



***Estudi de la funcionalitat dels monòmers en la  
síntesi de polímers per l'acabat de la pell***

**Jordi Gutiérrez Muntada**

**ADVERTIMENT** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del repositori institucional UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) i el repositori cooperatiu TDX (<http://www.tdx.cat/>) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual **únicament per a usos privats** emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei UPCommons o TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a UPCommons (*framing*). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del repositorio institucional UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) y el repositorio cooperativo TDR (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=es>) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual **únicamente para usos privados enmarcados** en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio UPCommons. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a UPCommons (*framing*). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the institutional repository UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) and the cooperative repository TDX (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=en>) has been authorized by the titular of the intellectual property rights **only for private uses** placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading nor availability from a site foreign to the UPCommons service. Introducing its content in a window or frame foreign to the UPCommons service is not authorized (*framing*). These rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH**

Escola d'Enginyeria d'Igualada



TESI DOCTORAL

**ESTUDI DE LA FUNCIONALITAT DELS MONÒMERS  
EN LA SÍNTESI DE POLÍMERS PER L'ACABAT DE  
LA PELL.**

Autor: Jordi Gutiérrez Muntada

Directors: Anna Bacardit Dalmases

Lluís Ollé Otero

Dept. Enginyeria de Projectes i Sistemes

Data: Gener 2017

Tesi presentada per obtenir el títol de Doctor per la Universitat Politècnica de Catalunya



Agraïments:

Els meus agraïments són en primer lloc per els meus tutors Anna Bacardit i Lluís Ollé que han confiat en mi en tot moment i m'han donat l'oportunitat de fer aquest treball. També vull agrair per la seva inestimable ajuda a Lluís Labastida que en tot moment ha estat disposat a ajudar i a transmetre tots els seus coneixements sobre la matèria.

Finalment a tot el personal docent de l'escola d'enginyeria d'Igualada que m'han deixat fer el treball utilitzant les seves instal·lacions



## 1. ABREVIATURES UTILITZADES

II	AA	àcid acrílic
	AAEMA	Aceto AcetoxiEtil Metacrilat
	AIBN	2,2 azobisisobutironitril
	AN	Acrilonitril
	APS	persulfat amònic
	BA	butil acrilat
	CMC	concentració micel·lar crítica
	EA	etil acrilat
	EDTA	Etilen diamin tetraacetic
	EMPA	Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt. Laboratori de materials normalitzats per a la realització de tests
	EPI	Equip de protecció individual
	IUF	mètodes d'assaig de solideses de la pell de la IULTCS
	IUP	mètodes físics d'assaig de la pell de la IULTCS
	KPS	persulfat potàssic
	MADAME	2 dimetilaminoetil metacrilat
	MAA	Àcid metacrílic
	MMA	Metil metacrilat
	MMP	metil 3-mercaptopropinoat
	SDS	dodecilsulfat sòdic
	SFS	Sulfoxilat formaldehid
	TBHP	Terbutilhidroperoxid
	Tg	Temperatura de transició vitrea
	TMEDA	Tetrametiletilendiamina
	VOC'S	Volatile organic carbon (matèries volàtils que contenen carbó).

## 2. RESUM

En la industria de l'acabat de la pell s'utilitzen molts tipus de resines entre elles butadièniques, acríliques, uretàniques que ajudades per auxiliars com ara pigments, ceres tactes etc. donen lloc als diferents articles que actualment es comercialitzen.

En aquest treball es tracta de caracteritzar un grup molt concret i a la vegada molt extens de resines; les resines acríliques. Es tracta de a partir un polímer base anar incorporant diferents grups funcionals, aquests grups funcionals donaran conformació a la resina acrílica i consegüentment donaran propietats particulars a l'acabat de la pell. Es recull informació tant química com física de cada un dels monòmers.

Finalment es realitzen una sèrie d'assajos comparatius entre les resines obtingudes per tal de veure les característiques particulars de cadascuna.

Les tècniques utilitzades tant en la síntesi de les resines com posteriorment en la seva aplicació sobre pell estan considerades com "no agressives" al medi ja que es realitzen en medi aquós evitant així la utilització de solvents volàtils.

### 3. ABSTRACT

In the leather industry, the finish process uses many types of resins including butadiene, acrylic and polyurethanes, aided by auxiliaries as pigments, waxes etc. that give touch to different articles that are currently marketed.

This project tries to characterize a very particular time and extensive resins, acrylic resins. This is from a base polymer incorporating different functional groups, these groups will shape the functional acrylic resin and consequently will configure particular properties of the leather. It includes both chemical and physical information of each of the monomers. Finally, we performed a series of comparative essays between the resins obtained in order to see specific characteristics of each.

In a second phase of work will try to optimize these properties both made studies of monomer concentration on each characteristic combination of different resin monomers to take advantage of special features that give the polymer.

The techniques used in the synthesis of the resins are considered "not aggressive" in the environment as they are performed in aqueous medium thus avoiding the use of volatile solvents.

## 4. TAULA DE CONTINGUTS

1.	ABREVIATURES UTILITZADES .....	II
2.	RESUM.....	III
3.	ABSTRACT.....	IV
4.	TAULA DE CONTINGUTS .....	1
5.	OBJECTIU.....	7
6.	ESTAT DE L'ART .....	10
6.1.	Estudi sobre paràmetres de polimerització .....	10
6.2.	Estudi sobre composició de monòmers .....	11
6.3.	Acabats en la pell.....	13
6.4.	Estudi sobre els mecanismes de reticulació.....	14
6.5.	Altres sectors .....	15
6.6.	Patents.....	15
7.	POLÍMERS.....	18
7.1.	Polímers de condensació: .....	18
7.2.	Polimerització d'addició:.....	18
8.	POLÍMERS ACRÍLICS.....	21
8.1.	Història: .....	21
8.2.	Resines acríliques. Estructura química .....	21
8.3.	Polimerització .....	23
8.4.	Polimerització per radicals lliures .....	24
8.4.1.	Iniciació.....	24
8.4.2.	Propagació.....	25
8.4.3.	Finalització.....	26
8.5.	Conclusions de la polimerització en cadena.....	27
9.	TÈCNiques DE FABRICACIÓ DE POLÍMERS [].....	30
9.1.	Polimerització en bloc .....	30
9.1.1.	Homogènies .....	30
9.1.2.	Heterogènies .....	31
9.2.	Polimerització en solució.....	31
9.3.	Polimerització en dispersió.....	31
9.3.1.	Polimeritzacions en suspensió .....	32
9.3.2.	Polimeritzacions en emulsió .....	32
10.	TIPUS DE POLIMERITZACIÓ DE RESINES ACRÍLIQUES .....	34
10.1.	Homegènies .....	34
10.2.	Heterogènies .....	34
10.2.1.	Caracterització prèvia del polímer. ....	36
11.	TEMPERATURA DE TRANSICIÓ VITREA EN RESINES ACRÍLIQUES. ....	37
12.	SÍNTESI D'UNA RESINA ACRÍLICA PER MITJÀ D'UNA POLIMERITZACIÓ PER EMULSIÓ .....	41
12.1.	Monòmers .....	41
12.2.	Aigua.....	42
12.3.	Emulsionants.....	42
12.4.	Iniciadors .....	43



12.5. Agents de transferència de cadena.....	44
12.6. Solucions tampó.....	44
12.7. Col·loides protectors.....	45
12.8. Electròlits.....	45
12.9. Inhibidors.....	45
13. ESQUEMA DE LA FORMACIÓ DE POLÍMER.....	46
13.1. Iniciació.....	46
13.2. Propagació.....	47
13.3. Finalització.....	48
14. PART EXPERIMENTAL. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE LES RESINES ACRÍLIQUES A PARTIR DELS SEUS GRUPS FUNCIONALS.....	49
14.1. Objectius.....	49
14.2. Mètode de síntesi per Shots.....	49
14.3. Síntesi de resines.....	50
14.4. Composició de les resines.....	52
14.5. Descripció del muntatge.....	56
14.6. Descripció del procés.....	56
14.7. Caracterització de la resina.....	58
14.7.1. pH inicial i final d'ajust.....	58
14.7.2. Viscositat.....	58
14.7.3. Residu sec.....	59
14.7.4. Densitat.....	59
14.8. Caracterització del film.....	59
14.8.1. Color del film.....	59
14.8.2. Duresa del film (tenacitat) (propietat organolèptica).....	60
14.8.3. Elasticitat al tacte, (propietat organolèptica).....	60
14.8.4. Tacking, (propietat organolèptica).....	60
14.8.5. Elasticitat a la ruptura.....	60
14.8.6. Resistència a la tracció.....	60
14.8.7. Mòdul d'elasticitat.....	60
14.8.8. Duresa °Shore.....	61
14.8.9. Absorció d'aigua.....	61
14.8.10. Solidesa a l'engrogiment.....	61
14.8.11. Espectre IR per reflexió i transmissió.....	61
14.9. Caracterització en l'aplicació sobre cuir.....	62
14.9.1. Absorció d'aigua segons IUF-420.....	63
14.9.2. Solidesa al freq sec 500 cicles segons IUF-450.....	63
14.9.3. Solidesa al freq humit 10 / 20 cicles segons IUF-450.....	63
14.9.4. Adhesió de l'acabat segons IUF-470.....	63
14.9.5. Resistència a la flexió de l'acabat sec/ humit segons IUP-20.....	64
14.9.6. Resistència a l'abració Taber segons IUP-48.....	64
14.9.7. Tracció i allargament a la ruptura segons IUP-6.....	64
14.9.8. Permeabilitat vapor d'aigua segons IUP-15.....	64
14.10. Caracterització de la resina.....	65
14.11. Caracterització del film.....	65
14.11.1. Color del film.....	65
14.11.2. Color del film respecte de resina nº 1.....	65
14.11.3. Duresa al doblegat manual del film (aspecte organolèptic).....	65
14.11.4. Elasticitat al tacte (aspecte organolèptic).....	66
14.11.5. Tacking (aspecte organolèptic).....	66

