consorcio Oleaginoso Portuguesa, S.A., **COPOSA**; **GRAVINIL**; Centro de Investigaciones y Apoyo Tecnológico, S.A. (**PDVSA-INTEVEP**); Petroquímica de Venezuela, S.A., **PEQUIVEN**; Plásticos Petroquímica, C.A., **PETROPLAS**; Petroquímica Trasandina y **ASOQUIM**.

**NORMA VENEZOLANA
COMPUESTOS DE POLICLORURO
DE VINILO (PVC). PARTE 3: FORMULACIÓN**

**COVENIN
3405-3:1998**

1 OBJETO

Esta Norma Venezolana describe los principios básicos y las recomendaciones prácticas para la formulación de compuestos de Policloruro de Vinilo (PVC).

2 REFERENCIAS NORMATIVAS

La siguiente norma contiene disposiciones que al ser citadas en este texto, constituyen requisitos de esta Norma Venezolana. La edición indicada estaba en vigencia para el momento de esta publicación. Como toda norma está sujeta a revisión, se recomienda a aquellos que realicen acuerdos con base en ellas, que analicen la conveniencia de usar la edición más reciente de la norma citada seguidamente.

COVENIN 3405-1:1998 Compuestos de Policloruro de Vinilo (PVC). Parte 1: Designación.

3 DEFINICIONES

Para los propósitos de esta Norma Venezolana, se aplican las definiciones contenidas en la Norma Venezolana COVENIN 3405-1:1998. Por su utilidad en la presente norma se incluye la siguiente definición:

Formulación de Compuesto de PVC: Es el procedimiento mediante el cual se determina el tipo y proporción adecuada de cada uno de los aditivos que van a ser combinados con la resina dependiendo de la aplicación requerida.

4 FORMULACIÓN DE COMPUESTOS

4.1 Consideraciones Generales

Los principios básicos para la formulación de un compuesto de PVC son relativamente simples y constantes. Sin embargo, el éxito depende en gran parte del conocimiento y la experiencia del productor.

El fabricante de compuestos normalmente formula o diseña una composición en respuesta a las necesidades inherentes del producto. Con base en esto, tres consideraciones fundamentales gobiernan la selección de los componentes de la mezcla y sus proporciones: requerimientos de procedimiento, requerimientos de servicio y consideraciones de costos.

4.1.1 Requerimientos de procesamiento

A pesar de que el PVC ha sido descrito a lo largo del tiempo como un plástico versátil, es poco tolerante. Un fabricante puede ser experto en extruir perfiles de polietileno, pero cuando intenta extruir perfiles de PVC se puede encontrar con dificultades. La solución está en reconocer que se está trabajando con un material plástico de diferentes propiedades con requerimientos de procesamiento particulares.

Así, el compuesto de PVC debe encontrarse en forma tal que pueda ser alimentado adecuadamente en función de la técnica de procesamiento que se va a emplear (Ejemplo: polvo o gránulos para extrusión, pastas para recubrimientos); de otras propiedades particulares de cada proceso (Ejemplo: requerimientos de fusión y reología del fundido en extrusión o inyección, reología de pastas y propiedades de gelación en recubrimientos, lubricación correcta en calandrado) y adicionalmente, debe tener la estabilidad térmica necesaria bajo las condiciones de procesamiento.

4.1.2 Requerimientos de servicio

Éstos son dictados según la naturaleza y condiciones del uso final y deben incluir, como principal, la estabilidad frente al ambiente de servicio. Algunos usos finales poseen requerimientos especiales. Las siguientes áreas de aplicaciones son ejemplos importantes.

4.1.2.1 Aplicaciones médicas y de contacto con alimentos

La atoxicidad de los componentes de la mezcla es, en este caso, un requerimiento fundamental. También existen restricciones en cuanto a la extracción y migración de constituyentes, especialmente plastificantes y estabilizantes. La

selección de estos últimos se restringe a cuatro clases representativas: unos pocos estabilizantes organoestánicos aprobados, algunos sistemas basados en calcio, zinc y magnesio, algunos derivados del ácido aminocrotónico, y algunos compuestos de tipo epoxidicos (aceite de soya epoxidado) utilizados como co-estabilizantes en muchas composiciones.

