



multiquímica®

## ARTÍCULO

# NUEVOS AVANCES EN TECNOLOGÍA HÍBRIDA PARA REVESTIMIENTOS DE PISOS



## Nuevos avances en tecnología híbrida para revestimientos de pisos

Combinando la tecnología de tensioactivos reactivos con la tecnología de resinas híbridas a base de agua sin disolventes, se pueden desarrollar formulaciones de recubrimiento cuyo VOC total es inferior a 50 g / L. Las dispersiones de polímero híbrido de uretano-acrílico (HPD) pueden ofrecer ventajas de costo / rendimiento sobre los materiales de recubrimiento 1K comunes, como PUD, emulsiones acrílicas y mezclas de los mismos. Aunque tanto los PUD como los HPD proporcionan muchos beneficios, una desventaja es la inclusión de disolvente de N-metil pirrolidona (NMP), que normalmente es un disolvente de proceso necesario incluido en niveles que oscilan entre aproximadamente el 3 y el 15%. Debido a las nuevas regulaciones, se ha vuelto deseable eliminar el NMP de estos productos. En consecuencia, ahora se han desarrollado versiones de HPD sin solvente que, a pesar de la falta de NMP usado en su preparación, se ha encontrado que se comportan favorablemente en comparación con los polímeros que contienen solventes análogos. Mediante el uso de esta tecnología, se han desarrollado varias formulaciones de recubrimiento de punto de partida con un VOC total de menos de 50 g / L.

Los poliuretanos termoplásticos son bien conocidos por su excelente equilibrio de tenacidad mecánica y resistencia química. Desafortunadamente, las versiones a base de solventes requieren niveles extremadamente altos de COV para su aplicación mediante técnicas de recubrimiento convencionales.

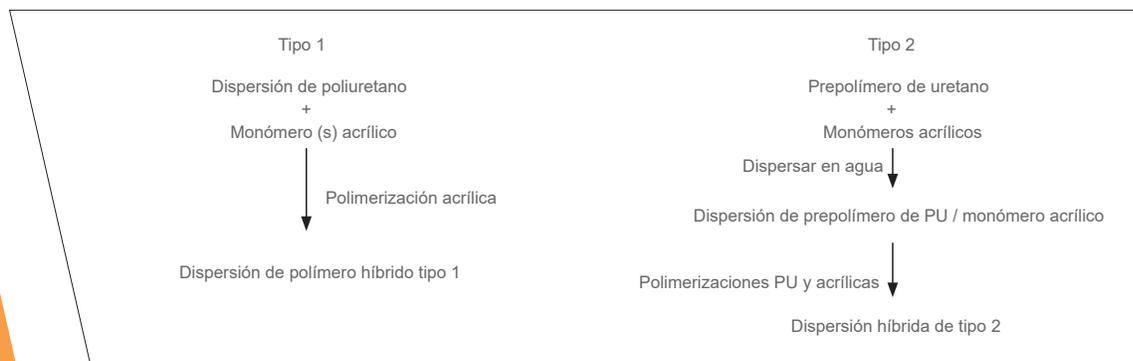
## Trabajo técnico

Las versiones a base de agua (dispersiones de poliuretano o PUD) requieren VOC significativamente menor y, por lo tanto, se están volviendo opciones cada vez más populares como aglutinantes para una variedad de recubrimientos de un componente para madera (pisos y muebles), plástico (carcasas de máquinas comerciales), cuero, metal. y hormigón. Sus propiedades físicas y químicas superiores se han atribuido a una combinación de su estructura molecular y morfología de dominio duro / blando.

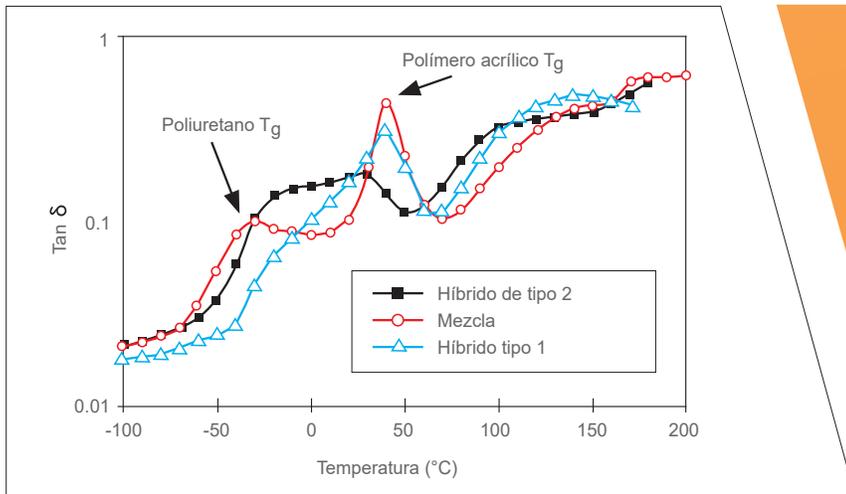
En general, los PUD se preparan haciendo reaccionar un exceso de diisocianato con un polioliol, dispersando el prepolímero resultante en agua y completando la reacción agregando una diamina soluble en agua para extender la cadena del prepolímero a un alto peso molecular. Las partículas de PUD dispersas generalmente se estabilizan aniónicamente, lo que comúnmente se logra incorporando ácido dimetilol propiónico (DMPA, un diol con función ácido carboxílico) en la estructura del poliuretano y neutralizando los grupos ácidos con una amina terciaria. Por tanto, en muchos casos, no hay presentes tensioactivos externos que contribuyan negativamente a la sensibilidad al agua de los revestimientos a base de PUD.