14.11.6.	Elasticitat a la ruptura % .....	66
14.11.7.	Resistència a la Tracció N/mm .....	67
14.11.8.	Mòdul d'elasticitat al 100% N/mm.....	68
14.11.9.	Duresa film °Shore .....	68
14.11.10.	% Absorció d'aigua 1 h ,24h.....	69
14.11.11.	Solidesa a l'engroguiment 24 h 100 °C ±3 °C.....	70
14.11.12.	Espectre IR.....	71
14.12.	Aplicació sobre pell .....	73
14.12.1.	Absorció de la gota d'aigua .....	73
14.12.2.	Solidesa de l'acabat al freq IUF-450.....	74
14.12.3.	Adhesió de l'acabat IUF 470 .....	74
14.12.4.	Flexió continuada sec.....	75
14.12.5.	Flexió continuada en humit 10000 cicles.....	76
14.12.6.	Resistència a l'abrasió Taber 100 cicles cs-10 1kg .....	76
14.12.7.	Tracció i allargament a la ruptura en pell .....	76
14.12.8.	Permeabilitat al vapor d'aigua IUP-15 .....	77
14.13.	Conclusions de l'estudi dels grups funcionals.....	77
15.	INFLUÈNCIA DEL TENSOACTIU EN LES CARACTERÍSTIQUES DE LA RESINA ACRÍLICA .....	81
15.1.	Caracterització de la resina.....	82
15.2.	Caracterització del film.....	82
15.2.1.	Propietats organolèptiques .....	82
15.2.2.	Caracterització del film.....	83
15.2.3.	Propietats mecàniques. Tracció, allargament i mòdul d'elasticitat.....	83
15.2.4.	Duresa Shore .....	84
15.2.5.	Absorció d'aigua 1h i 24 h.....	85
15.2.6.	Engroguiment.....	87
15.3.	Assajos amb la pell .....	87
15.3.1.	Resistència a la gota d'aigua.....	87
15.3.2.	Solidesa als freqs.....	88
15.3.3.	Adhesió de l'acabat.....	88
15.3.4.	Resistència a la flexió continuada.....	88
15.3.5.	Resistència a l'abrasió Taber .....	88
15.3.6.	Permeabilitat al vapor d'aigua .....	88
15.3.7.	Espectre infrarroig .....	89
15.4.	Conclusions de l'estudi sobre la concentració de tensioactiu.....	90
16.	INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ DE MONÒMER FUNCIONAL EN LA RESINA ACRÍLICA .....	92
16.1.	Caracterització de la resina.....	92
16.2.	Caracterització del film.....	93
16.2.1.	Propietats organolèptiques .....	93
16.2.2.	Resistències mecàniques: tracció, allargament, mòdul d'elasticitat .....	93
16.2.3.	Duresa Shore .....	93
16.2.4.	Absorció d'aigua 1 h i 24 h.....	94
16.2.5.	Esgroguiment dels films 24h 100 °C.....	95
16.3.	Assajos sobre pell acabada .....	95
16.3.1.	Resistència a la gota d'aigua.....	95
16.3.2.	Solidesa de l'acabat al freq IUF-450.....	96
16.3.3.	Adhesió de l'acabat IUF-470 (N/cm) .....	96
16.3.4.	Solidesa a la flexió continuada IUP-20.....	98

16.3.5.	Resistència a l'abradió Taber .....	98
16.3.6.	Permeabilitat al vapor d'aigua IUP-15 .....	99
16.4.	Resum de les característiques sobre la concentració de monòmer funcional .....	99
16.5.	Conclusions de l'estudi sobre la concentració de monòmer .....	102
17.	<b>INFLUÈNCIA DELS RETICULANTS EN ELS DIFERENTS GRUPS FUNCIONALS</b> .....	104
17.1.	Reticulació .....	104
17.2.	Reticulants utilitzats .....	105
17.3.	Característiques, avantatges i inconvenients dels reticulants utilitzats .....	107
17.3.1.	Aziridina .....	107
17.3.1.1.	Perills per la salut/medi ambient .....	107
17.3.1.2.	Característiques del reticulant .....	107
17.3.1.3.	Mecanismes de reticulació .....	108
17.3.2.	Epoxi .....	108
17.3.2.1.	Perills per la salut/medi ambient .....	108
17.3.2.2.	Característiques del reticulant .....	109
17.3.3.	Isocianat .....	110
17.3.3.1.	Perills per la salut/medi ambient .....	110
17.3.3.2.	Característiques del reticulant .....	110
17.3.4.	Carbodiimida .....	112
17.3.4.1.	Perills per la salut/medi .....	112
17.3.4.2.	Característiques del reticulant .....	112
17.4.	Reticulació de les resines acríliques estudiades .....	114
17.4.1.	Procés de reticulació .....	114
17.5.	Resultats caracterització de films. ....	114
17.5.1.	Propietats organolèptiques .....	114
17.5.2.	Propietats mecàniques. Tracció, allargament i mòdul .....	115
17.5.3.	Duresa °Shore .....	117
17.5.4.	Absorció d'aigua .....	118
17.5.5.	Engroguiment .....	121
17.5.6.	Conclusions sobre els films reticulats .....	122
17.6.	Resultats sobre pell acabada. ....	124
17.6.1.	Absorció de la gota d'aigua .....	124
17.6.2.	Solidesa de l'acabat al frec IUF-450 .....	125
17.6.3.	Adhesió de l'acabat IUF-470 .....	127
17.6.4.	Solidesa a la flexió continuada IUP-20 .....	128
17.6.5.	Resistència a la abradió Taber .....	129
17.6.6.	Permeabilitat al vapor d'aigua IUP-15 .....	130
17.6.7.	Engroguiment 24 h a 100 °C .....	131
17.6.8.	Influència del color final de l'acabat amb els reticulants .....	132
17.6.9.	Conclusions sobre els acabats reticulats en pell .....	138
17.6.10.	Conclusions sobre l'estudi de reticulants en grups funcionals .....	139
18.	<b>RESINES REACTIVES</b> .....	141
18.1.	Objectiu .....	142
18.2.	Composició de les resines .....	143
18.3.	Caracterització del film .....	146
18.3.1.	Aspectes organolèptics .....	146
18.3.2.	Resistències mecàniques: tracció, allargament i mòdul .....	146
18.3.3.	Duresa °Shore .....	148
18.3.4.	Absorció d'aigua 1h i 24h .....	148

18.3.5.	Engroguiment.....	149
18.3.6.	Espectre infraroig.....	149
18.4.	Assajos amb la pell.....	149
18.4.1.	Solidesa a la gota d'aigua.....	150
18.4.2.	Solidesa al frec.....	151
18.4.3.	Adhesió de l'acabat.....	151
18.4.4.	Resistència a la flexió continuada.....	152
18.4.5.	Resistència a la abrasió Taber.....	152
18.4.6.	Permeabilitat al vapor d'aigua.....	153
18.4.7.	Engroguiment de l'acabat.....	153
18.5.	Conclusions de les resines reactives.....	154
19.	CONCLUSIONS FINALS.....	156
20.	RECOMANACIONS.....	158
21.	GLOSARI.....	159
22.	INDEX D'IMATGES.....	161
23.	INDEX DE TAULES.....	163
Annex A.	PROCÉS DE LES RESINES ACRÍLIQUES SINTETITZADES.....	167
Annex B.	ESPECIFICACIONS PER A DIFERENTS ARTICLES DE CUIR [], []... 182	
Annex C.	CÀLCUL TEÒRIC DE LES T <sub>g</sub> DE LES RESINES SINTETITZADES... 185	
Annex D.	CÀLCUL DEL SALT TÈRMIC EN LA SÍNTESI PER SHOTS DE LES RESINES SERIE A.....	187
Annex E.	ESPECTRES IR DELS MONÒMERS [], [].....	191
Annex F.	IR DE LES RESINES SINTETITZADES.....	195
Annex G.	ESPECTRES IR DEL ESTUDI DE LAURIL SULFAT SÒDIC.....	202
Annex H.	ESPECTRES IR DE RESINES FUNCIONALS REACTIVES.....	205
Annex I.	RESISTÈNCIES MECÀNQUES. TRACCIÓ ALLARGAMENT I MÒDUL D'ELASTICITAT.....	208
I.1.	Detall de l'assaig de resistències mecàniques en films.....	208
I.2.	Resines sèrie A.....	209
I.3.	Resina sèrie C.....	209
I.4.	Resina sèrie B.....	210
I.5.	Estudi de reticulació de resines.....	211
I.6.	Estudi de resines funcionals reactives.....	225
Annex J.	DURESA SHORE.....	227
J.1.	Detall de l'aparell utilitzat.....	227
J.2.	Duresa °Shore sèrie A.....	227
J.3.	Duresa °Shore sèrie B.....	228
J.4.	Duresa °Shore sèrie C.....	229
J.5.	Duresa °Shore de resines reactives.....	229
Annex K.	ABSORCIÓ D'AIGUA DELS FILMS.....	231
K.1.	Absorció d'aigua sèrie A.....	231
K.2.	Absorció d'aigua sèrie B.....	231
K.3.	Absorció d'aigua sèrie C.....	232
K.4.	Absorció d'aigua en l'estudi de reticulants.....	233
K.5.	Absorció d'aigua de les resines funcionals reactives.....	237
Annex L.	ENVELLIMENT DELS FILMS.....	238
L.1.	Envelliment dels films en l'estudi de composició de monòmers.....	238
L.2.	Envelliment dels films en l'estudi de reticulants 24 h a 100 °C.....	238
L.3.	Envelliment dels films en l'estudi de tensioactiu 24 h a 100 °C.....	239
L.4.	Envelliment dels films de les resines funcionals reactives 24 h a 100 °C.....	240

Annex M.	INTERPRETACIÓ DE LA DETERMINACIÓ DE COLOR .....	241
Annex N.	VALORS COLORIMETRICS DELS FILMS OBTINGUTS SERIE A.....	243
Annex O.	ENVELLIMENT DE LA PELL .....	245
O.1.	Envel·liment de la pell. Estudi de reticulants 24 h a 100 °C.....	245
O.2.	Envel·liment de la pell. Estudi de resines reactives 24 h a 100 °C .....	246
Annex P.	CANVI DE COLOR DEGUT A LA PRESÈNCIA DEL RETICULANT. SENSE ENVELLIMENT .....	247
Annex Q.	FITXES ASSAJOS EN PELL. ....	251
Q.1.	Resines sèrie A .....	251
Q.2.	Resines sèrie C.....	254
Q.3.	Resines sèrie B.....	255
Q.4.	Acabats realitzats amb les resines funcionals reactives.....	273
Annex R.	PERMEABILITAT AL VAPOR D'AIGUA.....	276
R.1.	Permeabilitat al vapor d'aigua. Sèrie A.....	276
R.2.	Permeabilitat al vapor d'aigua. Estudi tensioactius .....	276
R.3.	Permeabilitat al vapor d'aigua. Acabats realitzats amb els diferents tipus de reticulants.....	276
R.4.	Permeabilitat al vapor d'aigua. Resines funcionals reactives.....	278
Annex S.	DETALL DE L'ASSAIG DE L'ADHESIÓ DE L'ACABAT .....	279
S.1.	Gràfiques de l'assaig d'adhesió de l'acabat sèrie A .....	280
Annex T.	TRACCIÓ I ALLARGAMENT A LA RUPTURA EN PELL .....	287
Annex U.	INDEX D'IMATGES DE L'ANNEX.....	288
Annex V.	INDEX DE TAULES DE L'ANNEX .....	290
24.	BIBLIOGRAFIA .....	292

## 5. OBJECTIU

En la producció dels articles de pell, l'acabat és una de tres etapes més importants dins dels processos de fabricació, juntament amb els treballs de ribera i els treballs de marina.

