

# **Efecto de plastificantes y aditivos de origen natural en las propiedades reológicas, térmicas y mecánicas del PVC**

## **Conferencia Andina PVC y sustentabilidad, 2010**

*Juan Diego Sierra M.*

*María del Pilar Noriega E.*

*Miguel Ángel Blanco P.*

*Elkin Cardona J.*

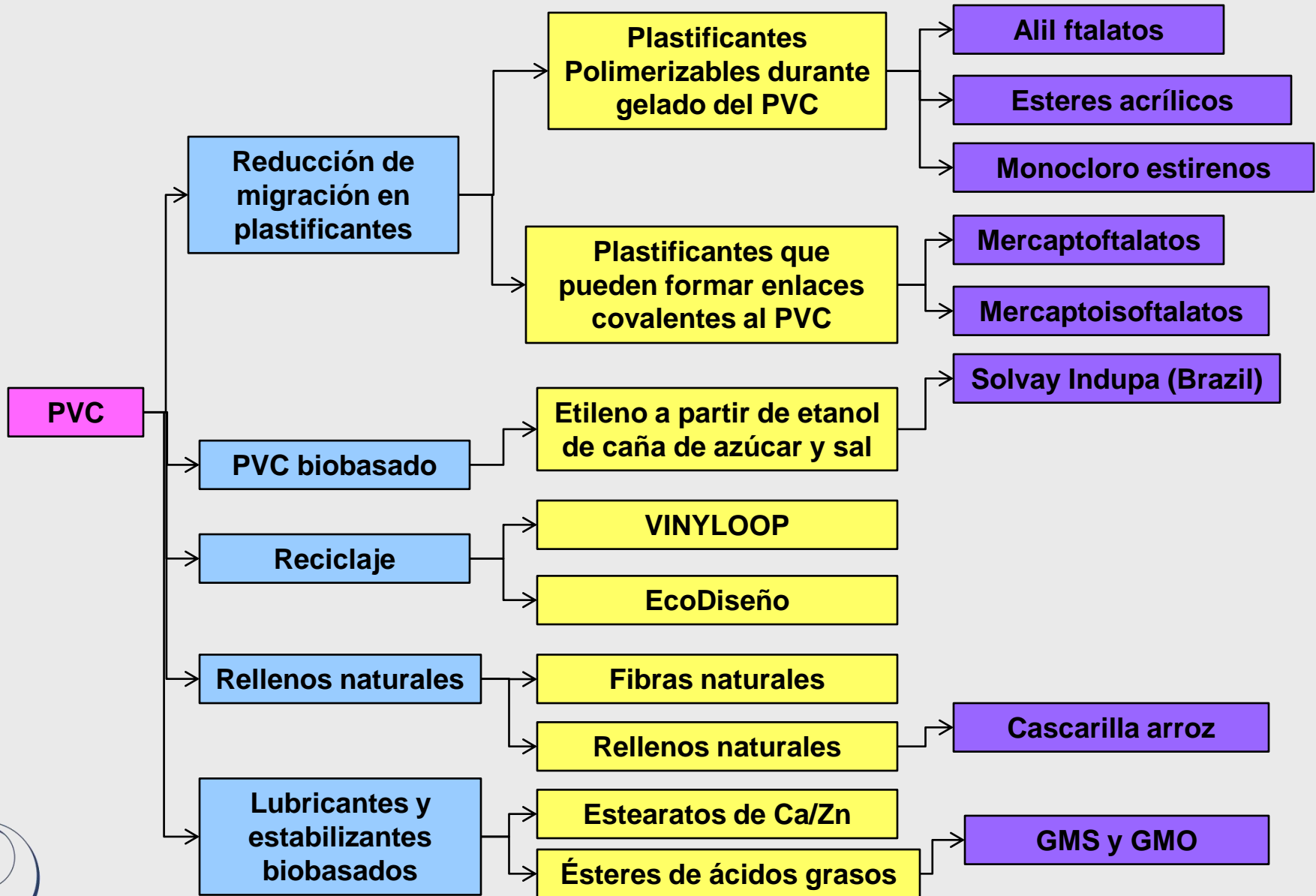
*Pedro Pablo Vallejo*

*Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho ICIPC*

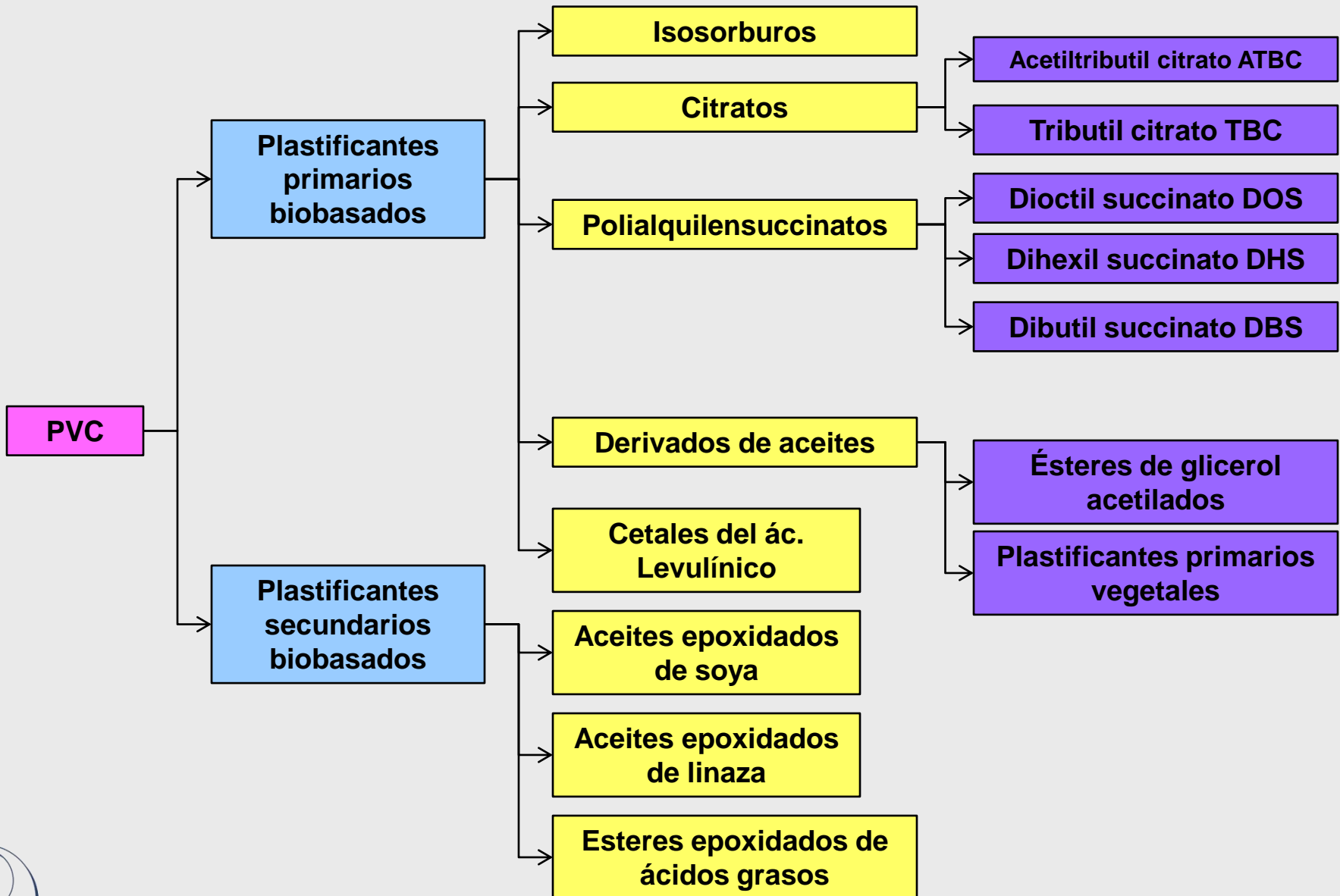
# Contenido

- **Algunas tendencias en la sostenibilidad del PVC**
  - PVC biobasado
  - Plastificantes que pueden formar enlaces covalentes al PVC
  - Plastificantes biobasados tipo Isosorburos
  - Plastificantes biobasados tipo Citrato
  - Plastificantes biobasados tipo Succinato
  - Plastificantes derivados de aceites vegetales
- **Conclusiones**
- **Bibliografía**

