

RESINA ACRÍLICA DE CURADO DE ALTA VELOCIDAD

VICTORIA GUTIÉRREZ, PATRICIA ZAMBRANO

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad s/n, C.P. 66450, San Nicolás de los Garza, N. L. México. e-mail: mariselag17@hotmail.com

Resumen. En este artículo se determina el estado del arte de resinas y adhesivos acrílicos de alta velocidad mediante el análisis crítico de información publicada en diversas bases de datos científicas así como de patentes. Bajo este estudio, se presentan los monómeros más comunes para la realización de resinas acrílicas, así como sus procesos de síntesis. Así también, se describen la funcionalidad de diferentes aditivos que se adhieren a las resinas acrílicas para mejorar sus propiedades. Estas resinas son ampliamente utilizadas como adhesivos, selladores, así como recubrimientos industriales.

1. Introducción

Una resina es una sustancia sólida, semi-sólida o líquida no uniforme y frecuentemente con alto peso molecular, en el estado sólido usualmente posee un intervalo de ablandamiento o de fusión, y exhibe una fractura concoidea, la cual es característica de los materiales amorfos [1, 2].

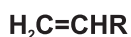
Existen diferentes tipos de resinas, entre ellas las resinas acrílicas. Las cuales son el resultado de reacciones por adición de monómeros, tales como ésteres de los ácidos acrílico y metacrilato con alcoholes diversos, los cuales pueden presentar o no grupos funcionales reactivos remanentes. Los acrilatos pueden ser curados por la acción de radiación, esto ocurre para acrilatos insaturados base ácido acrílico o sus derivados con resinas reactivas (poliésteres, poliéteres, epóxicas y uréticas). Estas resinas generalmente son muy viscosas, el ajuste se realiza con monómeros de acrilatos líquidos que actúan como diluyentes reactivos o bien empleando un solvente inerte. La ventaja de este tipo de resinas es que el curado por radiación UV ocurre a elevada velocidad.

El fenómeno de curado se define como el conjunto de cambios físicos y químicos que transforman el material de su estado termoplástico original (líquido o sólido, soluble y de peso molecular finito) a una condición final termoestable, es decir un sólido, insoluble, infusible y de peso molecular infinito [4]. En una reacción de heteropolimerización se emplean agentes de curado o catalizadores de reacción. En una reacción de homopolimerización, se requiere un aporte de energía externa ya sea en forma de calor o radiación, y además ser promovida por iniciadores. Los reactivos de curado frecuentemente presentan tres o más grupos funcionales por molécula. El agente de curado debe tener muchos grupos funcionales dado que favorecen el entrecruzamiento de las cadenas [3].

El curado por luz (visible o ultravioleta, UV) es conocido como fotopolimerización. Este tipo de polimerización se caracteriza por tener una velocidad de curado inferior a cualquier otro método utilizado, además presenta muy bajo consumo energético y no requiere del uso de solventes que puedan ser peligrosos con el medio ambiente. Una resina líquida puede ser transformada casi instantáneamente en un polímero sólido debido a una simple exposición a la luz UV a temperatura ambiente. La mayoría de estas resinas consisten en monómeros multifuncionales y oligómeros "telechelic", que poseen un enlace doble de alta reactividad debido al grupo el acrilato [5, 6]. La tecnología de curado por radiación de radicales libres basada en química de acrilato/metacrilato comprende mas del 90% del mercado de materiales de curado por radiación [7].

2. Resinas acrílicas

Las resinas acrílicas son derivados del etileno y contienen un grupo vinilo ($-C=C-$) en su formula estructural (Ecuación 1) [8], son polímeros de ésteres acrílico y metacrilato [8,9]. Debido a la posibilidad de esterificación del ácido acrílico y el metacrilato con varios alcoholes, existe una gran variedad de monómeros [10]. En la tabla 1 se muestran los principales monómeros para la elaboración de resinas acrílicas.