L'acabat del cuir compren diferents treballs tan mecànics (esmerilat, planxat, batanat) com d'aplicació (prefons, fons, tops i tactes). En els treballs d'aplicació un dels components més importants, és la incorporació de resines o lligants. Aquestes resines tenen diferents finalitats depenent on s'apliquen:

- Lligar fibres o fer de pont entre la pell i l'acabat (en les resines d'impregnació i de prefons).
- Donar cobertura, efectes, i homogeneïtat com poden ser l'aplicació de resines de fons combinades amb altres productes no lligants com pigments, colorants, ceres etc.
- Donar finalment una resistència i durabilitat a l'article així com també un efecte brillant o mate, per mitjà de resines de top juntament amb altres productes auxiliars com reticulants i tactes.

L'objectiu d'aquest treball és la síntesi i caracterització de les resines acríliques a partir dels seus grups funcionals.

S'ha dividit el treball en cinc parts

- 1- Síntesi i caracterització de les resines acríliques a partir de monòmers funcionals. Saber en tot moment les característiques aportades per els grups funcionals de les cadenes laterals en l'acabat de la pell.
- 2- Influència del tensoactiu en les característiques de la resina acrílica. En una resina sense grup funcional, veure com influeix la quantitat de tensoactiu en el comportament de la resina acrílica.
- 3- Influència de la concentració de grup funcional resines sintetitzades. Saber quines característiques aporten els grups funcionals a la resina acrílica degut a la seva concentració.
- 4- Veure com les resines acríliques sintetitzades responen davant a l'acció de reticulants convencionals usats en la indústria del cuir.
- 5- Finalment com última part, es busca una reacció de reticulació entre les resines sintetitzades aprofitant els grups funcionals utilitzats, utilitzant mètodes de reacció entre resines aprofitant els seus grups funcionals.

Saber en tot moment les característiques aportades per els grups funcionals de les cadenes laterals en l'acabat de la pell. S'ha trobat molta bibliografia de com sintetitzar resines acríliques amb diferents monòmers. En canvi no s'ha trobat en cap cas com afecten aquests monòmers en l'acabat de la pell. És molt interessant saber a priori quines característiques donen els grups funcionals un cop han estat aplicats en un acabat en la pell.

Els diferents grups funcionals de les resines són els que donen les característiques particulars a cada una de les resines. Conseqüentment es poden donar diferències a l'hora d'aplicació en la fase d'acabats.

Els productes que es treballaran són en base aquosa degut en primer lloc a un motiu ecològic, la utilització de resines en medi solvent en la indústria de la pell és cada cop més limitada per motius d'aigües contaminants i VOC's i per altra banda la majoria de productes auxiliars com poden ser ceres, proteïnes, pigments es troben principalment en base aquosa.

En la indústria de la pell és cada cop més important oferir articles amb bones prestacions i bones solideses, per aquest motiu en la fase d'acabat de la pell s'utilitzen reticulants, és a dir, productes que combinats amb els lligants de l'acabat milloren de manera substancial la resistència al desgast o envelliment de l'acabat.

Per aquest motiu es farà un estudi de com afecta cada grup funcional utilitzat davant dels reticulants més utilitzats en la indústria del cuir. L'estudi es realitzarà tant en aplicació en cuir com sobre el film de resina.

Es treballaran una sèrie de monòmers acrílics cadascun amb un grup funcional diferent. Les resines obtingudes s'aplicaran en l'acabat de la pell. L'estudi comprèn tant l'aplicació de la resina en la pell com algunes de les característiques dels films obtinguts. Es realitzarà una resina base, a partir d'aquí s'aniran afegint els diferents monòmers i s'avaluaran els efectes sobre la resina original.

Es pretén sintetitzar aquestes resines per un mètode ràpid i senzill de forma que la producció de la resina intervinguin com menys factors possibles a fi i efecte que els resultats estiguin el menys influenciats possible per altres factors que no siguin els propis monòmers que la conformen.

## 5. OBJECTIU

Les resines obtingudes s'aplicaran sobre pell seguint tècniques normals de producció. Posteriorment, els acabats obtinguts s'avaluaran seguint els mètodes d'anàlisi destinats als acabats de pell. Es realitzaran diferents assajos que segueixen normes reconegudes de forma internacional (flexions, frecs, adhesió de l'acabat, resistència a agents agressius...). A més d'una sèrie d'especificacions intrínseques en la pròpia resina (sòlids, pH, viscositat...)

Per últim, en els últims temps han aparegut en la indústria del cuir una sèrie de llistes de substàncies restringides (RSL) com poden ser (REACH), (CTW) clear to wear (Inditex), California 65, PENTLAND etc. Promogudes tant per normatives estatals com per clients, on hi apareixen llistes de productes limitats tant en l'ús de productes químics com en la concentració en l'article final. Alguns d'aquests productes són reticulants o productes presents en els reticulants convencionals. En aquesta última part de l'estudi es pretent veure la interacció de diferents resines amb diferents grups funcionals per trobar algun tipus de reticulació entre elles. L'objectiu d'aquest últim capítol es obtenir un acabat amb bones prestacions i bones solideses fent reaccionar dues resines funcionalitzades entre sí. D'aquesta manera es podria obtenir acabats reticulants però utilitzant resines reactives. Amb aquest sistema s'evita l'addició de productes que continguin substàncies restringides.



## 6. ESTAT DE L'ART

Les resines acríliques han estat estudiades profundament ja des de bon principi. S'han estudiat les influències que tenen cada un dels factors que intervenen en la seva reacció, així com també el sistema de reacció.

La comercialització de les resines acríliques va néixer d'una empresa que es dedicava a productes per la indústria de la pell, en concret va ser Röhm and Haas que produïa productes enzimàtics per a la pell i que va començar a produir industrialment polímers acrílics. En un primer moment els polímers comercialitzats es destinaven per altres sectors que els de la pell com en el sector de les pintures, per exemple es produïa també "vidre orgànic". Va ser posteriorment que es van començar a aplicar al món de les pells tant per processos humits (principalment recurtició) com per processos d'acabats. [1]

### 6.1. Estudi sobre paràmetres de polimerització

Altres autors han estudiat àmpliament els efectes dels diferents paràmetres de polimerització. Xin Liu, fa una exposició de diferents efectes sobre una polimerització d'acrilonitril amb metil acrilat. Com poden ser els ratis volum d'aigua/massa monòmer. Efectes de la concentració d'iniciador, efecte de la temperatura de reacció i rati d'agitació. En el seu estudi conclou que la reacció té millor conversió amb l'increment del rati aigua/monòmer, la concentració de l'iniciador i la temperatura de reacció, en canvi no ha trobat diferències significatives amb el rati d'agitació, però sí que troba relació amb el tamany de partícula que surt més petit[2]

Altres autors han estudiat l'efecte del tipus y de la concentració de l'iniciador, M. Jain *et al.* van realitzar un estudi de síntesi d'una copolimerització entre metil acrilat i etil acrilat. En l'estudi es fa servir un iniciador completament soluble en aigua persulfat potàssic (KPS) i un liposoluble 2,2-azobisisobutironitril (AIBN). Es conclou que l'inici de la polimerització comença en la fase aquosa seguidament continua dins de les partícules. També conclou que el pes molecular queda influenciat per la concentració per el tipus i la concentració d'iniciador.[3]

Un bon estudi d' iniciador el realitzen N. Kohut-Svelko *et al.* on fan un estudi molt exhaustiu de diferents iniciadors tipus redox. També fan assajos veient la influència de

l'oxigen de l'aire com a inhibidor de la reacció juntament amb els inhibidors de reacció que contenen els propis monòmers. Estudiant-se els temps d'inducció a la reacció, pels grups redox que contenen persulfats, el millor va ser el parell de persulfat amònic i tetrametil etilen diamina (TMEDA), per els terbutilhidroperoxid (TBHP) i el sulfoxilat formaldehid (SFS) ajudat amb sulfat ferrós i EDTA, obtenint-se conversions del 99% .[4]

En un altre estudi de Z. Liu *et al.* troben la influència de la velocitat d'agitació, en aquest estudi es pot veure com a una major velocitat d'agitació s'aconsegueixen temperatures de polimerització més altes, l'explicació donada per els autors es basa en el tamany de la gotes de l'emulsió formada durant la polimerització. A baixes revolucions les gotes són més grans que a altes revolucions, per tant es pot deduir que hi ha més zona de contacte entre fases. També troben diferències en el rati de polimerització utilitzant diferents geometries de l'agitador, un agitador més tallant produeix probablement el mateix efecte de ruptura de gotes.[5]

C.S. Chern fa una descripció molt detallada dels mecanismes de polimerització en emulsió, al mateix temps fa un recull bibliogràfic molt extens de diferents estudis publicats. En ells es contempla que la polimerització per lots (shots o batch) és una de les tècniques emprades a nivell de laboratori a l'hora d'estudiar nous polímers, també manté que aquesta tècnica és poc emprada a nivell productiu degut a la gran quantitat de calor despresada en els reactors. En canvi la polimerització per etapes (semibatch) té uns mecanismes de reaccions més complexes, encara que són a gran escala molt més controlables, ja que l'addició de monòmers es realitza de forma esglaonada.[6]

### **6.2. Estudi sobre composició de monòmers**

Existeixen diferents articles sobre síntesi de resines estudiant la composició dels seus monòmers.

D. Silvestri *et al.* fa un estudi sobre copolímers de metilmetacrilat i butil acrilat a diferents composicions i les compara amb els homopolímers corresponents. Els resines obtingudes són purificades per diferents rentats per extreure impureses i són analitzats diferents paràmetres així com també els diàmetres de partícules. També es fa un estudi de les diferents Tg obtingudes en comparació amb la composició de copolímer, es comparen amb les Tg teòriques extretes de les equacions de Fox i les de Gordon-Taylor, conclouent

que la equació de Gordon-Taylor té més similitud amb els valors trobats experimentalment.[7]

Pedraza *et al.* Treballa amb resines fetes a partir de metil metacrilat, butil acrilat, i concentracions incrementades de 2-hidroxietilmetacrilat o àcid metacrílic. Fa un estudi de les partícules obtingudes i en el seu resum senyala l'augment de la tracció i del mòdul d'elasticitat a l'incrementar la funció carboxílica del polímer.[8]

Ricardo Santillan Pérez en la seva tesi sobre efecte dels grups carboxílics expressa que les propietats del polímer venen donades per els grups funcionals, aquets grups funcionals són els responsables de reaccionar amb altres partícules del medi, poden absorbir compostos químics més petits i poden modificar el seu volum amb l'absorció de molècules d'aigua. Els monòmers utilitzats són butil acrilat, metil metacrilat i àcid acrílic. Descriuen processos tant per shots (lots) com per processos semi continus.[9]

Altres autors estudien la síntesi d'altres monòmers a diferents proporcions i utilitzen tècniques semblants en la seva síntesi. Així M. Corea *et al.* fa una síntesi d'etil acrilat i metilacrilat a diferents proporcions tot estudiant la conversió a diferents temperatures de reacció. Dóna com a conclusió que la temperatura de reacció és determinant en el temps de reacció. Per sota de 60 °C la reacció s'allarga fins els 100 min mentre que per sobre de 60 °C la reacció es torna més difícil de controlar. Fan servir l'equació de Fox per predir la Tg dels polímer obtinguts i els comparen amb els resultats reals.[10]

A. Reza Mahdavian *et al.* defensa en el seu treball els efectes dels grups carboxílics en la superfície de la pell. Segons els autors, aquests grups milloren la compatibilitat de les resines amb els pigments, augmenten la tracció i l'adhesió del film a substrats polars. A més són punts reactius davant de reticulants. En el seu estudi realitza copolímers on per mitja de diferents "shots" o adicions fa reaccionar aquests grups carboxílics al final de la síntesi de manera que quedin de forma més externa possible. Fa un estudi de les cinètiques de reacció així com també de la quantitat d'àcid carboxílic reaccionat mitjanant valoració.[11]

### **6.3. Acabats en la pell**

En el sector de l'acabat del cuir hi ha algun article d'investigació sobre les resines acríliques.