# Algunas tendencias en la sostenibilidad del PVC

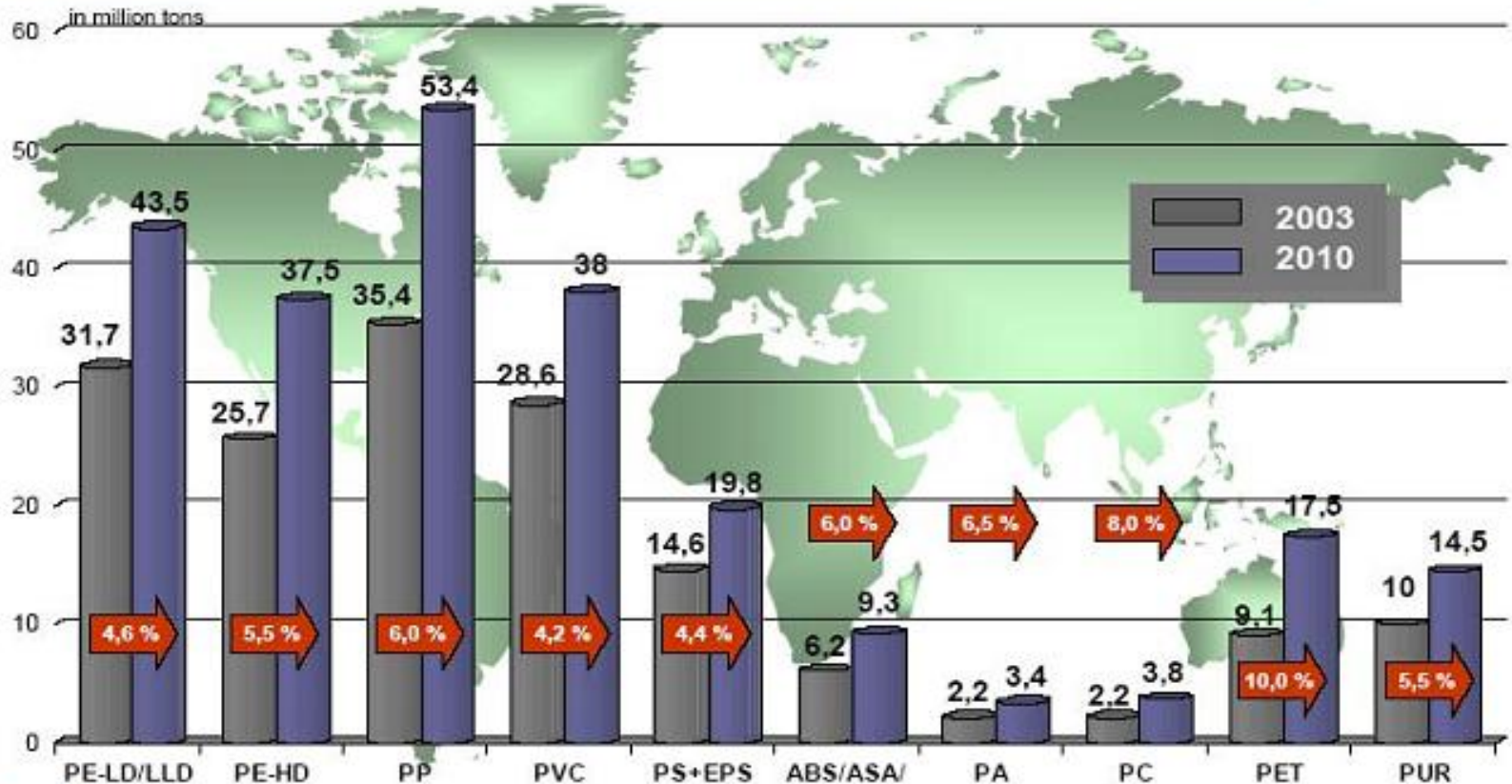


# Algunas tendencias en la sostenibilidad del PVC



# Consumo mundial de resinas

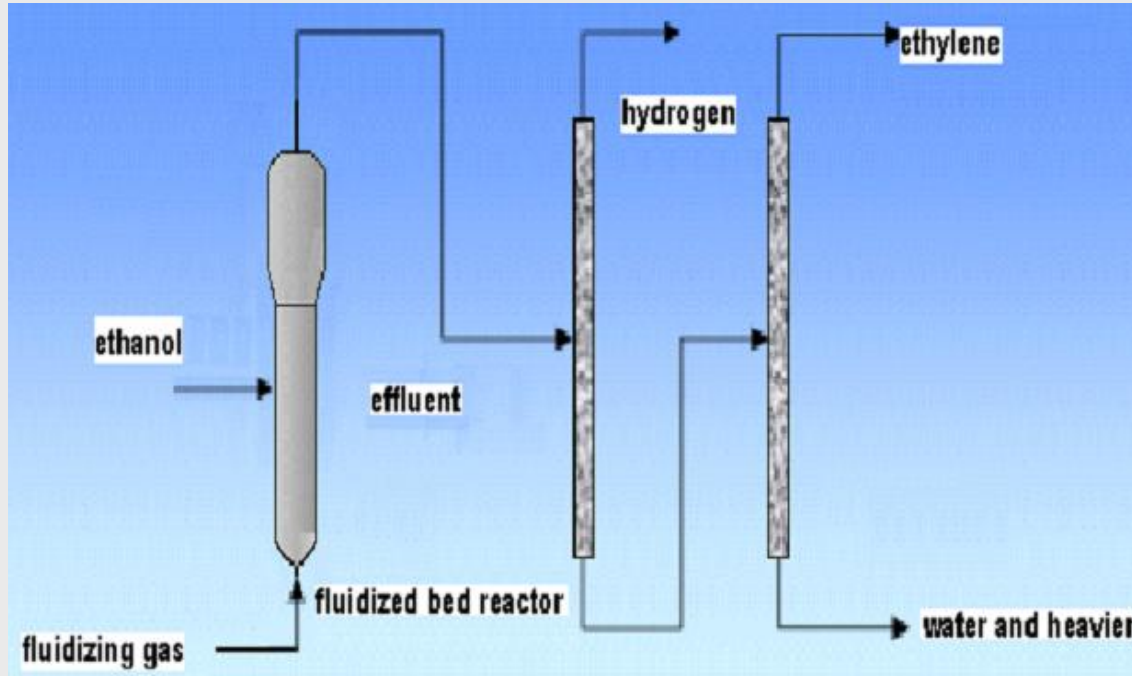
## World Plastics Consumption 2003 - 2010 (Growth p.a.)



**PlasticsEurope**  
Der Verband der Kunststoffherzeuger

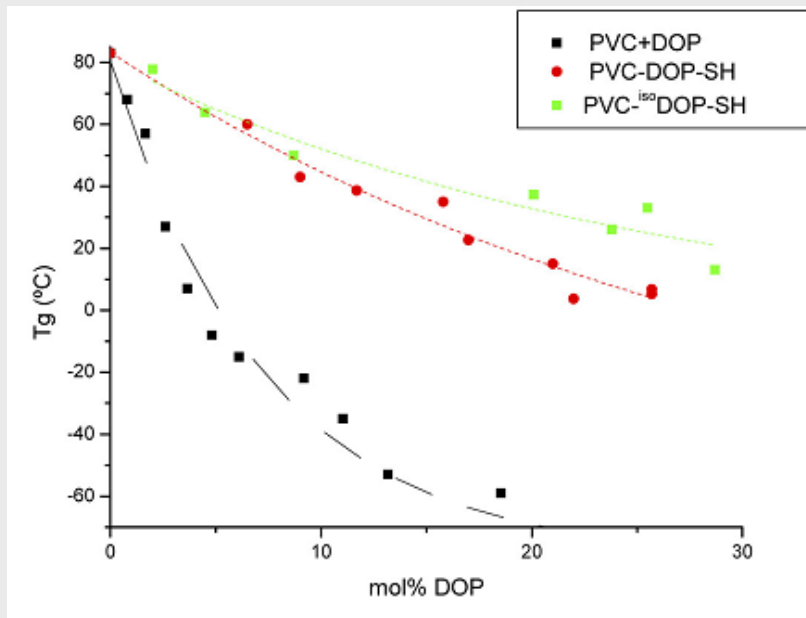
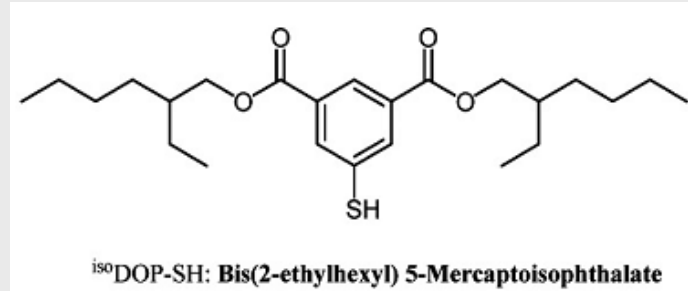
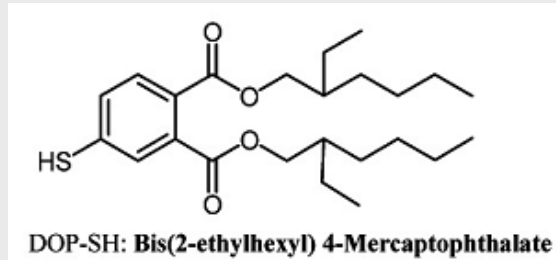