En general, todos los elementos de un compuesto para tales aplicaciones deben ser revisados en busca de la aceptación frente a los estándares aprobados o recomendados por los organismos competentes de salud y seguridad.

4.1.2.2 Aplicaciones para exteriores

Estas aplicaciones necesitan una estabilización particularmente efectiva frente a la degradación fotoquímica del polímero PVC. Por tanto, es requisito que la selección de los otros elementos del compuesto se base en la resistencia a tal degradación. En el caso de compuestos plastificados, es necesario el uso de plastificantes no migratorios y de baja volatilidad. También pueden incluirse absorbedores UV y pigmentos estabilizantes como el negro de humo y el dióxido de titanio.

4.1.2.3 Aplicaciones para aislamiento eléctrico

Los compuestos formulados para este propósito no deben contener elementos conductores o impurezas. Así, las resinas de PVC de tipo emulsión no son empleadas en tales composiciones, ya que usualmente contienen trazas de los aditivos utilizados en el proceso de polimerización (especialmente agentes de emulsificación). El requerimiento principal también afecta la selección del estabilizante, éste no debe incluir elementos conductores o formar tales compuestos durante el curso de su función estabilizadora. Los estabilizantes de plomo son normalmente los primeros escogidos ya que cumplen con esta condición y son poco costosos. En cuanto a la selección del plastificante, ésta se ve influenciada por la estabilidad del compuesto a elevadas temperaturas.

4.1.3 Consideraciones de costo de materiales y proceso

Exceptuando algunas aplicaciones militares, este requerimiento es siempre de alta consideración en la formulación de compuestos de PVC.

Adicionalmente, el fabricante de productos vinílicos debe decidir entre elaborar el compuesto internamente o comprarlo listo para ser procesado. La decisión debe basarse en el uso y volumen del compuesto, variedad de compuestos requeridos, y en el deseo de invertir capital en maquinaria y empleados especializados.

4.2 Selección de los principales constituyentes de un compuesto de PVC

4.2.1 Polímero PVC

Las principales propiedades consideradas por el formulador al seleccionar el polímero PVC para una composición en particular son la naturaleza química (homopolímero o copolímero), el peso molecular, las características de las partículas (tamaño y distribución) y la calidad. El tipo de polímero (suspensión, masa o emulsión) también es considerado en la selección, básicamente por su influencia en las características de las partículas. En los compuestos para pastas de PVC se utilizan polímeros en emulsión grado pasta, a pesar de que algunas veces los de suspensión son añadidos como relleno. Los compuestos sólidos para extrusión, calandrado y moldeo son frecuentemente formulados con polímeros en suspensión y en menor frecuencia con polímeros en masa, aunque mezclas de uno de éstos con polímeros en emulsión, o hasta polímeros en emulsión solos son ocasionalmente empleados para mejor fluidez en el fundido.

En términos generales, los polímeros en suspensión y en masa pueden ser vistos como equivalentes desde el punto de vista de las propiedades del producto final, a pesar de que el de masa puede contener menor cantidad de impurezas frente a su equivalente en suspensión, y por tanto dar una mejor claridad en compuestos transparentes. Las diferencias entre los dos tipos de polímeros se manifiestan más fuertemente en el procesamiento. Los polímeros en masa tienden a tener una mayor densidad que los de suspensión (para un peso molecular y una porosidad de partícula comparable), con una mayor uniformidad en la forma y porosidad de las partículas (y por tanto una absorción de plastificante más uniforme y rápida), al igual que una mayor facilidad para gelación (Ejemplo: facilidad y completación de la fusión en el procesamiento térmico), lo cual es de particular interés en la producción de grandes piezas moldeadas. Todas estas características pueden ofrecer ventajas en el procesamiento bajo ciertas circunstancias y operaciones. Sin embargo, las condiciones para obtener buenos resultados en un proceso particular no son siempre las mismas. Si estas condiciones son las adecuadas de acuerdo con el tipo de polímero empleado (en masa o suspensión), cada uno de ellos puede ser procesado satisfactoriamente.