J. Hu *et al.* fa un estudi complert sobre la síntesi de resines acríliques utilitzen un copolímer butilacrilat i àcid acrílic com un tensioactiu macromolecular i el compara amb un procés normal utilitzant un tensioactiu normal (docecilsulfat sòdic SDS). Posteriorment compara l'aplicació en la pell. Obtenint millores en freq humit i permeabilitat al vapor d'aigua amb la pell que s'ha utilitzat un copolímer com a tensioactiu.[12]

J. Riasol i J.M. Pont fan una descripció sobre resines acríliques carbonil funcionals i els possibles mecanismes de reticulació davant d'un reticulant extern. També basen el seu treball en la importància del grups funcionals de les cadenes laterals per tal d'aconseguir nivells de reticulació adequats per el sector del calçat. Realitzen treballs d'aplicació sobre pell amb resines acríliques autoreticulables i el comparen tant amb altres resines acríliques i poliuretans, tant per fons com per tops.[13]

O. A. Mohamed *et al.* fan un estudi de copolimerització de estirè i butil metacrilat a diferents ràtios entre ells. Realitzen determinacions tant sobre el film obtingut, com per exemple la determinació d'absorció d'aigua. Com sobre l'aplicació de la pell com permeabilitat del vapor d'aigua. Com a curiositat fan un estudi dels efectes de l'acabat de la pell amb els diferents copolímers obtinguts en la tracció, segons els autors troben una relació entre la Tg dels polímers obtinguts i la tracció a la ruptura, respecte d'una pell sense acabar, segons ells, el homopolímer de poliestirè té menys tracció que el blanc degut a que la Tg del film és de 95 °C i per tant és un film molt fràgil en comparat amb la Tg del film de polibutylmetacrilat que és de 20 °C. [14]

JF Levy. fa un estudi sobre reticulants, especialment carbodiimida i isocianat en els acabats de la pell. Ofereix mecanismes de reacció per cada un dels reticulants i postula els canvis físics de les resines reticulades. L'estudi també compara l'aplicació d'acabats de la pell reticulats amb policarbodiimida i poliisocianat. [15]

#### **6.4. Estudi sobre els mecanismes de reticulació**

Els reticulants són molt utilitzats en la indústria química, per tant existeixen diferents estudis sobre l'ús de reticulants sobre resines acríliques.

Youngjae Yoo, *et al.* fa un estudi sobre resines acríliques y agents reticulants, en concret un reticulant mixte de aziridina i isocianat previament reaccionats. S'estudia entre altres propietats l'efecte del reticulant sobre la tracció i allargament del film. Conclouen basicament que amb l'augment de la quantiat de reticulant, la resistència a la tracció augmenta, mentre que l'elongació a la ruptura baixa. Així com també es veuen modificades altres propietats del film com pot ser la flexibilitat i l'enganxositat.[16]

A. Bacardit *et al.* fan un estudi sobre el comportament de lligants acrílics comercials davant de reticulants basats en grups epoxi.[17]

L. Ollé et al. fan un estudi complert sobre el comportament tant de poliuretans com de resines acríliques comercials davant de poliaziridina. [18]

A. Bacardit *et al.* realitzen un estudi del comportament de diferents acabats compostos tant per resines acríliques com per poliuretans comercials davant d'un reticulant de carbodiimida. [19]

També A. Bacardit *et al.* realitzen un estudi de la reticulació de resines acríliques amb compostos epoxi.[20]

Andrew LaChapell fa un estudi sobre reticulació intrapartícules i reticulació entre partícules amb reticulants de cadena curta y cadena llarga, amb resines acríliques destinades a tractament de superfícies. Es descriu l'anclatge sobre superfícies d'acer inoxidable. Els millors anclatges s'obtenen amb reticulants d'interpartícules, i amb reticulants de cadena llarga. [21]

FeiXie, *et al.* fa un estudi sobre la reticulació de resines acríliques prèviament caracteritzades amb diferents quantitats de poliaziridina. Valora diferents aspectes dels films obtinguts entre ells la resistència a la tracció i la resistència als solvents. [22]

L.C.J. Hesselmans, *et al.* fa un estudi de la reticulació de policarbodiimida sobre resines en l'acabat de la pell. En ell descriu els mecanismes de reticulació sobre diferents grups funcionals amb policarbodiimida, tant en resines acríliques com en poliuretants. [23]

Aroha Frías Alvarez fa una tesi doctoral sobre polímers amb grups epoxi per obtenir un top per la pell autoreticulable, obtenint resultats favorables en l'autoreticulació amb resines acríliques amb grups funcionals epoxi. Els resultats finals obtinguts amb els sistemes bicomponent són similars als obtinguts amb reticulants externs. [24]

### 6.5. **Altres sectors**

Altres autors, per exemple Dirk Mestach, planteja la problemàtica de la utilització de certs tensioactius degut a què posteriorment poden donar problemes en l'acabat de superfícies (en aquest cas fusta). Planteja la utilització de tensioactius que tinguin algun paper més que simplement el de baixar la tensió superficial. Planteja que poden formar part de la cadena polimèrica, poden fer el paper d'iniciador de radicals o d'agents de transferència de cadena. En l'estudi s'utilitzen "surfmer" com a únic tensioactiu que actuen com a monòmers copolimeritzables. Es conclou que hi ha millora comparat amb tensioactius normals i que aquesta millora és més plausible quan es reticulen els polímers.[25]

### 6.6. **Patents**

S'han consultat tota una sèrie de patents que per diferents motius han subministrat informació al treball present, en la següent taula es pot observar un petit recull de les patents utilitzades

<b>Autor</b>	<b>Assignee</b>	<b>aplicació</b>	<b>Sistema polimerització</b>	<b>Descripció</b>	<b>Nº patent</b>
<i>Peter Spiros</i>	Borden inc	Varis, entre ells la pell	Creació de dispersions acríliques per adherència. Realitzat per doble shot	Els polímers que contenen acrilonitril tenen millor tracció, millor resistència al solvents	US 4057527 NOV 8 1977[26]

<i>Autor</i>	<i>Assignee</i>	<i>aplicació</i>	<i>Sistema polimerització</i>	<i>Descripció</i>	<i>Nº patent</i>
<i>Choi et al.</i>	Röhm and Haas	Acabat pell	Polimerització fase aquosa en dues etapes	Mètodes il·lustratius per etapes i reticulació amb ZnO. Conté diferents assajos i resultats	US 5723182 MAR 3 1998[27]
<i>Lesko et al.</i>	Röhm and Haas	Acabats de pell	Acabat de la pell amb bones resistències	Gran varietat d'emulsions amb els resultats comparatius de gravabilitat i flexió	US 2001/0038085 A1 NOV 8, 2001[28]
<i>Chiang et al.</i>	Röhm and Haas	Acabats pell	Polimerització en fase aquosa en dues etapes	Utilització de mercaptans com agents de transferència de cadena. Utilització de BA/EA/ MMA/MMP/ AAEMA a diferents proporcions donant valors comparatius de gravabilitat, rigidesa	US 2002/0012750 A1. JAN 31, 2001[29]
<i>Even et al.</i>	Röhm and Haas	Acabat de la pell	Acabat de la pell	Acabat en base aquosa, s'exemplifiquen combinacions amb els mateixos monòmers que l'actual treball	US 2002/0160118 A1 OCT 31,2002[30]
<i>Chiang et al.</i>	Röhm and Haas	Acabats pell	Polimerització fase aquosa en dues etapes	Mètodes il·lustratius de reacció per etapes i reticulació amb òxids metàl·lics (ZnO), assajos d'aplicació	US 6471885B2 OCT 29, 2002[31]

<b>Autor</b>	<b>Assignee</b>	<b>aplicació</b>	<b>Sistema polimerització</b>	<b>Descripció</b>	<b>Nº patent</b>
<i>Rische et al.</i>	Bayer AG.	Acabat de la pell i tèxtil	Creació d'un acabat polimèric amb bona permeabilitat de l'aigua	Taules comparatives de moltes resines comercials amb valors de Tg, tracció, duresa °Shore, pH (Bayer AG)	US 7037590B2 MAY 2, 2006[32]
<i>Brattacharjee, Debkuar et al.</i>	Röhm and Haas	Acabat de la pell	Acabat aquós per cuir i metode per acabar la pell	Acabat en base aquosa amb resines acriliques i uretaniques reticulades amb poliisocianat i isocianurats	EP 2727 949 A1 02-10-2013[33]

Taula 1 Recull de les patents consultades



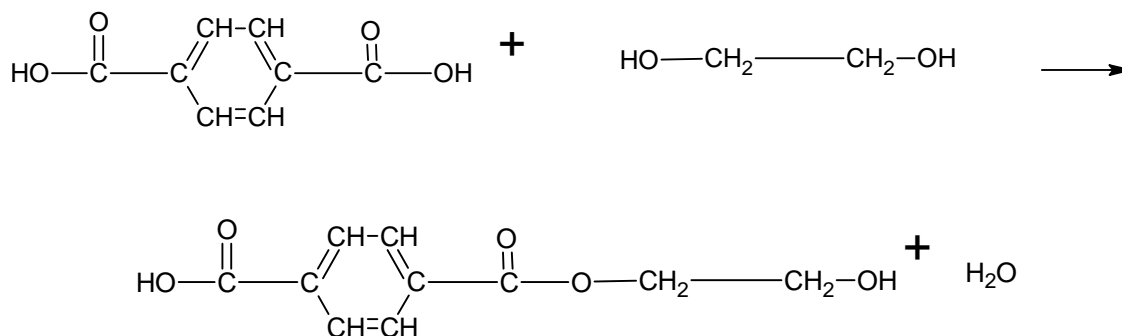
## 7. POLÍMERS.

Un polímer és una macromolècula formada per una sèrie d'unitats més petites denominades monòmers. Aquestes macromolècules es troben en la naturalesa tant d'origen vegetal (midó, cel·lulosa), com animal (proteïnes, pell), com sintètiques, (nylon, poliester).