Source: PlasticsEurope Deutschland - working group Statistics and Market Research

# PVC biobasado

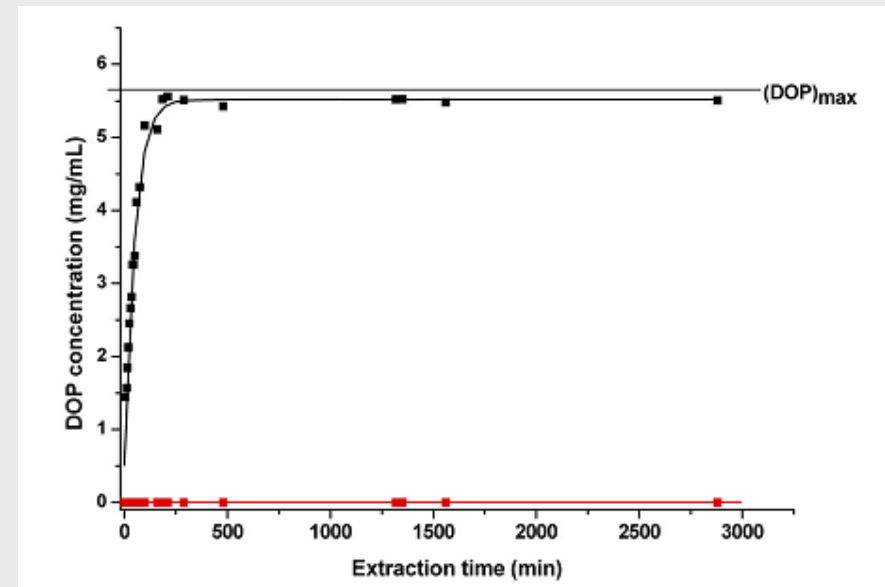


- Procesos en reactor catalítico utilizando zeolitas H-ZSM-5
- Producción de 99.5% de Etileno
- Económicamente viable en países donde el alcohol es barato (Caña de azúcar 250 USD/Ton o menos)
- Precio del Etileno 1,300 a 1,350 USD/Ton CFR
- Solvay Indupa
  - Planta en Santo Andre Brazil de 360 kTon/año PVC en operación en el 2010 (60 kTon/año de bioetileno)