Los PUD están disponibles en variedades aromáticas y alifáticas. Las versiones aromáticas proporcionan una mejor dureza y resistencia química que sus contrapartes alifáticas. Sin embargo, debido a que se basan en diisocianatos aromáticos, los PUD aromáticos experimentan una transformación fotoquímica cuando se exponen a la luz solar que genera un cromóforo amarillo fuerte. Para aplicaciones que requieran estabilidad a la luz, se deben emplear PUD alifáticos.

Una de las principales desventajas de los PUD alifáticos es su costo relativamente alto. Como resultado, los formuladores han buscado formas de reducir el costo de sus recubrimientos a base de PUD alifáticos. La estrategia más popular es mezclar la PUD con emulsiones de polímero acrílico, que generalmente cuestan menos de la mitad que las PUD alifáticas estándar. Aunque los acrílicos reducen el costo del sistema, también reducen el rendimiento general del aglutinante. La reducción en el rendimiento puede ser menor de lo que se predeciría a partir de una regla aritmética de mezclas. Una posible razón de este comportamiento es que, a nivel molecular, los polímeros acrílicos no son solubles en los polímeros de poliuretano. Por lo tanto, los polímeros permanecen separados en fases durante la formación de la película. La morfología de la fase resultante es probablemente, al menos en parte, responsable de este comportamiento de rendimiento disminuido.

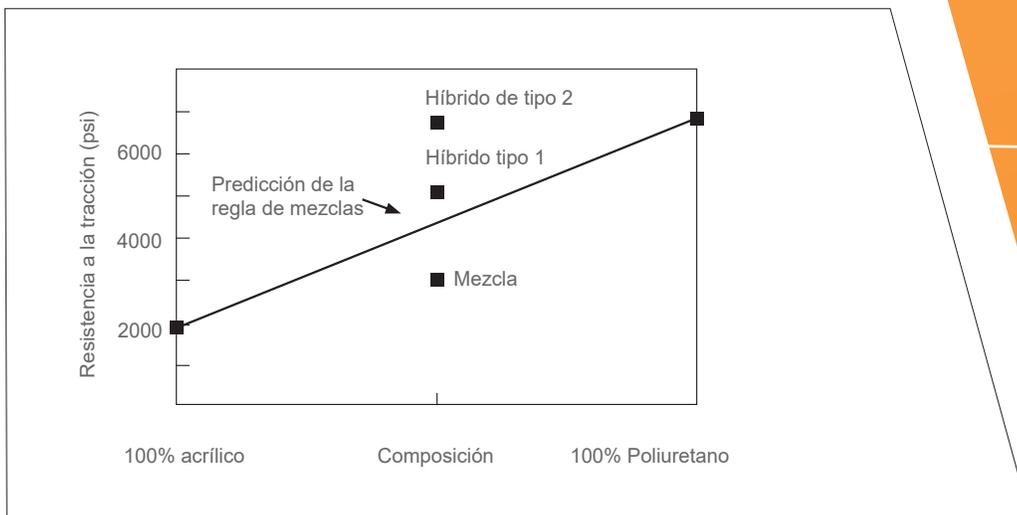


**Figura 1:** Flujo de proceso simplificado de dos métodos para preparar HPD (Tipo 1 y Tipo 2)



2:HPDs

**Figura 2:** Datos de DMA que comparan una combinación simple con HPD



**Figura 3:** Resistencia a la tracción de películas libres preparadas a partir de una mezcla simple y HPD [11 ~ 12]

Con el fin de aprovechar la posible reducción de costes que ofrecen los acrílicos y mantener una mayor proporción de las ventajosas propiedades de PUD, se desarrollaron los sistemas denominados "híbridos". Los híbridos incorporan tanto el uretano como los polímeros acrílicos en la misma dispersión. Como se describe en el flujo de proceso simplificado (Figura 1), generalmente hay dos métodos para preparar HPD (Tipo 1 y Tipo 2). Para los híbridos de Tipo 1, primero se prepara un PUD, se agregan monómeros acrílicos al PUD y el polímero acrílico se forma en presencia de PUD. Para preparar híbridos de Tipo 2, se forma un prepolímero de poliuretano, los monómeros acrílicos se añaden al prepolímero, la mezcla se dispersa en agua y las polymerizaciones de uretano y acrílico se completan al mismo tiempo.