Segons el seu mecanisme de polimerització es pot classificar en:

### 7.1. Polímers de condensació:

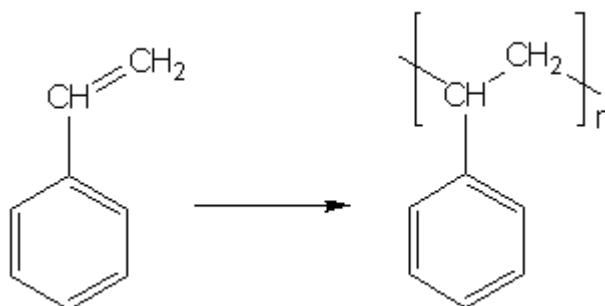
En que cada reacció implica la formació d'una molècula de baix pes molecular, per exemple aigua.



Imatge 1 Exemple de polimerització per condensació

### 7.2. Polimerització d'addició:

Normalment es realitza per mitja d'un catalitzador i permet per exemple l'obertura d'un doble enllaç, aquest reacciona amb un altre monòmer, d'aquesta manera la cadena creix. Aquest és el cas del poliestirè, i de les resines acríliques que formen part d'aquest treball.



Imatge 2 Polimerització per addició

Si es fa reaccionar un únic monòmer s'obté un homopolímer (ex. el poliestirè), si es fan reaccionar dos monòmers diferents per exemple A i B es forma un copolímer. La

distribució dels monòmers dins de la cadena pot donar propietats diferents, depenent de la quantitat de A i de B, la conformació de A respecte de B. es poden donar els següents casos:

- **Polímer aleatori:** la distribució de A i de B són completament aleatòries i no segueixen cap patró preestablert:



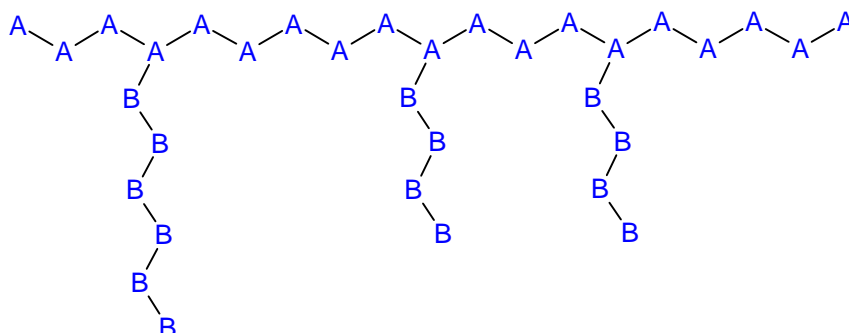
- **Polímer alternat:** la distribució de A i de B són alternades al llarg de la cadena principal



- **Polímer en bloc:** es repeteixen sèries de monòmer A seguides de Series de monòmer B:



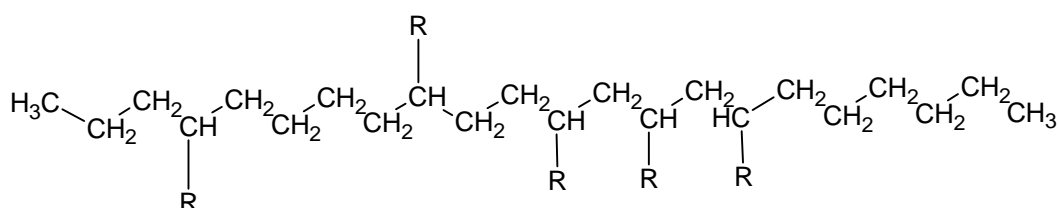
- **Polímer ramificat:** de la cadena principal surten ramificacions d'altre monòmer:



**Imatge 3 Polímer ramificat**

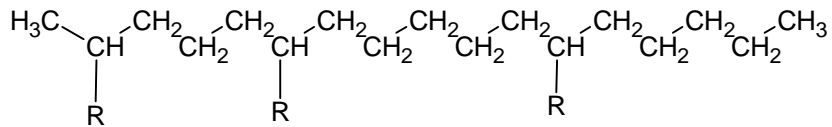
la conformació espacial de les cadenes laterals pot fer variar també les propietats dels polímer. Es el que es coneix per tacticitat. Es la conformació estereoquímica del polímer.

- **Polímer atàctic:** les cadenes laterals presenten total distribució aleatòria. A cada costat de la cadena:



**Imatge 4 Polímer atàctic**

- **Polímer isotàctic:** les cadenes laterals es troben en el mateix cantó de la cadena principal

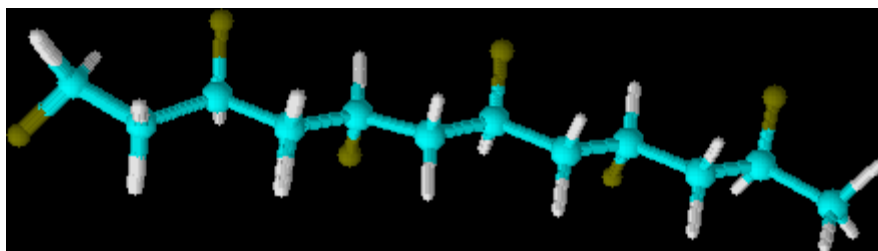


Imatge 5 Polímer isotàctic

- **Polimers sindiotàctics:** els polímers sindiotàctics tenen un ordre en els substituents de forma que aquets es troben enllaçats de forma alternant en el carboni quiral de la cadena principal del polímer[34], [35]



Imatge 6 Construcció polímer sindiotàctic



Imatge 7 Estereoquímica en 3D polímer sindiotàctic

Aquesta distribució espacial dels substituents té importància en les característiques del propi polímer, de forma general un polímer atàctic és un polímer amorf mentre que un polímer iso o sindiotàctic és cristal·lí. Això també afecta a la variació com es veurà més endavant de la seva temperatura de transició vítre (T<sub>g</sub>).[36]

## 8. POLÍMERS ACRÍLICS

### 8.1. Història:

La història dels monòmers acrílics remunta cap als anys 1850 quan Redtenbacher va aconseguir sintetitzar àcid acrílic a partir d'una oxidació amb acroleïna. Posteriorment, treballs de laboratori van incloure la preparació d'etil metacrilat i àcid metacrílic a través de reaccions de Tollens.[37]

L'ús de les resines acríliques es remunta als anys 1880 en que Kahlbaum va iniciar la polimerització de l'acrilat de metil.

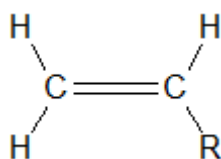
Paral·lelament Otto Rohm es va ajuntar amb Otto Haas en una companyia alemanya dedicada a la producció de rindents per a la indústria del cuir.

La persona que va impulsar les resines acríliques va ser Röhm. Otto Röhm les va estudiar en la seva tesi (1901). Després de la primera guerra mundial s'obtenen bons rendiments en la síntesis dels acrilats, aquestes noves tècniques van ser emprades en la planta de Rohm and Haas a Alemanya al 1927.

Al mateix temps es crea una planta a Estats Units que, a partir de 1931 produeix metil i etil acrilat. Aquests primers polímers es dedicaven a col·locar-se entre capes de vidre per vidres de seguretat. A partir de 1933 es produeix el primer vidre orgànic a partir de polimerització de metilmetacrilat.[38]

### 8.2. Resines acríliques. Estructura química

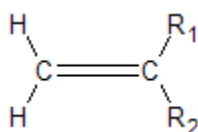
Les resines acríliques estan incloses dins de les resines que contenen el grup vinílic:



Imatge 8 Grup vinil[39]

on la seva reactivitat es basa en l'obertura del doble enllaç, per mitjà de diferents tècniques.

En què la seva estructura general de monòmer seria:



Imatge 9 R1 i R2 són els substituents

On les propietats de cada polímer vindrien donades per R1 i R2.

En les resines acríliques, un dels dos radicals és un àcid carboxílic (-COOH) que pot estar esterificat o no.

22

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	NOMENCLATURA
H	COO-CH <sub>3</sub>	Acrilat de metil
CH <sub>3</sub>	COO-CH <sub>3</sub>	Metacrilat de metil
H	COOH	Àcid acrílic
CH <sub>3</sub>	COOH	Àcid metacrílic

Taula 2 Exemple de diferents substituents R<sub>1</sub> i R<sub>2</sub>

En la nomenclatura de les resines acríliques s'agafa com a base segons el substituent R1 segons sigui un hidrogen o un grup metil anomenant-se respectivament:

- Acrilat
- Metacrilat

Els compostos acrílics es poden diferenciar:

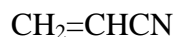
Esters de l'àcid acrílic ----- > acrilats



Esters de l'àcid metacrílic ----- > metacrilats



Acrilonitril



Acrilamida



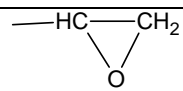
Les propietats superficials i col·loïdals es modifiquen al funcionalitzar una resina. Això fa que les partícules tinguin més estabilitat química i mecànica. Al tenir major estabilitat, permet que les partícules tinguin més interacció amb diferents tipus de substrates i de components barrejats en elles (cel·lulosa, fibres, pigments). Aquesta estabilitat mecànica fa que sigui més fàcil el control i immobilització de biomolècules (proteïnes, anticossos etc.)

Aquesta funcionalització de les resines es produeix en el moment que s'addicionen grups funcionals. Aquest grups funcionals poden venir d'un iniciador, un surfactant o un monòmer funcional.[40]

La utilització d'un monòmer funcional és el més utilitzat degut a la gran varietat de monòmers que existeixen. L'avantatge d'utilitzar un monòmer en comptes d'un surfactant per exemple és que el monòmer s'incorpora a la cadena polimèrica per mitja d'enllaços covalents i es pot controlar el tamany de partícula.[41]

Dirk Mestach assenyala que els tensoactius utilitzats poden formar part de la cadena de polimerització actuant com un monòmer polimeritzable. Per exemple pot ser el dodecilmaleat. Aquest cas pot ser interessant en acabats que hagin d'estar protegits contra la humitat.[42]

Monòmers més utilitzats per la funcionalització de resines

Grup funcional	Monòmer	Aplicacions
-COOH	Àcid acrílic Àcid metacrílic Àcid itacònic	Acoblament covalent de biomolècules
-NH <sub>2</sub>	Amino etil metacrilat	Acoblament covalent de biomolècules
-CHO	Acroleïna	Acoblament i gels
-OH	Hidroximetil metacrilat	Acoblament covalent de biomolècules
	Metacrilat de glicidil	Acoblament covalent de tripsina
-CH <sub>2</sub> Cl	Clorometil estirè	Acoblament covalent de tripsina
-NCH <sub>2</sub> OH	N-metil acrilamida	Auto encreuament en pel·lícules
Anfotèric (àcid carboxílic + amina)	Àcid metacrílic + p-nitrofenil acrilat	Sensible al pH, formació de microgel en post reaccions.

Taula 3 Monòmers més utilitzats en resines acríliques [43]

### 8.3. Polimerització

Es defineix polímer com la unió d'una sèrie de molècules més petites anomenades monòmers.