# Plastificantes que pueden formar enlaces covalentes al PVC



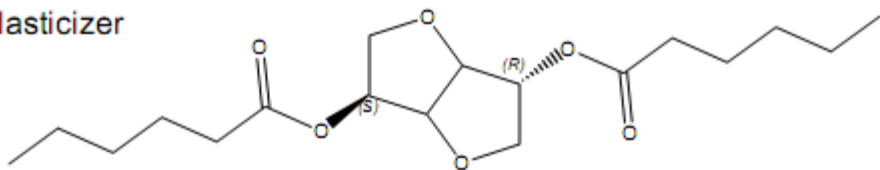
Variación de la TG con el contenido de DOP, DOP-SH y iso-DOP-SH



Extracción en láminas de PVC con heptano a Tamb. para DOP, DOP-SH

# Plastificantes biobasados tipo Isosorburos

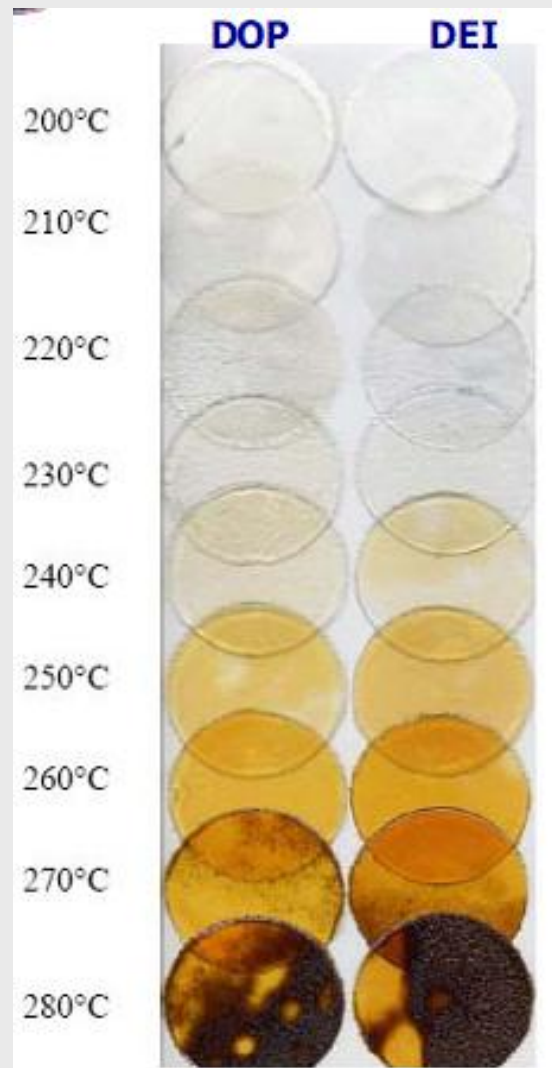
PVC Plasticizer



**Plastificante derivado del maíz y con características parecidas al DOP (substituyentes C7/C8)**

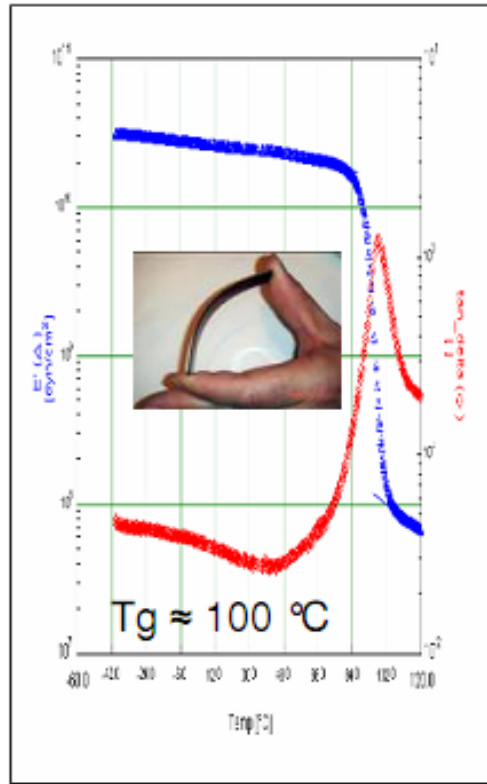