En lo que se refiere a la naturaleza química del componente polimérico de un compuesto de PVC, generalmente los homopolímeros poseen mejor estabilidad térmica e imparten mejores propiedades mecánicas a la composición frente a los copolímeros, aunque estos últimos favorecen el procesamiento en fundido y permiten mayor aceptación de rellenos.

4.2.2 Estabilizantes térmicos

La finalidad de los estabilizantes térmicos es minimizar la degradación del PVC (pérdidas en las propiedades físicas y cambios de color) durante su procesamiento. La gran variedad de estabilizantes disponibles en el mercado, hace que hasta el formulador más experto requiera de asesoría por parte de un suplidor confiable cuando va a elaborar un compuesto del cual no tiene experiencia previa.

La proporción de estabilizantes dentro de un compuesto de PVC puede variar generalmente entre 0,2 pcr (partes por cien de resinas) y 10 pcr (partes por cien de resinas) dependiendo de la naturaleza y función del compuesto, de la naturaleza inherente del estabilizante y del procesamiento. En cuanto a su selección, la aplicación final del compuesto es la que dicta la pauta. Para aplicaciones de PVC flexibles, tales como láminas, películas y mangueras, los estabilizantes más utilizados son del tipo bario/cadmio, cadmio/zinc, bario/zinc, calcio/zinc o bario/cadmio/zinc. Para recubrimiento de cables y componentes para aislamiento, los de plomo y en algunos casos bario/plomo; y para compuestos rígidos como tuberías, los estabilizantes de plomo y los organoestánicos son los más empleados; algunas veces se utilizan los de bario/cadmio sólido en conjunto con un fosfito.

4.2.3 Plastificantes

Los plastificantes tienen la función principal de convertir al PVC en compuestos con diversos grados de suavidad y flexibilidad. La proporción de plastificante en una composición de PVC plastificado es sustancial. De ahí que las consideraciones de costo sean de particular importancia en la selección de este componente. En ausencia de requerimientos de servicio y/o de procesamiento especiales, el formulador considera como primera opción un plastificante de propósito general no muy costoso. En la mayoría de los casos, se habla de un ftalato, generalmente dioctil ftalato, conocido como DOP.

El segundo grupo más importante de plastificantes corresponde a los fosfatos. Sin embargo, estos no son usados individualmente por razones de costo (generalmente mayor que el de los ftalatos) y por las pobres propiedades que le imparten al compuesto a bajas temperaturas, de ahí que para obtener buenas propiedades se incluyen en la formulación plastificantes de tipo diéster alifáticos.

Algunos plastificantes están particularmente asociados con propiedades especiales que favorecen dentro de la formulación. Tal es el caso del butil benzil ftalato (BBP) considerado como el plastificante de más rápida fusión para el PVC, el cual promueve el procesamiento rápido y fácil de la formulación; también imparte buena resistencia a la opacidad en superficies y películas de PVC. El dodecilo ftalato se utiliza para recubrimiento de cables. Por otra parte, el ditridecilo ftalato y el trioctil trimelitato, tienen una volatilidad particularmente baja (frente a otros ftalatos) y por tanto un alto nivel de permanencia en el compuesto, lo cual es útil en aislamiento de cables para altas temperaturas.

En síntesis, cuando dentro de una formulación de PVC plastificado se utiliza más de un plastificante, las propiedades resultantes serán la combinación de las propiedades individuales conferidas por cada uno de los plastificantes empleados.

4.2.4 Lubricantes

Las funciones de los lubricantes dentro de una composición de PVC son:

- Reducir la fricción en, y la adhesión a, las superficies de contacto cuando la composición está siendo procesada (lubricación externa); y/o,
- Disminuir la fricción inter-partículas e inter-molecular (lubricación interna).

Algunos lubricantes efectúan una sola de estas funciones; otros actúan de ambas maneras. El factor principal que determina el tipo de acción del lubricante es su compatibilidad con el PVC: un verdadero lubricante externo es poco compatible con el polímero, mientras que un buen lubricante interno es muy compatible con el polímero.