La reacció de polimerització de les resines acríliques es fa per obertura del doble enllaç per mitjà de radicals lliures. És una polimerització d'addició on els monòmers es van agregant via radical lliure.

Si la polimerització es realitza amb un sol monòmer s'obté un HOMOPOLÍMER. En canvi si la polimerització la realitzen diferents monòmers s'obté un COPOLÍMER. [44]

#### **8.4. Polimerització per radicals lliures**

Aquest és un dels mètodes més utilitzats en la indústria actualment. El procés de reacció es realitza per mitjà d'un ió o substància activa que reacciona amb el doble enllaç. Aquest radical format reacciona a la vegada amb un altre monòmer produint-se un nou radical.

La reacció acaba quan dos radicals reaccionen conjuntament.

Aquest tipus de reacció tenen tres fases:

- iniciació
- propagació
- finalització

##### **8.4.1. Iniciació**

Existeixen diferents tipus d'iniciadors (iònics, catiónics, radicals lliures), però no tots els tipus d'iniciadors serveixen d'igual manera per tots els monòmers. Depenen en part del grup funcional del monòmer i de les característiques pròpies del radical.

En la següent taula es poden veure el tipus d'iniciador que es pot utilitzar segons el tipus de monòmer:

MONOMER	TIPUS D'INICIACIÓ		
	RADICAL	CATIONIC	IONIC
Etilè	Apte	No apte	Apte
$\alpha$ -olefines	No apte	No apte	Apte
1,1-dialquil alquens	No apte	Apte	No apte
Diens	Apte	Apte	Apte
Estirens, $\alpha$ metil estirens	Apte	Apte	Apte
Esters vinílics	Apte	No apte	No apte
Acrilats, metacrilats	Apte	No apte	Apte
Acrilonitril, metacrilonitril	Apte	No apte	Apte
Acrilamida, metacrilamida	Apte	No apte	Apte
Vinil èter	No apte	Apte	No apte
Aldehids i cetones	No apte	Apte	apte

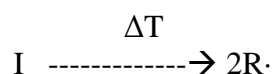
**Taula 4 Tipus d'iniciació segons els monòmer empleats [45]**

La polimerització de resines acríliques es realitza principalment per via radical.

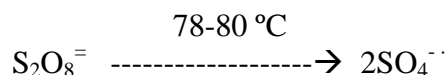
En el nostre treball totes les resines es van sintetitzar via radical.

Es poden utilitzar de forma en què l'iniciador s'activa per temperatura o per sistema redox. Aquest procés es pot dur a terme per mitjà de termòlisis, fotòlisi, i radiació. [46] La termòlisis és el sistema més utilitzat, però el nombre d'iniciadors és limitat ja que s'ha de tenir una energia de dissociació entre 100 i 170 kJ/mol. Un grup dels més utilitzats són els que tenen el grup peròxid.[47]

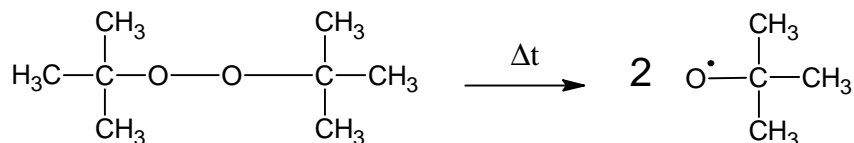
La reacció de dissociació segueix el següent procés.



El persulfat es descompon homolíticament a temperatures entre 78-80 °C



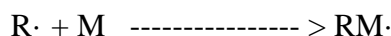
Exemple de la dissociació del peròxid de terbutil:



Imatge 10 Dissociació del peròxid de terbutil per mitja de temperatura

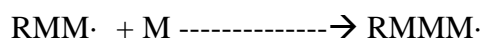
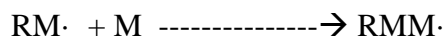
La velocitat d'iniciació és l'etapa en què es controla la velocitat de producció de radicals lliures, es troba relacionada amb el rendiment del procés de dos radicals a partir de cada molècula de l'iniciador.[48]

Els radicals lliures reaccionen amb el doble enllaç del monòmer M



### 8.4.2. Propagació

Aquest nou radical reacciona amb un altra monòmer on la cadena es va allargar.

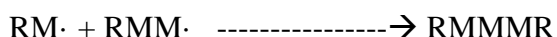




La propagació és una reacció bimolecular en què es produeix entre la reacció d'un radical (RM·) amb una molècula de monòmer(M). Aquest procés es va repetint i d'aquesta manera es va allargant la cadena. La constant d'equilibri es considera normalment independent de la longitud de la cadena.[49]

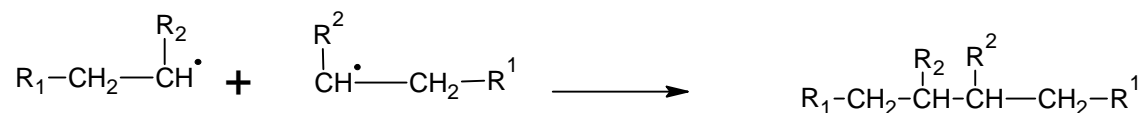
### 8.4.3. Finalització

Dos dels radicals formats reaccionen entre sí anul·lant la reactivitat.



La finalització es produeix normalment per l'acoblament o combinació de dos macro radicals. [50], [51]

Exemple de finalització per combinació:



**Imatge 11 Finalització per combinació**

La finalització d'una polimerització de radicals també es pot produir per desproporció. Aquest procés de finalització es produeix quan es transfereix un àtom d'hidrogen a un radical lliure, quedant un dels dos polímers "mort" amb un extrem de la cadena insaturada.

Per exemple els macro radicals d'estirè aconseguixen la finalització de la reacció per acoblament o combinació, tan mateix, els macro radicals de metacrilat de metil finalitzen per combinació a temperatures inferiors a 60 °C, però la finalització és per desproporció a temperatures més elevades [52]

Exemple de finalització per desproporció:



**Imatge 12 Finalització per desproporció**

Energies d'activació per a les reaccions de propagació ( $E_p$ ) i acabament ( $E_t$ ) en la polimerització en cadena de radicals lliures

Monòmer	$E_p$ (kcal/mol)	$E_t$ (kcal/mol)
Metilacrilat	7.1	5.3
Acrilonitril	4.1	5.1
Metilmetacrilat	6.3	2.8

**Taula 5 Energies d'activació de radicals [53]**

### **8.5. Conclusions de la polimerització en cadena**

Es poden extreure les següents conclusions sobre la polimerització en cadena de radicals lliures utilitzant un iniciador químic:

La velocitat de propagació és proporcional a la concentració de monòmers i a l'arrel quadrada de la concentració de iniciador.

La velocitat de finalització és proporcional a la concentració de l'iniciador.

El pes molecular promig és proporcional a la concentració del monòmer i inversament proporcional a l'arrel quadrada de la concentració de l'iniciador.

Les primeres cadenes iniciades produeixen ràpidament un polímer d'alt pes molecular.

La concentració del monòmer decreix constantment durant la reacció i tendeix a zero al final del procés.

Els augments de les velocitats de iniciació, propagació i finalització segueixen la llei d'Arrhenius. Les energies d'activació, de iniciació, de la propagació i de la finalització són aproximadament 35, 5 y 3 kcal/mol respectivament.

A l'augmentar la temperatura augmenta la concentració de radicals lliures i per tant hi ha més reaccions simultànies això fa que disminueixi el pes molecular promig.

Si la temperatura excedeix d'un valor límit  $T_c$ , el polímer es descompon sense que es produeixi la reacció de propagació. Per exemple la temperatura límit de l'estirè és de 310°C mentres que per el  $\alpha$ -metilestirè és de 61 °C. [54]

En la síntesi de polímers en via aquosa diferents autors acostumen a utilitzar peròxids inorgànics com poden ser persulfat potàssic (KPS) o persulfat amònic. M. Jain *et al.*, realitza estudis de polimerització d'acrilats variant la concentració d'iniciadors. En el cas de l'estudi utilitza persulfat potàssic i azobisisobutyronitril (AIBN) un iniciador amb

característiques liposolubles. En l'estudi, els autors reflecteixen que la concentració d'iniciador de KPS té una resposta directa sobre el percentatge de conversió de polímer.

[55]

J. Hu *et al.* fan servir barreges d'iniciadors en la seves reaccions. entre ells persulfat amònic (APS), tiosulfat sòdic, bisulfit sòdic i persulfat potàssic (KPS). On estudia l'efecte de diferents combinacions d'iniciadors amb la concentració d'àcid acrílic (AA) i la tensió superficial. [56]

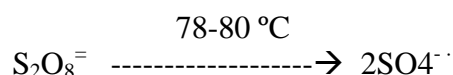
Altres autors utilitzen combinacions de persulfat amònic juntament amb sulfat ferrós. [57]

El pH també pot afectar a l'eficàcia del sistema iniciador. Els persulfats, per exemple són dissociats mitjanant una reacció auto catalítica deguda a la formació d'ions hidrogen (a un pH baix), de la mateixa manera el sistema redox format per persulfat amònic i sulfat, bisulfit i sulfat de ferro (II) actuen molt millor a pH baixos (això s'aconsegueix prèviament amb l'acidificació del reactor.

Finalment s'ha comprovat experimentalment que el pH afecta a la copolimerització dels monòmers solubles en aigua, per exemple, àcids com l'àcid acrílic o el metacrílic experimenten una major copolimerització si el medi aquós té un pH baix.[58]

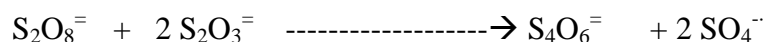
En el nostre estudi seguirem un sistema de redox, aquest sistema és un sistema combinat amb persulfat i metabisulfit ja que les constants de dissociació són més baixes. S'utilitzarà com a catalitzador sulfat ferrós i a un  $\text{pH} < 7$  en la majoria de grups funcionals. Pel grup funcional amino el pH de treball serà superior a 7.

El persulfat es descompon homolíticament a temperatures entre 78-80 °C



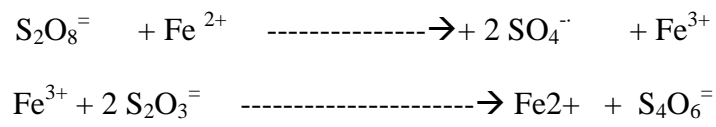
La constant de dissociació de persulfat i metabisulfit és més baixa

La descomposició del persulfat i del metabisulfit es realitza segons



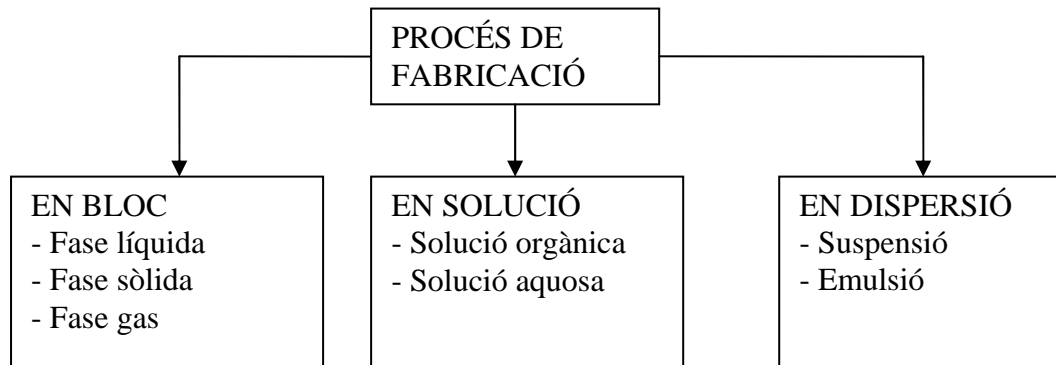
On es formen tetrationsats .