**Sensibles al ataque microbiano**

**Estabilidad térmica comparable con el DOP**

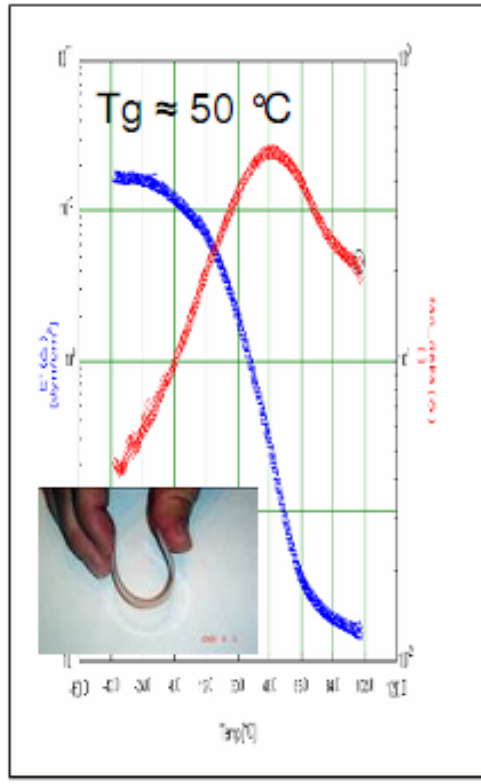




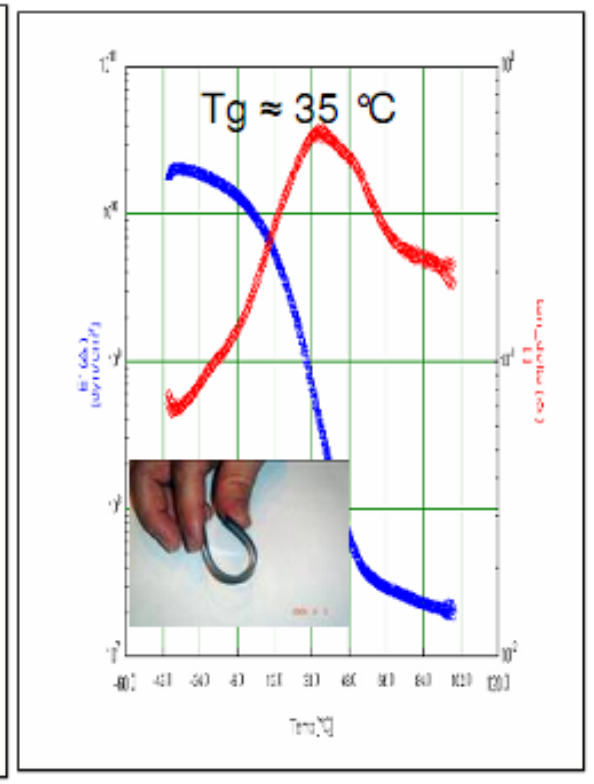
# Plastificantes biobasados tipo Isosorburos



PVC

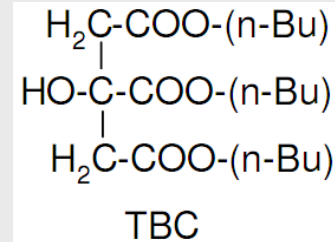
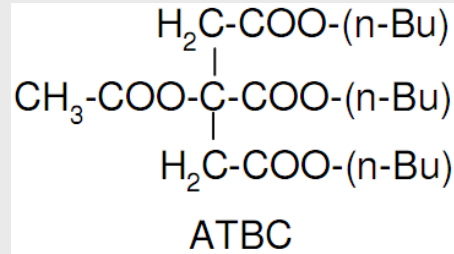


PVC + 35% DOP



PVC + 35% Isosorbide plasticizer

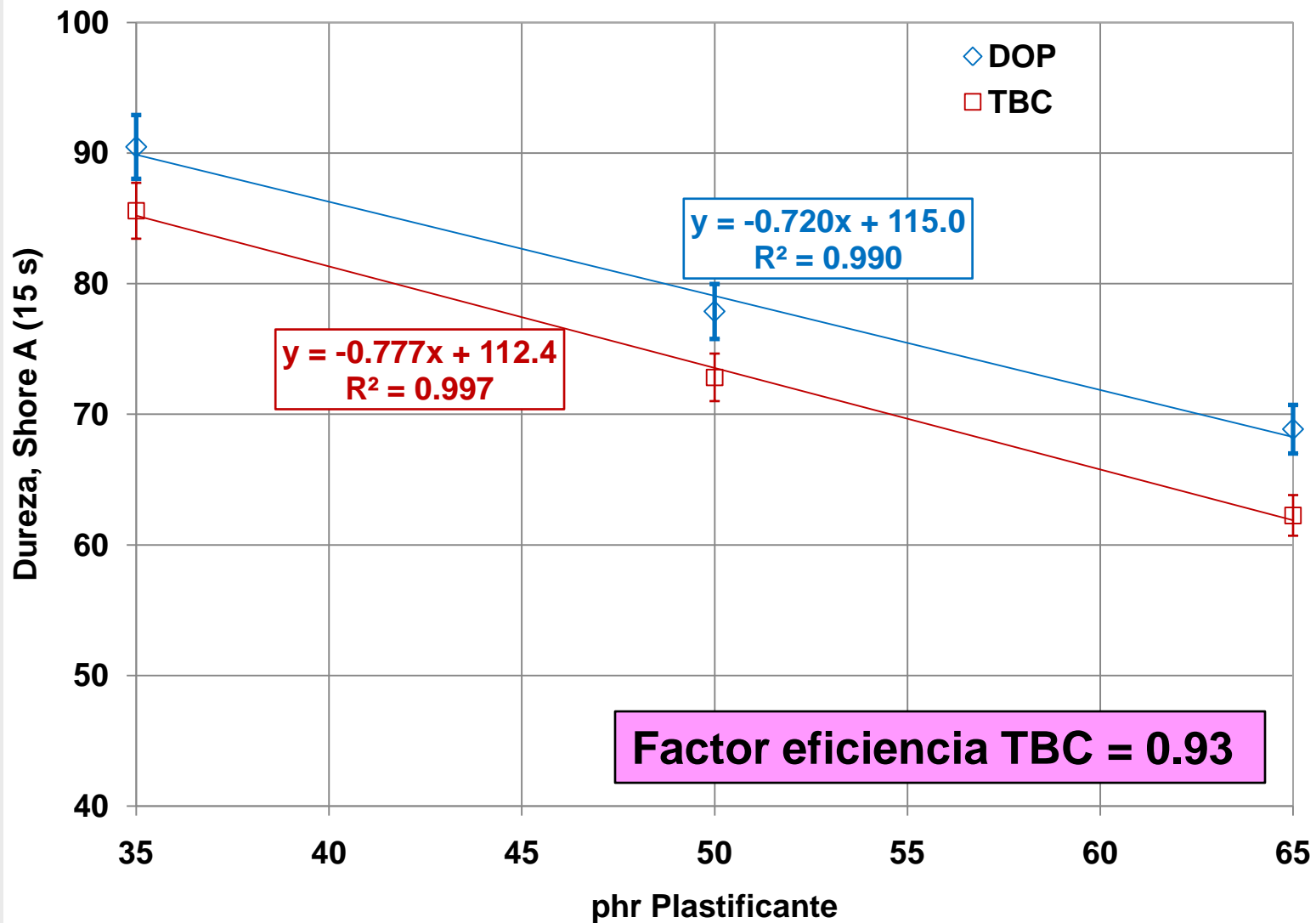
# Plastificantes biobasados tipo Citrato