Ecuación 1

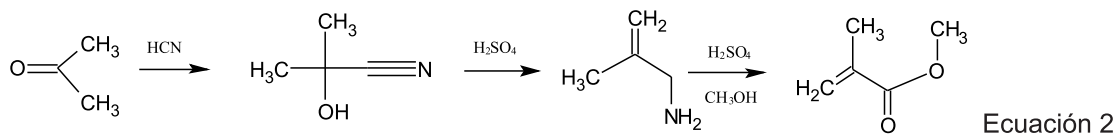


Tabla . Principales monómeros para resinas acrílicas [10, 11].

| Monómeros acrílicos | Monómeros metacrilatos |
|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Acido acrílico | Metil metacrilato |
| Metil acrilato | Etil metacrilato |
| Etil acrilato | 2-Hidroxietil metacrilato (HEMA) |
| n- Butil acrilato | n-Butil metacrilato |
| 2-Etilhexilo acrilato | Etileno glicol dimetacrilato |
| Trimetilolpropano triacrilato (TMPTA) | Poli(glicol etileno) dimetacrilato |
| Derivados de Aziridina | Ciclohexil metacrilato |

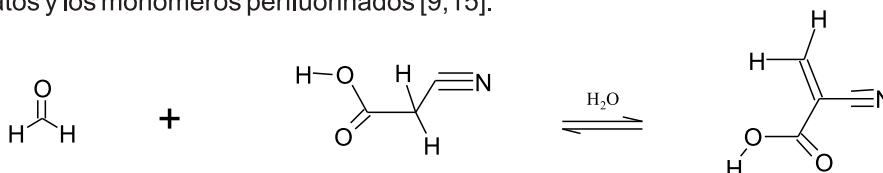
El ácido acrílico es sintetizado por la oxidación de propanoacroleína (1-hidroxi-2-metilpropanonitrilo) [12] mientras que el metil metacrilato es sintetizado convencionalmente por el proceso cianohidrinacetona (ACH). Este proceso consiste primeramente en producir cianohidrinacetona desde el ácido prúsico [HCN(g)] y acetona; posteriormente se produce hidroxisobutiramida mediante el calentamiento de cianohidrinacetona; al generarse la reacción de α -hidroxisobutiramida y metanol, se genera metil α -hidroxisobutiramida y amoníaco; finalmente se produce metil metacrilato por la deshidratación del metil α -hidroxisobutiramida y ácido prúsico en fase vapor por la reacción de metanol y amoníaco sobre la catálisis sólida en la presencia de oxígeno, esta síntesis se muestra en la ecuación 2 [13].

Sin embargo, existen otros procesos para la síntesis de metil metacrilato por oxidación del isobutileno, el proceso de oxidación por ter-butanol, la carbonilación propino [2] y la hidrocarbonilación de etano [9,15].



Los adhesivos cianoacrilatos están basados en un tipo especial de monómero acrílico. Normalmente son ésteres de ácido 2- cianoacrilato [16]. En 1895 Auwers y Thorpe intentaron sintetizar dietil-2,2-dicianoglutarato, por condensación base catalizada de formaldehído acuoso y etil cianoacetato. Aislaron una mezcla de oligómeros aceitosos y un polímero amorfo de alto peso molecular. Durante su experimentación, el monómero etil 2-cianoacrilato fue sintetizado como un intermediario que produjo una reacción de polimerización espontánea e instantánea. La condensación de formaldehído con cianoacetato, como se muestra en la ecuación 3, es el método utilizado para la producción de 2-cianoacrilato que aún continúa vigente y es el más importante método para la producción comercial de monómeros. El mecanismo de reacción involucra una condensación base catalizada Knoevenagel de cianoacetato y formaldehído para dar un intermediario derivado 2- metil- sustituido [9, 17].

Existen otros métodos para la obtención del cianoacrilato, la pirólisis de 3-alcoxi-2-cianoapropionatos [18], transesterificación de etil 2-cianoacrilato [19] y el desplazamiento de monómeros cianoarilatos desde su aducto antraceno Diels-Alder por el tratamiento con anhídrido maleico [20]. Este último método es usado por la síntesis de monómeros que no son accesibles o pueden ser difíciles de preparar por la ruta de retopolimerización, por ejemplo, los monómeros de cianoacrilatos, tiocianoacrilatos y los monómeros perfluorinados [9,15].