Es fa servir com a catalitzador sulfat ferrós  $\text{FeSO}_4$



## 9. TÈCNiques DE FABRICACIÓ DE POLÍMERS [59]

Els processos de fabricació de macromolècules es poden dividir en tres grans grups. Cadascun tindrà els seus avantatges i inconvenients. Per cada sistema es poden obtenir tipus diferents de polímers.



Imatge 13 Esquema de diferents processos de fabricació de polímers

### 9.1. Polimerització en bloc

Aquest tipus de polimerització es realitza sense dissolvents o diluents. Per aquest mètode s'obtenen freqüentment productes amb un pes molecular molt alt, amb un molt bon rendiment de la reacció i a més uns productes de gran puresa, ja que únicament intervenen monòmers i iniciadors.

Aquest tipus de polimerització és bastant ecològica ja que no s'utilitzen ni dissolvents ni diluents, a més no és necessari ni rentar ni purificar els polímer obtinguts.

Un dels inconvenients d'aquest mètode és la dissipació de calor de reacció. Les reaccions de polimerització desprenen grans quantitats de calor, a més les barreges reaccionants tenen una gran viscositat.

Les polimeritzacions en bloc poden dividir-se a la vegada en:

#### 9.1.1. Homogènies

En les polimeritzacions homogènies el polímer format es manté "dissolt" en la barreja de monòmers. Aquest cas no és molt freqüent i està limitat a un nombre molt petit de polímers per exemple el poliestirè y el polimetacrilat.

### 9.1.2. Heterogènies

En una polimerització en bloc heterogènia, el polímer format és insoluble en els monòmers que el formen, com pot ser el cas del clorur de vinil.

Aquestes polimeritzacions poden tenir lloc en forma líquida, sòlida o en forma gasosa. En la polimerització en estat gasós, els monòmers en fase gas són absorbits en un catalitzador sòlid i en aquest lloc es produeix la polimerització.

### 9.2. Polimerització en solució

Existeixen dues vies per les polimeritzacions en solució. En solució orgànica i en solució aquosa.

Quan el polímer i els monòmers són solubles en el dissolvent es denomina solució homogènia. En canvi si es produeix una precipitació del polímer es denomina polimerització per precipitació. En alguns casos el solvent utilitzat pot afectar a la polimerització, pot arribar a reduir el grau de polimerització. En polimeritzacions iòniques pot influir en la seva reactivitat i pot tenir influència en la configuració de la seqüència dels monòmers. Per exemple en la polimerització de diens s'ha d'escollir amb molta cura el solvent.

La concentració de sòlids d'aquest tipus de polimerització és normalment per sota de 20%

### 9.3. Polimerització en dispersió

Existeixen gran quantitat de polimeritzacions realitzades en un medi heterogeni. En aquest cas el monòmer està en forma líquida i és dispersat per mitjà mecànic en petites gotes en un líquid en el que és insoluble.

El polímer format és insoluble en el monòmer (per exemple el poliacrilonitril, on aquesta transició passa en una primera etapa molt al principi del procés)

El terme de "polimerització en suspensió" s'agafa respecte a l'estat final, mentre que el terme de "polimerització en emulsió" es refereix a l'estat inicial del procés. A part de la similitud dels dos processos existeix una diferència essencial en la longitud de cadena obtinguda. Les partícules dels polímers obtinguts en emulsió van de 0.1-0.5  $\mu\text{m}$ . Mentre que els polímers obtinguts per suspensió van de 0.5  $\mu\text{m}$  – 2mm.

L'avantatge d'aquest tipus de polimerització és en primer lloc la dissipació del calor de reacció. L'aigua pot dissipar gran quantitat de calor. La barreja de reactius es manté molt mòbil al llarg de la reacció i els rendiments de la reacció són molt alts ja que la viscositat

és molt baixa. Es poden obtenir resines fins al 50% de sòlids. Aquest sistema de polimerització es molt fàcil de portar a terme a nivell de laboratori.

Les tècniques d'emulsió i suspensió proporcionen medis addicionals per modificar les propietats dels polímers obtinguts:

- Es poden obtenir variacions del tamany de partícula
- Es poden incorporar petites quantitats de grups iònics. En alguns casos pot ser interessant ja que augmenta la capacitat lligant (per exemple per lligar pigment en resines amb alt contingut de sòlids.)
- Possibilitat d'estructures tancades (core/shell-structure). Es poden formar capes primes amb característiques compatibles entre la matriu i la partícula.

### **9.3.1. Polimeritzacions en suspensió**

En les reaccions mitjanant radicals en medi aquós, l'iniciador utilitzat és insoluble en aigua, llavors es dispersa finament mitjançant agitació. Normalment aquest tipus de polimeritzacions s'ajuden de tensioactius per prevenir la coagulació i millorar l'estabilitat. Es pot donar el cas que el polímer format precipiti de forma irregular per exemple el poliacrilonitril. Per altra banda si el polímer format és soluble en la solució de monòmer s'obtenen petites boletes com és en el cas del poliestirè. Les partícules obtingudes de la polimerització poden venir influenciades per diferents factors:

- La relació de fases (monòmer/aigua)
- El tipus i concentració de dispersant.
- La geometria del reactor
- La forma i la velocitat d'agitació

A escala industrial les polimeritzacions per suspensió no es porten a terme en la fase aquosa, però si que es fan en hidrocarburs alifàtics com en la polimerització d'etilè i propilè.

### **9.3.2. Polimeritzacions en emulsió**

Aquest tipus de polimerització està essencialment limitada a la polimerització mitjançant radicals, es basa en la dissolució de petites quantitats de monòmer en aigua.

Les diferències essencials entre els dos tipus de polimerització són:

- Com a mínim ha d'existir un dels monòmers amb una solubilitat baixa en aigua. En alguns monòmers amb un component molt hidrofòbic (com pot ser acrilat d'estearil) es difícil d'aconseguir polimeritzacions en emulsió.
- L'emulsió es realitza per mitjà de tensioactius que produeixen micel·les. En el principi de la polimerització, el monòmer està present en forma de gotes de monòmer així com també en les micel·les.
- S'utilitzen iniciadors solubles en aigua (persulfat sòdic, iniciadors redox), exceptuant casos molt concrets.
- La polimerització no es realitza dins de les gotes de monòmer si no en la superfície de les micel·les on poc a poc va augmentant la quantitat de resina formada.
- El rati de polimerització (a concentracions constants d'iniciador) depèn del nombre de micel·les, a més de la concentració d'emulsionant.
- El tamany resultant de les partícules de polímer són molt més petites que en les polimeritzacions per suspensió.[60]



## 10. TIPUS DE POLIMERITZACIÓ DE RESINES ACRÍLIQUES

Les polimeritzacions via radical es classifiquen en HOMOGÈNIES i HETEROGÈNIES.

### 10.1. *Homegènies*

És polimerització en solució. És a dir el monòmer es dissolt en un medi solvent. Amb aquest tipus de polimerització s'obtenen pesos moleculars baixos.

Factors de polimerització que influeixen en el pes molecular:

Relació entre monòmer i solvent	Com més alta sigui aquesta relació, més serà el pes molecular ja que la activitat del transferència del dissolvent depèn de la concentració.
Iniciadors	A més concentració d'iniciador, pes molecular més petit.
Velocitat de descomposició iniciador	A més velocitat de descomposició, menors pesos moleculars.
Temperatura	A major temperatura, menor pes molecular.

**Taula 6 Factors de polimerització**

Amb aquest tipus de polimeritzacions es poden obtenir pesos moleculars entre baixos i mitjans. L'obtenció de pesos moleculars alts és difícil amb aquest sistema, ja que no s'aconsegueixen viscositats elevades. [61]

### 10.2. *Heterogènies*

Polimerització en emulsió. Es tracta d'un sistema en què un líquid és immiscible en un altre, per tant per augmentar la superfície de contacte entre els dos líquids es fa ús de tensioactius.

El polímer forma petites esferes disperses en el líquid que generalment és aigua.

Per aquest sistema s'aconsegueixen emulsions aquoses del 35-55% de sòlids. En general aquest tipus de polimerització s'aconsegueixen pesos moleculars alts. [62]

Factors que influeixen en el pes molecular i tamany de partícula:

Relació entre fases	La relació entre aigua/monòmer. Si s'augmenta la proporció de monòmer el tamany de partícula també augmenta.
Temperatura	A majors temperatures el pes molecular és més petit i també el tamany de partícula.
pH	A pH elevats es produeix hidròlisi dels monòmers i fa variar la velocitat de descomposició del iniciador, també pot fer variar el comportament de l'emulsionant.
Agitació	Una forta agitació produeix una disminució de la velocitat de reacció.
Electròlits	Grans quantitats d'electròlits fan que augmenti el tamany de partícula de les emulsions y disminueixi la solubilitat del monòmer en aigua. Per tant poden trencar l'emulsió.
Emulsionant	A més quantitat d'emulsionant, les partícules són més petites.

**Taula 7 Factors influents en el pes molecular i tamany de partícules**

Polimerització en suspensió. També anomenat “bead process”. El monòmer és dispersat en forma de petites gotes y després queda polimeritzat en forma de petites partícules esfèriques. S'aconsegueix per mitjà d'una bona dispersió del monòmer en aigua. És imprescindible que no hi hagi solubilitat entre l'aigua i els monòmers utilitzats. Els polímers obtinguts són polímers durs. La formació de polímers més tous és difícil ja que es produeix aglomeració de les perles formades. [63]

Selecció de la via de polimerització de resines acríliques per a la utilització de fons en la indústria dels curtits.

Dels sistemes de polimerització anteriorment descrits, es descarta el sistema homogeni en solució degut a diferents factors.

Des de el punt de vista de producte obtingut, l'obtenció de polímers de baix pes molecular i baixa viscositat fa que no siguin aptes per l'ús en les resines de fons. Ja que la baixa viscositat pot fer que la penetració de la resina en la pell sigui massa elevada i no tingui els efectes cobriments adequats.

L'obtenció de polímers acrílics en base solvent és un impediment per la seva utilització directa en la formació de fórmules de fons ja que la majoria de productes auxiliars utilitzats (pigments, lligants proteínics, colorants) estan en base aquosa. utilització de solvents en la indústria d'aplicació de resines esta cada vegada més legislat.