- Estudio realizado en el ICIPC de las propiedades de un PVC plastificado con Tributil Citrato TBC (comparación con el DOP):
  - **Parte Experimental:**
    - Formulaciones de prueba (phr)

| Componente                            | DOP (Carboquímica ON 07) |      |      | TBC (Citrofoil BI Jungbunzlauer) |      |      |
|---------------------------------------|--------------------------|------|------|----------------------------------|------|------|
| PVC (Mexichem PVC 500, K 70)          | 100                      | 100  | 100  | 100                              | 100  | 100  |
| Plastificante                         | 35                       | 50   | 65   | 35                               | 50   | 65   |
| Estabilizante Ca/Zn (POLYSTAB®ZC-611) | 2                        | 2    | 2    | 2                                | 2    | 2    |
| Lubricante (Ac. esteárico GMP 56-62%) | 0.25                     | 0.25 | 0.25 | 0.25                             | 0.25 | 0.25 |

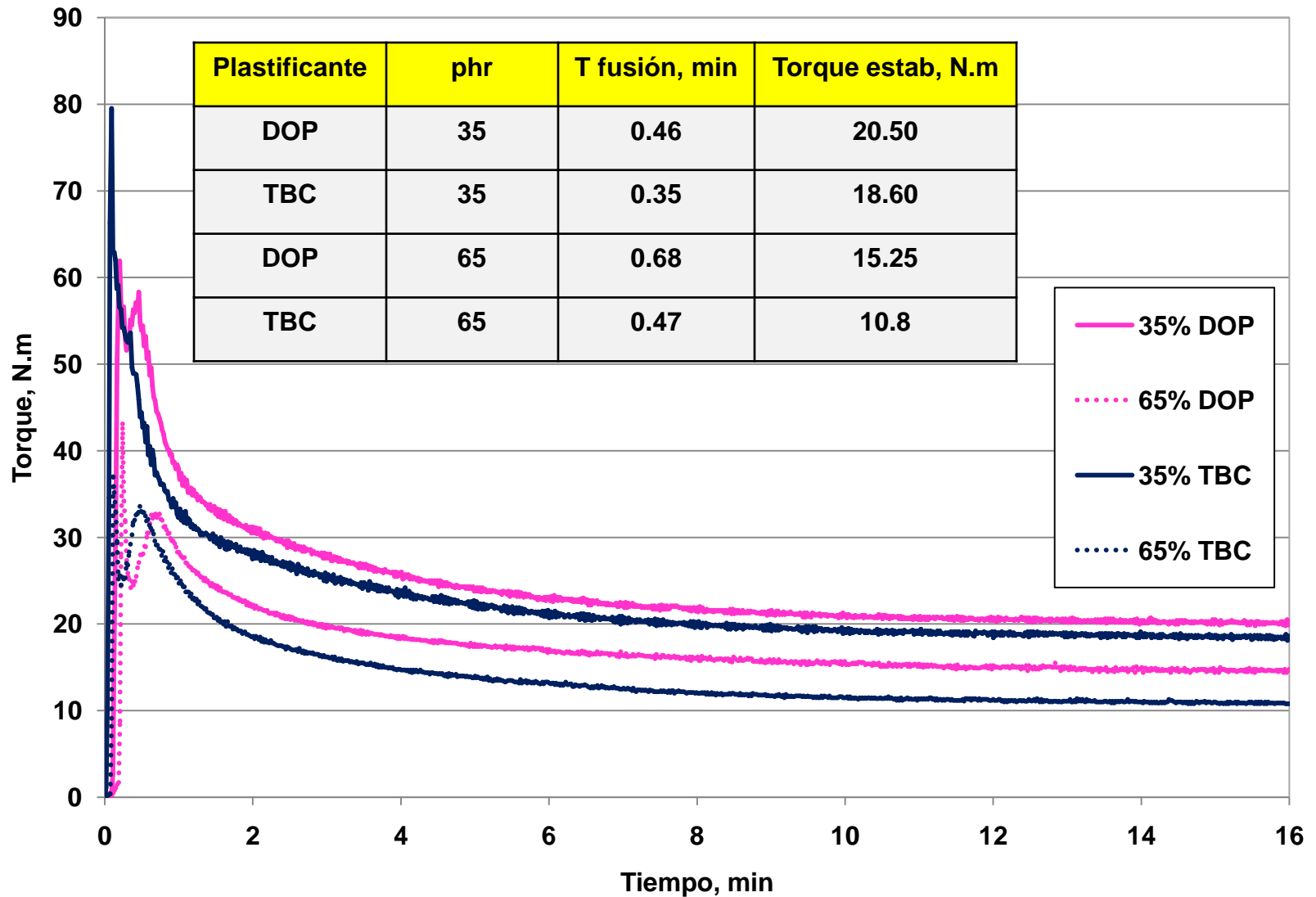
# Plastificantes biobasados tipo Citrato



Evaluaciones realizadas en el laboratorio del ICIPC

Convertir **CONOCIMIENTO** en Riqueza

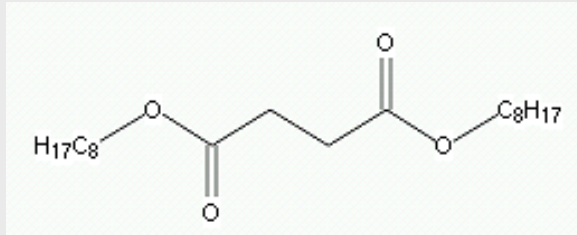
# Plastificantes biobasados tipo Citrato



Evaluaciones realizadas en el laboratorio del ICIPC

Convertir **CONOCIMIENTO** en Riqueza

# Plastificantes biobasados tipo Succinato

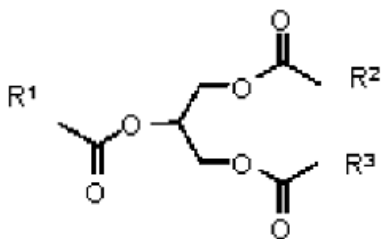


**Table 3** Glass transition temperatures of PVC films

| Sample wt%: | Glass transition temperature (°C) |     |      |      |      |      |      |
|-------------|-----------------------------------|-----|------|------|------|------|------|
|             | 2.5                               | 7.5 | 12.5 | 17.5 | 27.5 | 37.5 | 47.5 |
| DOP         | 36                                | 34  | 25   | 20   | 6    | 0    | -    |
| DOS         | 40                                | 40  | 35   | 32   | -5   | -    | -    |
| DHS         | 40                                | 42  | 19   | 17   | -27  | -    | -    |
| DBS         | 40                                | 37  | 32   | 21   | -8   | -31  | -    |
| DES         | 41                                | 38  | 43   | 37   | 34   | -19  | -31  |