Ecuación 3

La mayoría de los monómeros de cianoacrilatos son monofuncionales (algunos ejemplos se muestran en la tabla 2), son usualmente líquidos de baja viscosidad con excelentes propiedades de humectación. En la síntesis de los monómeros de cianoacrilatos, debido a la alta electronegatividad de los grupos nitrilos y grupos carboxilos, se favorece la polimerización aniónica, la cual promueve la formación de estructuras en resonancia. Los polímeros formados por este método exhiben altos pesos moleculares, usualmente más de 10^6 Dalton [9].

Tabla 2. Monómeros de cianoacrilatos [9,21].

| Componente | Observaciones |
|-------------------------------------|--|
| Metil cianoacrilato | Resistente a la unión de metales, buena estabilidad contra solventes |
| Etil cianoacrilato | Uso general |
| Alil cianoacrilato | >100°C temperatura de servicio |
| n-Butil cianoacrilato | Flexible, aplicaciones médicas |
| Isobutil cianoacrilato | Aplicaciones médicas |
| 2-Octil cianoacrilato | Aplicaciones médicas |
| 2- Metoxietil cianoacrilato | Olor débil |
| 2-Etoxietil cianoacrilato | Olor débil |
| 2- Metoxi-1-metiletil cianoacrilato | Olor débil |

Para mejorar la resistencia a la cohesividad en los cianoacrilatos, se adhieren agentes de entrecruzamiento monomérico difuncionales a la composición monomérica. Estos pueden incluir alquilo bis (2-cianoacrilatos), trialquilo isocianuros, alquilenos diacrilatos, alquilenos dimetacrilatos [9].

El tipo de reacción de polimerización es aplicable para curar una formulación específica dependiendo de la estructura química de los monómeros utilizados [22]. La polimerización de las resinas acrílicas ocurren esencialmente por mecanismo radical, utilizando fotoiniciadores. Mientras los radicales libres inician la polimerización de poliésteres insaturados y monómeros (meta) acrilatos, las formulaciones epóxicas y de base éter vinil son activados por mecanismos catiónicos [9,14].

Recientes investigaciones fueron dedicados para estudiar la influencia del radical libre y fotoiniciadores catiónicos responsables de la activación del proceso de polimerización por la acción de radiación con longitud de onda dentro de la región UV y visible del espectro.

Irmoulli y colaboradores [2³] realizaron un estudio de polimerización de una resina acrílica por fotocalorimetría para estudiar la influencia de diferentes iniciadores y la radiación electromagnética sobre el polímero. Las resinas utilizadas en este estudio son oligómeros acrílicos sobre los cuales se utilizaron los iniciadores óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-fosfina (BAPO, 97%), isopropiltiozantona (ITX, 97%) y N—metildiatanolamina (MDEA, >99%), los cuales se utilizaron debido a que muestran una banda de absorción con traslape en el dominio de la luz visible. El contenido de BAPO, ITX y MDEA en mezcla con respecto a la resina fue de 0.2%, 0.2% y 0.5%w respectivamente. El estudio se realizó sobre cuatro sistemas de prueba: BAPO, BAPO/MDEA, BAPO/ITX/MDEA y ITX/MDEA. Las formulaciones preparadas se estudiaron bajo radiación monocromática en longitudes de onda de 366, 410, 440 y 450 nm.

Los resultados de los especímenes sometidos muestran que una resina tipo diacrilato epóxico presenta el grado más alto de curado para todos los iniciadores en las diferentes longitudes de onda analizadas. Además se concluyó conforme a los resultados que la absorción en el dominio de la luz visible para el sistema de fotoiniciación permite el curado en diferentes tipos de resinas, incluso en longitudes de onda de 450 nm.

En los cianoacrilatos la polimerización se lleva a cabo por mecanismo radical o polimerización aniónica. Los cianoacrilatos polimerizan más lentamente con iniciadores de radicales libres, en cambio la presencia de bases aniónicas y en presencia de bases covalentes como las aminas y las fosfinas, polimerizan extremadamente rápido, esto se debe a que en la base se tiene presencia de agua, lo que hace que la humedad inicie la polimerización en toda la superficie [3,10]. Sin embargo, la polimerización radical puede ser lograda en los cianoacrilatos con la presencia de un componente que forme radicales y un fotoiniciador [9].