Los polímeros de uretano y acrílico en los HPD exhiben una compatibilidad molecular mejorada en comparación con la mezcla simple, pero el grado de compatibilidad depende en gran medida del proceso de fabricación, como lo demuestran los datos del análisis mecánico dinámico (DMA) que se muestran en la Figura 2. En todos estas muestras, las composiciones de poliuretano y acrílicas son esencialmente idénticas. La mezcla simple tiene 2 picos distintos de  $\tan \delta$ , que corresponden a las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) para los polímeros acrílicos y de uretano separados en fases. El híbrido preparado a partir del primer método descrito anteriormente también muestra picos de 2  $T_g$ , pero los picos se han vuelto algo más anchos, lo que es indicativo de una mezcla molecular limitada. Por el contrario, un híbrido de Tipo 2, en el que el prepolímero de uretano y los monómeros acrílicos se mezclan homogéneamente antes de la dispersión y la polimerización subsiguiente, presenta sólo un pico  $\tan \delta$  único y muy ancho. El pico único, que abarca el rango de temperatura entre las  $T_g$ s teóricas de los polímeros de uretano y acrílico, es una fuerte evidencia de una cantidad significativa de mezcla polímero-polímero, en la que, presumiblemente, las diferentes moléculas de polímero se entrelazan en una forma de red interpenetrante. (IPN) (Figura 2).

Como se mencionó anteriormente, la razón fundamental para preparar los híbridos fue mejorar el rendimiento en relación con una mezcla simple. En la Figura 3, las resistencias a la tracción de las películas preparadas a partir de los polímeros individuales (es decir, una mezcla) y los 2 tipos híbridos se comparan con las predichas por una regla lineal de mezclas. La mezcla y los híbridos contienen cantidades iguales del mismo uretano y polímeros acrílicos. Como era de esperar, el polímero de uretano tenía una resistencia a la tracción significativamente mayor que el polímero acrílico. Curiosamente, se encontró que la resistencia a la tracción de la mezcla era menor que la predicha por la regla de promedio simple. Por otro lado, los sistemas híbridos muestran resistencias a la tracción superiores a las previstas. Sorprendentemente, se encontró que el híbrido Tipo 2 tenía una resistencia a la tracción aproximadamente igual a la del poliuretano. Esta evidencia sugiere fuertemente que la morfología de fase de un sistema de polímero de uretano / acrílico tiene una influencia significativa en el rendimiento final.

Normalmente, los PUD y los HPD contienen un disolvente aprótico polar como la N-metil pirrolidona (NMP). El NMP se requiere en la etapa de prepolímero de poliuretano para disolver el DMPA, que es un material cristalino que es virtualmente insoluble en la mezcla de poli-ol-diisocianato que reacciona para formar el prepolímero de uretano. Al ser un disolvente de punto de ebullición relativamente alto, el NMP no se puede eliminar fácilmente del proceso y permanece en el producto de dispersión final. Aunque la cantidad de NMP puede variar según el producto, los niveles típicos de NMP son del 10% al 15% para las PUD y del 3% al 8% para los híbridos, en base al peso total de la dispersión. En un producto formulado final, como un recubrimiento, el NMP es beneficioso como disolvente coalescente para la formación de películas. Por el contrario, NMP y los altos niveles de monómeros

acrílicos residuales no son deseables debido a su olor y, en el caso de NMP, a su estado regulatorio (por ejemplo, inclusión en la Proposición 65 de California). Por lo tanto, existe una necesidad en el mercado de HPD de monómero residual bajo y libres de NMP que cumplan con estos requisitos reglamentarios y aún brinden el desempeño sobresaliente que se espera de sus contrapartes que contienen NMP.

Continúa existiendo una fuerte demanda regulatoria para reducir la cantidad de contenido orgánico volátil (COV) en pinturas y recubrimientos.

El VOC de la mayoría de los PUD y HPD convencionales que se utilizan actualmente para los recubrimientos industriales es de al menos 160 g / L porque los niveles típicos de NMP son del 10% al 15% para los PUD y del 3% al 8% para los híbridos. Esas dispersiones de polímeros no se pueden utilizar para formular recubrimientos con un VOC inferior a 50 g / L.

El propósito de este estudio fue desarrollar formulaciones de recubrimientos a base de agua basadas en nuevos NMP y HPD sin solventes que tuvieran el desempeño requerido en muchas aplicaciones de recubrimientos mientras limitaban el solvente coalescente agregado.

Sin disolvente, normalmente se ha encontrado que el nivel de coalescencia será insuficiente para cumplir con los requisitos de rendimiento de un buen material de revestimiento. Por lo tanto, debe ser necesario un ingrediente adicional para aumentar la coalescencia. Se sabe que los tensioactivos pueden reducir la temperatura mínima de formación de película (MFFT), mejorando así la coalescencia. La receta de este producto requiere tensioactivos reactivos (surfmers) y monómeros hidrófobos. Este nano polímero acrílico de bajo VOC y libre de formaldehído muestra una dureza muy alta, resistencia al agua, resistencia al rubor, resistencia a los neumáticos calientes, aspecto húmedo y resistencia química (gasolina, líquido de frenos, ácido sulfúrico al 25%, etc.).



**Si necesita más información o solicitar muestras, no dude en ponerse en contacto con nosotros:**