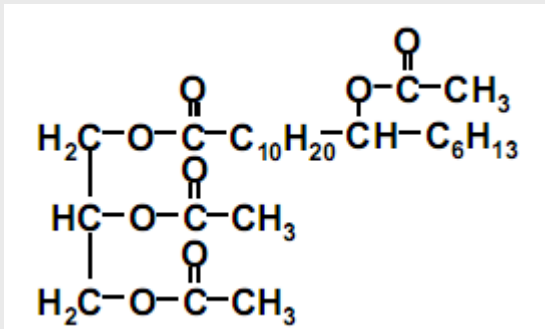
-, Not observed

## Plastificantes derivados de aceites vegetales

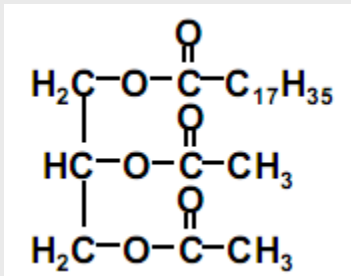


Plastificantes derivados de triglicéridos  
R1, R2y R3 son cadenas alquílicas de C4 a  
C10 lineales o ramificadas

# Plastificantes derivados de aceites vegetales



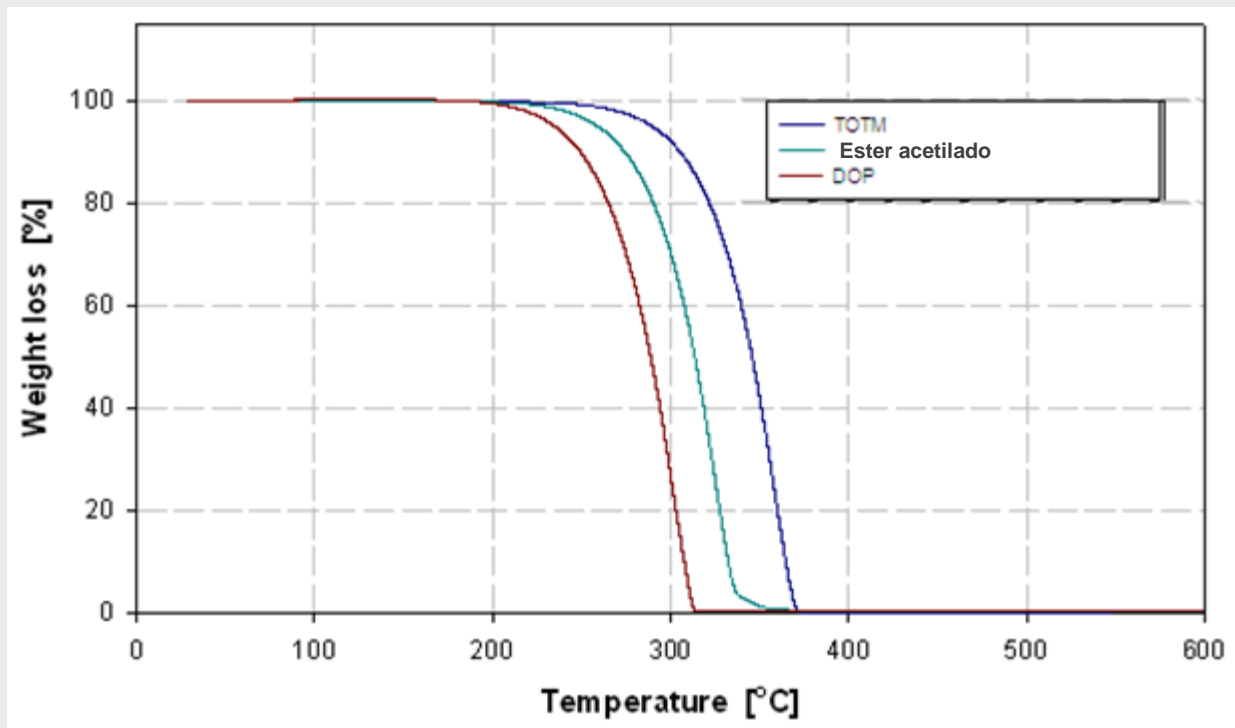
85% es un monoéster del ácido hidroxiesteárico totalmente acetilado



10% es un GMS totalmente acetilado

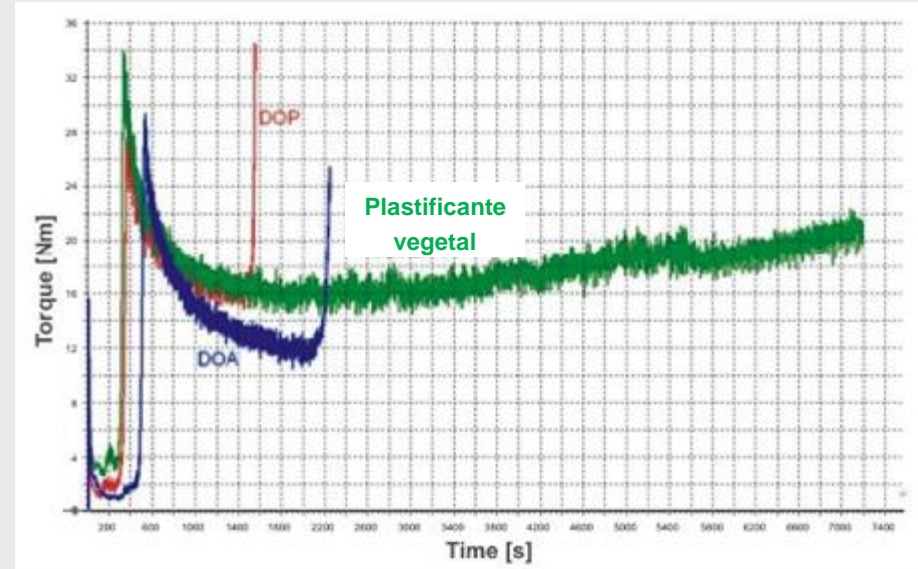
Eficiencia de plastificación parecida al DOP, pero menor volatilidad