3. Aditivos

Los aditivos tienen un efecto significativo en el curado, rendimiento y propiedades finales de los polímeros. Los aditivos se clasifican de acuerdo a sus funciones específicas, mejor dicho en sus bases químicas. La clasificación de los aditivos incluye: catalizadores, iniciadores, estabilizadores, colorantes, aceleradores, *fillers*, plastificante, aditivos de control reológico (espesantes), endurecedores, promotores de adhesión [12]. En la Tabla 3 se muestran algunos de los aditivos más comunes en los adhesivos y/o resinas acrílicas.

Para la elaboración de las resinas acrílicas, los monómeros más utilizados son los acrilatos y metacrilato, siendo estos dos tipos de monómeros usados en sistemas UV, esto es, utilizan fotoiniciadores para la polimerización. El fotoiniciador juega el papel importante, controla la rapidez de iniciación de polimerización y la penetración de la luz incidente, debido a la profundidad de curado. La rapidez de polimerización depende de la reactividad del grupo funcional, su concentración en la viscosidad de la resina, así como la intensidad de radiación [12,25].

Los fotoiniciadores generan radicales libres en dos maneras bajo radiación: Norrish tipo 1 y Norrish tipo 2. Norrish tipo 1, es un mecanismo de ruptura homolítica de un enlace carbono-carbono que conduce a dos radicales libres; Norrish tipo 2, implica eliminación del iniciador, la cual puede estar dentro de la misma molécula o entre dos moléculas [12,26].

Tabla 3. Principales aditivos en los adhesivos y / o resinas acrílicas.

| Foto-iniciadores [26] | Retardantes de Flama [28,30] | Plastificantes [31] | Espesantes [32] |
|--|--|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> 2-(5-Metil-2-hidroxifenil) benzotriazol 2-[2-Hidroxi-3,5-bis(α,α-dimetilbenzil)fenil]-2H-benzotriazol 2-(3,5-Di, ter-butil-2-hidroxifenil) benzotriazol 2-(3-ter-butil-5-metil-2-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol 2-(3,5-Di-ter-butil-2-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazole 2-(3,5-Di-ter-amil-2-hidroxifenil) benzotriazol 2-(2'-Hidroxi-5'-ter-octilfenil) benzotriazol 2-Hidroxi-4-metoxibenzofenona 2-Hidroxi-4-octoxibenzofenona 2,4-Dihidroxibenzofenona 2-Hidroxibenzofenona 2-Hidroxi-4 metoxi-4-clorobenzofenona 2,2-Dihidroxi-4-metoxibenzofenona 2,2-Dihidroxi-4-metoxibenzofenona p-ter-Butilfenol salicilato p-Octilfenol salicilato | <ul style="list-style-type: none"> Éster de ácido fosfórico Polifosfatos clorados Polifosfatos halogenados Fosfato ácido alquilo Tetrabromobisfenol A 2,2-bis (4-Hidroxi-3,5-dibromofenil)propano Fosfato trisecil Tris (2-cloroetil) fosfato Trióxido antimonio Hidróxido de zirconio Metaborato de bario Óxido de estaño | <ul style="list-style-type: none"> Acetil tributil citrato Dimetil sebacato Trietil fosfato Tri(2-etilhexilo)fosfato Tri(p-cresil)fosfato Gliceril triacetato Gliceril tributirato Diocil adipato Isopropil ministato Butil estearate Ácido láurico Dibutil ftalato Triocil trimelitato Diocil glutarato | <ul style="list-style-type: none"> (Poli) metil metacrilato Copolímeros de tipo metacrilato Caucho acrílico Derivados de celulosa (Poli) vinil acetato (Poli) e-cianoacrilato |

En los cianoacrilatos, existen diferentes técnicas que permiten controlar la velocidad de polimerización, entre ellas, se encuentra el uso de aceleradores que pueden añadirse a la mezcla de reacción como parte de la formulación de alguno de los componentes, o bien, pueden adicionarse al momento de la reacción. Otra opción es el uso de activadores en solución, los cuales se rocían directamente en las superficies a unir. Los aceleradores de curado incluyen anillos de ésteres, componentes calixarenos (5, 11, 17, 23-tetra-ter-butilcalix [4] areno-25-26-39-28-tetrol) [27], componentes de anillos silicatos y aminas [8,10].