Al seleccionar un lubricante o sistema de lubricantes para una formulación en particular, se debe considerar el efecto en conjunto que tendrán con el estabilizante o sistema estabilizante empleado.

4.2.5 Modificadores de impacto

Con el fin de alcanzar mayor resistencia al impacto, se pueden añadir a la formulación ciertos materiales de tipo "cauchoso" conocidos como modificadores de impacto. Tales materiales generalmente tienen un grado limitado de compatibilidad con el PVC, formando así un sistema heterogéneo de dos fases. Entre los más usados se encuentran los terpolímeros ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) y MBS (metacrilato-butadieno-estireno). El primero es considerado como uno de los modificadores más eficientes disponible en el mercado, mientras que el segundo es ampliamente utilizado en aplicaciones transparentes. Sin embargo, ambos ABS y MBS pueden disminuir las propiedades de impacto bajo el

efecto de la luz UV o del envejecimiento a altas temperaturas a causa de su degradación debido a su estructura insaturada.

4.2.6 Ayudantes de procesamiento

Estos aditivos facilitan el procesamiento con un mínimo efecto negativo sobre las propiedades finales del producto. Los tipos básicos de ayudantes de procesamiento que se encuentran disponibles comercialmente son: los acrílicos, los copolímeros SAN (estireno-acrilonitrilo), los polietilenos clorados y el PMMA (polimetil metacrilato).

4.2.7 Rellenos

En muchas composiciones, los rellenos o cargas son incluidos en altas proporciones con el fin de abaratar costos, pero esto puede modificar ciertas propiedades físicas del compuesto de PVC, como reducir la resistencia tensil, la elongación a la ruptura, la contracción en el molde y el coeficiente de expansión térmica, y aumentar la dureza. El carbonato de calcio es un ejemplo típico.

Un punto importante que también se debe tomar en cuenta es el hecho de que aunque grandes cantidades de relleno no generan cambios sustanciales en otras propiedades, la densidad del compuesto sí se afecta considerablemente. En la medida en que se incremente la cantidad de carga, también aumentará la densidad. En vista de que los compuestos son vendidos por peso, el ahorro de costos del material puede disminuir al aumentar el uso de los rellenos.

4.2.8 Colorantes

Los colorantes deben tener la capacidad de impartir el color deseado con la fortaleza adecuada cuando están presentes dentro de un compuesto de PVC en proporciones relativamente bajas. La dispersión del colorante es muy importante para obtener un color óptimo dentro del PVC y una eficiencia operacional alta.

Los colorantes se consiguen como concentrados de color preformulados o como componentes integrales de sistemas de aditivos multicomponentes, en donde se encuentran dispersos con otros aditivos para la incorporación directa y en conjunto con la composición de PVC durante su elaboración.

5 EJEMPLOS DE FORMULACIONES BÁSICAS DE COMPUESTOS DE PVC

Muchos procedimientos están involucrados en la formulación de PVC flexible y rígido. Este hecho, aunado al desarrollo e introducción constante de nuevos materiales, hace que no exista una única y mejor formulación para una aplicación dada. El formulador debe siempre estar en la búsqueda de nuevos productos que le faciliten y abaraten las formulaciones, y que le abran nuevos caminos para sus materiales.

A continuación se presentan ejemplos de formulaciones base según su aplicación:

Tuberías

	Pcr
PVC (suspensión o masa, K=65-68)	100
Sistema estabilizante/lubricante:	
Sulfato tribásico de plomo	1,2
Estearato de calcio	1,2
Cera de polietileno	0,1
Relleno: Carbonato de calcio	2-4

Mangueras flexibles (aplicación médica)

	Pcr
PVC (suspensión o masa, K=65-70)	100
Sistema estabilizante: Ca/Zn	1,5-2
Co-estabilizante: aceite de soya	2
Plastificantes:	
DOP	10
Poliéster de alto peso molecular	37
Lubricante: monoéster glicerol	0,0 - 0,6

Perfiles extruidos (alto impacto)