TGA en atmósfera de Nitrógeno a 10°C/min

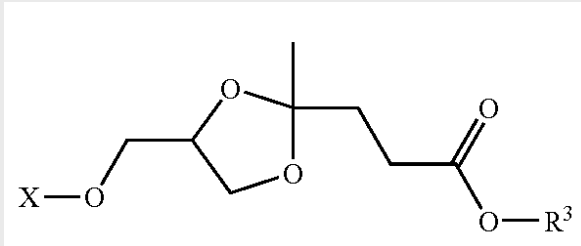


# Plastificantes primarios de origen vegetal

- Mayor estabilidad térmica que el DOP y DOA
- Menor extractabilidad en n-Heptano
- Eficiencia de plastificación comparable con el DOP



## Cetales del ácido levulínico



Plastificante biobasado que mejora la estabilidad térmica del compuesto de PVC



Convertir **CONOCIMIENTO** en Riqueza

# Fabricantes y nombres comerciales de plastificantes

| Familia  | Tipo plastificante                  | Productor           | Nombre de marca         |
|--|-------------------------------------|---------------------|-------------------------|
| Plastificantes Citratos                                    | Acetiltributil citrato ATBC         | Jungbunzlauer       | Citrofol BII            |
|  |                                     | Sucromiles          |                         |
|  | Vertellus                           | Citroflex A-4       |                         |
|  | Tributil citrato TBC                | Jungbunzlauer       | Citrofol BI             |
|  |                                     | Vertellus           | TBC NF                  |
| Plastificantes cetales del ác. Levulínico                  |                                     | Polyone/Segetis     | reFlex™ 100             |
| Plastificantes derivados de aceites vegetales              | Ésteres de glicerol acetilados      | Danisco             | GRINDSTED SOFT-N-SAFE   |
|  | Plastificante primario vegetal      | SGS polímeros       | Olvex 51                |
|  |                                     | Ecolibrium™         | DOW Chemicals           |
|  | Triglicéridos                       | ExxonMobil          |                         |
| Plastificantes secundarios biobasados                      | Esteres epoxidados de ácidos grasos | Traquisa            | Plastificante 201       |
|  | Aceites epoxidados de Linaza        | ARKEMA Carboquímica |                         |
|  | Aceites epoxidados de solla         | ARKEMA Carboquímica |                         |
| Plastificantes que pueden formar enlaces covalentes al PVC |                                     | ICTP-CSIC (España)  |                         |
| Plastificantes Polisorbuos                                 |                                     | Roquette            | POLYSORB ID®37          |
| Estabilizantes biobasados                                  |                                     | Carboquímica        | Polystaba ZC y ZA       |
| Lubricantes biobasados                                     |                                     | Carboquímica        | Polylub GMS, Polylub S4 |



# Conclusiones

# Conclusiones

- La sustentabilidad del PVC requiere de diversas alternativas de largo plazo, que incluyen: el reciclaje, el eco-diseño, la fabricación del PVC a partir de fuentes renovables (donde los costos de algunas materias primas sean favorables) y el uso de aditivos bio-basados.
- Existen algunas promesas interesantes para disminuir la migración de plastificantes ftalatos, que se deben considerar a futuro. Tal es el caso de plastificantes polimerizables o reactivos con las cadenas de PVC durante el gelado.
- Si bien los costos de los plastificantes bio-basados son mayores que los plastificantes de uso general, existen nichos de mercado de mayor valor agregado donde pueden ser utilizados.
  - El estudio realizado por el ICIPC permite concluir que el TBC tiene una mayor eficiencia de plastificación que el DOP, menor tiempo de gelado y menor torque de estabilización
- Para mejorar la sustentabilidad del PVC en el largo plazo, se ve estratégico el desarrollo conjunto de la olequímica y la industria del PVC. Lo anterior permitiría la producción de monómeros y aditivos para formulación en el PVC con una menor dependencia del Petróleo.

# Bibliografía

# Bibliografía

- H. Reinecke, R. Navarro, M. Pérez, and M. Gómez. *Safer polyvinylchloride with zero phthalate migration*. Plastic research on-line. Society of Plastics Engineers (SPE)
- *Advances in PVC plasticiser technology*. Plastemart.com
- M. Rahman and C.S. Brazel. *The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges*. Prog. Polym. Sci. 29(2004) 1223-1248
- R. Williamson. *Continuous Isosorbide Production from Sorbitol Using Solid Acid Catalysis*. Iowa Corn Promotion, 2007
- M. Jaffe, G. Collins, A.J. East, W. Hammond, Z. Ophir, X. Feng and P. Friedhoff. *Corn (Sugars) Based Polymer Chemistries for the Plastics Industry*. Department of Biomedical Engineering, New Jersey Institute of Technology, 2008
- N. Gil, I. Negulescu and M. Saska. *Evaluation of the effects of bio-based plasticizers on thermal and mechanical properties of poly (vinylchloride)*. J. Applied Polymer Science, Vol. 102, 1366-1373, 2006
- A. Stuart, M.M. McCallum, D. Fan, D.J. LeCaptain, C.Y. Lee, D. K. Mohanty. *Poly(vinyl chloride) plasticized with succinate esters: synthesis and characterization*. Polym. Bull., Springer, Published on-line, 2010
- L. Conti. *An alternative route for ethanol use: Ethylene from ethanol*. Sardegnaambiente srl.

# Bibliografía

- B. Nielsen. *A new Vegetable oil based plasticiser*. Danisco Emulsifiers, Denmark.
- *Estudio comparativo entre Olivex 51 vs DOP y DOA*. SGS polímeros.
- A.C. Uribe y J.A. Medina. *Optimización de formulaciones de pvc flexible: sistema plastificante DOP-ESBO*. Rev. Ibero. de Polím. 9(3), 2009
- T. H. Pedrozo. *Esteres etílicos epoxidados do óleo de milho como plastificante alternativo para o PVC*. Universidade Federal do Paraná, 2009
- A. Greco, D. Brunetti, G. Renna, G. Mele, A. Maffezzoli. *Plasticizer for poly(vinyl chloride) from cardanol as a renewable resource material*. Polymer Degradation and Stability (2010) 1-6
- WO Pat Appl. 2010/027640. *Triglyceride plasticizers having low average levels of branching and process of making the same*. ExxonMobil. 2009



**Cra. 49 # 5 Sur - 190 Tel. 574 311 6478, Fax 574 311 6381**

**E-mail: [icipc@icipc.org](mailto:icipc@icipc.org) - [www.icipc.org](http://www.icipc.org)**

**Colombia – Sur América**



**Convertir *CONOCIMIENTO* en Riqueza**