Los ésteres del ácido 2-cianoacrilico son electrofílicos, lo que los hace altamente reactivos, por lo tanto la humedad en la superficie de los materiales depositados puede actuar como iniciador de la polimerización. Los iones metálicos presentes en coordinación con el material depositado, mejoran la reactividad del doble enlace de la molécula del 2-cianoacrilato, por lo que la reacción de polimerización se ve favorecida. Este proceso produce un polímero lineal de estructura regular tipo cabeza-cola en los que se ven favorecidos enlaces entre radicales metil, etil, butil y alil de 2-cianoacrilatos, especialmente en la producción de adhesivos comerciales [3].

La polimerización radical en los cianoacrilatos se puede llevar a cabo mediante el componente generador de radicales como puede ser peróxido dibenzoilo utilizando 2, 4, 6-trifenilpirilium tetrafluoroborate (TPT) como fotoiniciador. Además, los componentes ferroceno y el 2-hidroxy-2metil-1-fenil-1-propano son adecuados para la iniciación de la polimerización de cianoacrilatos, siendo necesario un tiempo de radiación UV de 5 a 15 segundos [33].

Los espesantes son adheridos para incrementar la viscosidad de las composiciones de los adhesivos 2-cianoacrilatos. Los monómeros 2-cianoacrilatos generalmente tienen una baja viscosidad. La cantidad de espesantes generalmente utilizada en un adhesivo 2-cianoacrilato del 20% en peso o menos basado en el peso total de la composición del adhesivo [21].

Por otra parte, los estabilizadores son añadidos en general para incrementar la vida útil del compuesto, evitando que se lleve a cabo la polimerización prematura durante el almacenaje de los monómeros o mejorando las propiedades mecánicas del polímero. El estabilizador típico para prevenir la polimerización en radicales es la hidroquinona y para prevenir la polimerización aniónica es el trifluoruro de boro [9].

Los aditivos plastificantes, son sustancias que se adhieren a los compuestos acrílicos para mejorar su flexibilidad.[16] Finalmente los *fillers* son usados para ampliar el material y modificar las propiedades, en algunos casos, los *fillers* son un componente principal en el sistema [12].

La adición de *fillers* orgánicos de tamaño de partícula de 2 a 200 μm en las composiciones, puede mejorar la tixotropía o el espesor en una resina copolimérica o terpolimérica mejorando la resistencia al rasgado [34].

4. Conclusiones

Las resinas y adhesivos acrílicos pueden tener una polimerización por mecanismo radical, el cual se puede iniciar rápidamente añadiendo aditivos, como son los fotoiniciadores, los cuales además controlan la penetración de la luz incidente. En la actualidad, se utilizan fotoiniciadores para llevar a cabo la polimerización por medio de radiación UV en resinas acrílicas, provocando así una alta velocidad de curado en comparación con otros métodos convencionales. Por otra parte, la adición diferentes aditivos en las resinas acrílicas mejoran y/o controlan las diferentes propiedades que se tienen en las resinas.