	Pcr
PVC (suspensión o masa, K=60)	100
Sistema estabilizante:	
Sulfato tribásico de plomo	6
Estearato dibásico de plomo	1
Lubricantes:	
Ester de ácido graso	1,9 - 2,0
Estearato de calcio	0,4 - 0,8
Modificador de impacto: ABS	6 - 10
Ayudante de procesamiento: acrílico	1,8 - 2,2

Perfiles extruidos (composición flexible)

	Pcr
PVC (suspensión o masa, K=68-70)	100
Estabilizante: Ba/Cd	1,2 - 1,5
Co-estabilizante:	
Fosfito orgánico	0,4 - 0,5
Aceite de soya epoxidado	5
Plastificante: DOP	47
Lubricante externo: ácido esteárico	0,1 - 0,4

Películas de PVC rígido transparentes (empaques de alimentos)

	Pcr
PVC (suspensión o masa, K=60)	100
Estabilizante: di-octil estaño	1,1 - 1,5
Lubricantes:	
Interno: alcohol graso	1,2 - 2,0
Interno/externo: éster de ácido graso	0,2 - 0,5

Películas de PVC plásticas transparentes (propósito general)

	Pcr
PVC (suspensión o masa, K=69-72)	100
Estabilizante: Ba/Cd	1,3 - 1,6
Co-estabilizantes:	
Aceite de soya epoxidado	5
Fosfito orgánico	0,4 - 0,5
Plastificantes:	
DOP	55
Triaril fosfato	10
Absorbador UV	0,2 - 0,3
Lubricante externo: ácido esteárico	0,2 - 0,4

Películas sopladas de PVC plastificado (grado industrial)

	Pcr
PVC (suspensión o masa, K=68-71)	100
Estabilizante: Ba/Cd	0,9 - 1,8
Co-estabilizante: fosfito orgánico	0,3 - 0,6
Plastificantes:	
DOP	42
Parafina clorada (50-52% Cl)	13
Carga	40

Recubrimiento de cables

	Pcr
PVC (suspensión o masa, K=68)	100
Estabilizante: ftalato dibásico de plomo	7
Plastificante: tri-livenol 79 trimelitato	70
Lubricante externo: estearato de calcio	1
Retardante a la llama: trióxido de antimonio	6

Piezas inyectadas (compuestos transparentes plastificado)

	Pcr
PVC (suspensión o masa, K=65-67)	100
Estabilizante: Ba/Cd/Zn	1,5 - 2,5
Co-estabilizante: aceite de soya	5
Lubricante externo: líquido, tipo no-polar	0,3 - 0,5
Plastificantes: DOP	70

Botellas sopladadas (agua mineral)

	Pcr
PVC (suspensión o masa, K=58)	100
Estabilizantes:	
Octoato de zinc	0,15 - 0,20
Estearato de calcio	0,05 - 0,10
Co-estabilizantes:	
Aceite de soya epoxidado	3
Difosfito	0,4 - 0,5
Modificador de impacto: MBS	8 - 15
Ayudante de proceso	0,5 - 1,0

Botellas sopladadas (propósito general, transparente)

	Pcr
PVC (suspensión o masa, K=54-58)	100
Estabilizante: tioestaño	1,4 - 1,6
Modificador de impacto: MBS	10 - 12
Ayudante de proceso	1 - 2
Lubricante: éster de ácido graso	1 - 1,5

BIBLIOGRAFIA

TITOW W.V. *PVC, Plastics. Properties, Processing and Applications*, Elsevier Applied Science, 1990.

Encyclopedia of PVC, Vol. 2, Second Edition; Marcel Dekker, Inc, 1986.

Joel Frados, *Plastics Engineering Handbook*; 4th. Edition; The Society of the Plastics Industry (SPI), Inc; 1976.

Participaron en la elaboración de esta norma: Hernandez, Otto; Herrera, Mauricio; Lamas, Natali; Maldonado, Alvaro; Saavedra, Isidro; Saldivia, Simón; Yi, Marnie.

COVENIN
3405-3:1998

CATEGORÍA
C

B

FONDONORMA

Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12
Telf. 575.41.11 Fax: 574.13.12
CARACAS



publicación de:

I.C.S: 83.040

ISBN: 980-06-2271-3

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS
Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.

Descriptores: PVC, formulación, ejemplo de formulación.