5. Referencias

- [1] European Standard CEN/TC 139 'Adhesives-Terms and Definitions'.
- [2] Donald A., Ciencia e ingeniería de materiales, 4ta. Edición, página 299.
- [3] Senchenya N., Guseva T. and Gololobov Y., Cyanoacrylate-Based Adhesive, 2007.
- [4] Giudice C. y Pereyra A., Tecnología de pinturas y recubrimientos: componentes, formulación manufactura y calidad, 2009
- [5] Bi-wu H., Bo-fen H., Wei-qing C., Zhi-qiang O., Synthesis of a novel UV-curable prepolymer neopentyl glycol diglycidyl ether diacrylate and its cure film tensile property. May 4, 2009.
- [6] Decker C., Bianchi C., Ultrafast hardening of a modeling paste by UV-curing of a polyamide filled acrylic resin, 2005
- [7] Chen Z., Chisholm B., Patani R., Wu F., Fernando S., Jogodzinski K., Webster D., Soy-based UV-curable thiol-ene coating, February 24 2010.
- [8] Anusavice K., Phillip la ciencia de los materiales dentales, page 164.
- [9] Kanrva L., Elsner P, Wahlberg J. Handbook of occupational dermatology, page 562.
- [10] Fink J., Reactive polymers fundamentals and applications, page 353.
- [11] Kawamura A., Takeko R., Iwata T., Acrylic Resin, assignee: Sumitomo Chemical company, US Patent 215 743, September 29 2005.
- [12] Machhammer O., Tenten A., Jachow H., Haupt S., Arnold H., Unverricht S., Method for production acrolein and /or acrylic acid from propane, assignee: BASF Aktiengesellschaft, US Patent 6 426 433, Juli 30 2002.
- [13] Kida, Koichi c/o Mitsubishi Gas Chem. Com., Inc. Tsukuba-shi, Ibaraki-ken, Method of producing a methyl methacrylate, EP 0 941 984, February 17 1999.
- [14] Mizuno M., Seo T., Suzuta T., Production method of methyl methacrylate, assignee: Sumitomo Chemical Company, Limited, US Patent 209 782, August 20 2009.
- [15] Jang B., Gogate M., Spivey J., Zoeller J., Colberg R. and Choi G., Synthesis of methyl methacrylate f from coal-derived syngas, US Department of Energy Reports, Fischer Tropsch Archive 94065/20, Research Triangle Institute, Research Triangle Park, NC, 1999.
- [16] Dunn D., Adhesives and Sealants - Technology, Applications and Markets, page 28.



- [17] Pocius A., Dillard D., Chaudhury M., Adhesion science and engineering, page 848.
- [18] Ardis A., Preparation of monomeric alkyl-acyanoacrylates. US Patent 2 467 926, assigned to B. F. Goodrich, New York (NY), April 19 1949.
- [19] Malofsky B., Badejo I., Transesterification method for making cyanoacrylates. US Patent 6 245 933, assigned Clouse Medical Corporation, Raleigh, NC (US), Juni 12 2001.
- [20] C. J. Buck. Modified cyanoacrylate monomers and methods for preparation, US Patent 4 012 402, assigned to Johnson and Johnson, (New Brunswick, NJ), March 15 1977.
- [21] O'Dwyer L., Tierney F., Cyanoacrylates compositions, assignee: Loctite (R&D), US Patent 6 294 629, September 25 2001.
- [22] C. Decker and I. Lorinczona, UV-Radiation Curing of Waterborne Acrylate Coatings, October 4 2004.
- [23] Y. Irmoulli, B George and Merlin, Study of polymerization of acrylic resin by photocalorimetry: influence of initiators and irradiation wavelength, July 18 2007.
- [24] Plastic Design Library, Handbook of plastics joining: a practical guide, page 141.
- [25] Cognard P., Handbook of Adhesive and Sealants Volume 2: Adhesives and sealants: general Knowledge, Application techniques, new curing techniques, page 305.
- [26] Koleske J., Radiation curing of coatings, page 37.
- [27] Gutsche Carl David, Calixarenes: An introduction, page 25
- [28] Koyama K. and Tadokoro Y., *Acrylic resin laminated film and laminated molding using the same*, US Patent 6 692 821, assigned to Sumitomo Chemical Company, Limited (Osaka, JP), February 17 2004.
- [29] Tayama S. and Kusakawa N., *Flame resistant acrylic resin composition and process for its production*. US Patent 4 533 689, assigned to Mitsubishi Rayon Company, August 6 1985.
- [30] F. Sawaragi and H. Sonezaki. *Abrasion-resistant coating composition for acrylic resin molded article*. US Patent 6 177 138, assigned to Nippon ARC Co., Ltd. (Chiba, JP), January 23 2001.
- [31] Quintero J., Jerry Y. Johm, *Cyanoacrylate composite*, US Patent 241 249, October 2 2008.
- [32] Misiak H., Barnes R., Kneafsey B., *Tickened cyanoacrylate composition*, US Patent 92 481, assigned Loctite (R&D) Limited, April 26 2007.
- [33] Wojciak S., Attarwala S., *Radiation-curable, cyanoacrylate containing compositions*, US Patent 6 726795, April 27 2004.
- [34] Misiak H., Radiation-curable, *Cyanoacrylate-containing compositions*, assignee: Loctite (R&D) Limited, US Patent 6 734 221, May 11 2004.