La polimerització en suspensió no s'utilitzarà degut a que en el seu procés s'obtenen resines dures i insolubles en aigua. En l'aplicació de resines per fons, una de les característiques de la resina es que ha de ser tova amb una resistència a la flexió alta. (Veure especificacions de producte, annex pàg 182).

El sistema de polimerització que s'emplearà serà un sistema de polimerització heterogeni en emulsió. D'aquesta manera s'obtindran:

- Lligants en emulsió aquosa.
- S'utilitzarà l'aigua com a medi de dispersió tant de la resina sintetitzada com dels auxiliars que ajudaran a formular l'acabat de la pell.
- Els pesos moleculars estaran dins del rang de treball per les resines de fons.

### **10.2.1. Caracterització prèvia del polímer.**

Les característiques del polímer venen donades per:

- La composició dels monòmers
- Per el pes molecular
- Tipus de cadenes laterals que componen la seva molècula
- El número de enllaços intra i intermoleculars.[64]

La presència de grups reactius en les cadenes laterals te com a objectiu:

- Reaccionar amb productes reticulants. Els quals augmenten les resistències físiques del film.
- Reaccionar amb diferents grups reactius continguts dins dels mateix polímer, adquirint un grau més alt de reticulació. Es realitza per mitjà de calor o catalitzadors.
- Proporcionar major afinitat al cuir o a les diferents capes d'acabat, augmentant així per exemple l'adhesió de l'acabat.

En alguns casos els grups reactius laterals serveixen per fixar productes auxiliars que componen la barreja de l'acabat. Per exemple els grups amino milloren l'adherència i fixen els colorants i pigments. [65]

## 11. TEMPERATURA DE TRANSICIÓ VITREA EN RESINES ACRÍLIQUES.

Per sota d'una temperatura determinada, un polímer amorf es comporta com una substància cristal·lina. Quan s'escalfa per sobre d'aquesta temperatura, segments individuals d'aquestes macromolècules obtenen mobilitat (moviments microbrownians). Com a resultat, el polímer es torna tou i elàstic. La temperatura en la qual es produeix aquest canvi s'anomena "temperatura de transició vitrea" Tg. Aquesta temperatura és molt important en les aplicacions tècniques i per extensió en l'aplicació dels acabats en la pell.

La temperatura de transició depèn:

- De la naturalesa química del polímer
- De la configuració
- Del grau de cristal·lització
- De la longitud de les cadenes laterals
- Del grau de ramificació de les cadenes laterals

La temperatura de transició vítre (Tg) es medeix generalment amb equips especialitzats i depèn del mètode usat. Es pot trobar per diferents mètodes, per exemple es pot medir la dependència de la temperatura amb l'índex de refracció, el mòdul d'elasticitat (o mòdul de torsió), constant dielèctrica, capacitat calorífica, coeficient de expansió o el volum específic. En tots ells es produeix un canvi abrupte en el punt de transició vitrea.

En polímers amorfs, la temperatura de transició vitrea coincideix amb la temperatura d'estovament "softening point". Per altra banda, en els polímers cristal·lins la Tg es pot estimar per la regla empírica (regla de Boyer-Beaman) on és aproximadament dos terços del punt de fusió del polímer cristal·lí expressat en °K.[66]

Alguns autors calculen la temperatura de transició vitrea en barreges de monòmers de forma empírica segons la fórmula de Fox.

On:

$$\frac{1}{Tg} = \frac{w_1}{Tg_1} + \frac{w_2}{Tg_2}$$

### Imatge 14 Equació de Fox

Per un copolímer, w1 y w2 són les fraccions en pes dels dos monòmers i Tg1 y Tg2 són les temperatures de transició vitrea dels monòmers expressats en °K. [67], [68]

La temperatura de transició vitrea dels polímers acrílics i metacrílics esta influenciada com ja s'ha dit per la disposició de la cadena lateral. A l'hora de comparar les dues famílies, acrilats i metacrilats, ens adonem que la presència d'un grup metil en el carboni substituït "bloqueja" la rotació d'aquest fent que la Tg dels polímers metacrilats sigui molt més alta que la dels acrilat tenint una mateixa cadena lateral. [69]

Diferències de Tg entre metacrilat i acrilat en una mateixa cadena lateral en °C

Cadena lateral		Metacrilat	Acrilat
Metil	-CH <sub>3</sub>	105	6
Ciclohexil	-O-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	83	19
Àcid	-COOH	228	105
Isopropil	CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>	81	-11
n-butil	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	20	-55

Taula 8 Tg de diferents cadenes laterals [70], [71]

A més dins dels polímers estereoregulars, els isotàctics presenten valors de Tg més baixos. Com per exemple el polimetacrilat de metil isotàctic té un valor de Tg de 43 °C mentre que per el sindiotàctic és de 160 °C [72]

La Tg també va en funció com ja s'ha dit de la cadena lateral. Com més llarga és la cadena lateral més baixa és la Tg

	CADENA LATERAL	°C
Poliacrilat de metil	-CH <sub>3</sub>	6
Poliacrilat de etil	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-24
Poliacrilat de butil	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-55
Polilaurilacrilat	-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -CH <sub>3</sub>	-65

Taula 9 Llargada de cadena lateral [73]

Els mètodes de determinació de la temperatura de transició vitrea són difícils de determinar experimentalment i de predir teòricament, ja que depèn en part de les condicions i del mètode de mesura. A més la Tg depèn molt de l'estructura (reticulació, cadenes laterals) de la conformació (tacticitat). A més es pot veure afectada per productes que formen part de la solució (additius, fillers, impureses). [74]

Per tant els valors trobats bibliogràficament poden diferir d'uns als altres. Està acceptat que la Tg es manté constant en polímers fins a un pes molecular de 25.000, per a pesos majors és pot fer un estudi de correlació. [75]

Per a la realització d'un acabat en pell aquest paràmetre és de gran importància ja que marca el comportament de la resina tant durant la seva aplicació com en el posterior ús.

Polímers amb una Tg alta pot donar lloc a films cristal·lins molt fràgils a temperatures baixes. Per exemple en l'ús de peces de pell (tant de calçat com de confecció) es poden utilitzar a baixes temperatures produint-se ruptures de l'acabat per haver utilitzat polímers amb una Tg alta.

Alguns autors presenten algunes recomanacions a l'hora de caracteritzar una resina:

TIPUS DE LLIGANT	Tg °C
Resina acrílica per empenya de calçat	-15 a + 10 °C
Resina acrílica per napa de confecció	-30 a - 5 °C
Poliuretà no reactiu	-10 a 0 °C
Poliuretà reactiu	-15 a 0 °C
Nitrocel·lulosa plastificada	-10 a + 10 °C

**Taula 10 Tg de diferents tipus de lligant**

El motiu per al què els autors aconsellen una Tg menor en les resines per confecció és degut a que el cuir per calçat, el calor dels peus aconsegueix mantenir una temperatura de 10°C a 20°C superior a l'externa, mentre que en la confecció, el calor del cos no es transmet cap a l'exterior a l'estar aïllat. [76]

En general es recomanen que les resines per a fons tinguin Tg inferiors a 0 °C. [77]

Per acabat per tapisseria domèstica també es necessita una Tg inferior a 0 °C degut a què les recomanacions de l'article existeixen assajos discrecionals de flexió continuada. (Veure especificacions d'articles de tapisseria en Annex B, pàg. 182)

D'igual manera per la tapisseria automoció i degut a les seves especificacions i assajos per sota de 0°C, es necessita acabar amb polímers amb una Tg inferior a 0 °C. [78] De totes maneres la Tg també està, juntament amb altres paràmetres, directament relacionat amb la capacitat de flexió continuada de la pell, tal com ja ho descriuen alguns autors el bon comportament de la flexió continua amb una baixa Tg [79]

En alguns casos el càlcul empíric de la Tg no concorda gaire amb la realitat degut a diferents factors como pot ser l'estructura del polímer (reticulació, cadenes laterals) additius, fillers, impureses.

S'assumeix que la Tg es manté pràcticament invariable amb polímers amb pes molecular inferior a 25000, per a polímers amb pes molecular superior, aquestes diferències es fan més evidents.

40

Els autors han realitzat una comparativa exhaustiva de diferents homopolímers, calculant la Tg tant de forma empírica com de forma analítica. Donant les diferències entre varis càlculs, han trobat també una possible relació entre Tg/M (on M és el pes molecular de la unitat que es repeteix) on les valors de correlació entre el valor empíric i el calculat són de l'ordre de 0.946. [80]

## 12. SÍNTESI D'UNA RESINA ACRÍLICA PER MITJÀ D'UNA POLIMERIZACIÓ PER EMULSIÓ

Com ja s'ha explicat, la polimerització per emulsió es realitza en un sistema heterogeni, on existeixen dues fases, una fase aquosa i una altra immiscible en ella.

La polimerització per mitjà de radicals lliures és un mètode mediambientalment apte per un gran rang de dispersions polimèriques.[81]

En la composició dels polímers existeixen quatre ingredients principals:

- Monòmers
- Aigua
- Emulsionants
- Iniciadors

també poden contindre altres additius com:

- Agents de transferència de cadena
- Agents col·loïdes protectors
- Agents espessants [82]

### 12.1. Monòmers

Els polímers obtinguts en emulsió aquosa corresponen al tipus d'emulsió “d'oli en aigua” per tant, es poden utilitzar tant monòmers solubles en aigua com insolubles.

Els monòmers que s'utilitzaran en l'estudi de polimerització són:

- Butil acrilat (BA)
- Metil metacrilat (MMA)
- Acrilnitril (AN)
- Àcid metacrílic (MAA)
- Aceto acetoxietil metacrilat (AAEMA)
- Acrilamida
- 2-dimetilaminoetil metacrilat (MADAME)
- Glicidil metacrilat



## **12.2. Aigua**

És la fase contínua de la dispersió, on s'allotgen les partícules de polímer. Fa també la funció d'agent dissipador del calor de reacció durant la polimerització. Ha de ser aigua lliure d'electròlits per evitar interferències durant el procés de polimerització.

## **12.3. Emulsionants**

Poden ser tensioactius, agents humectants i poden realitzar diferents funcions al llarg de la reacció.

Inicialment redueixen la tensió superficial entre la fase del monòmer i la fase aigua. S'obté així una dispersió del monòmer en aigua.

Durant la polimerització actuen com a protectors que eviten la coagulació del polímer.

Al final de reacció actuen com agents de suspensió que ajuden a donar estabilitat a la dispersió.[83]

La presència del tensioactiu té influència també en les propietats del film final. Durant la formació del film en l'etapa de coalescència es produeixen difusions en les partícules de polímer. Aquest procés requereix la desaparició del tensioactiu de la superfície de les partícules del polímer. Molts dels tensioactius no són completament compatibles amb la matriu de polímer, i tindrà tendència a migrar cap a la interfase film-aire. Per aquest motiu l'estructura superficial del film no serà igual que l'estructura interna.

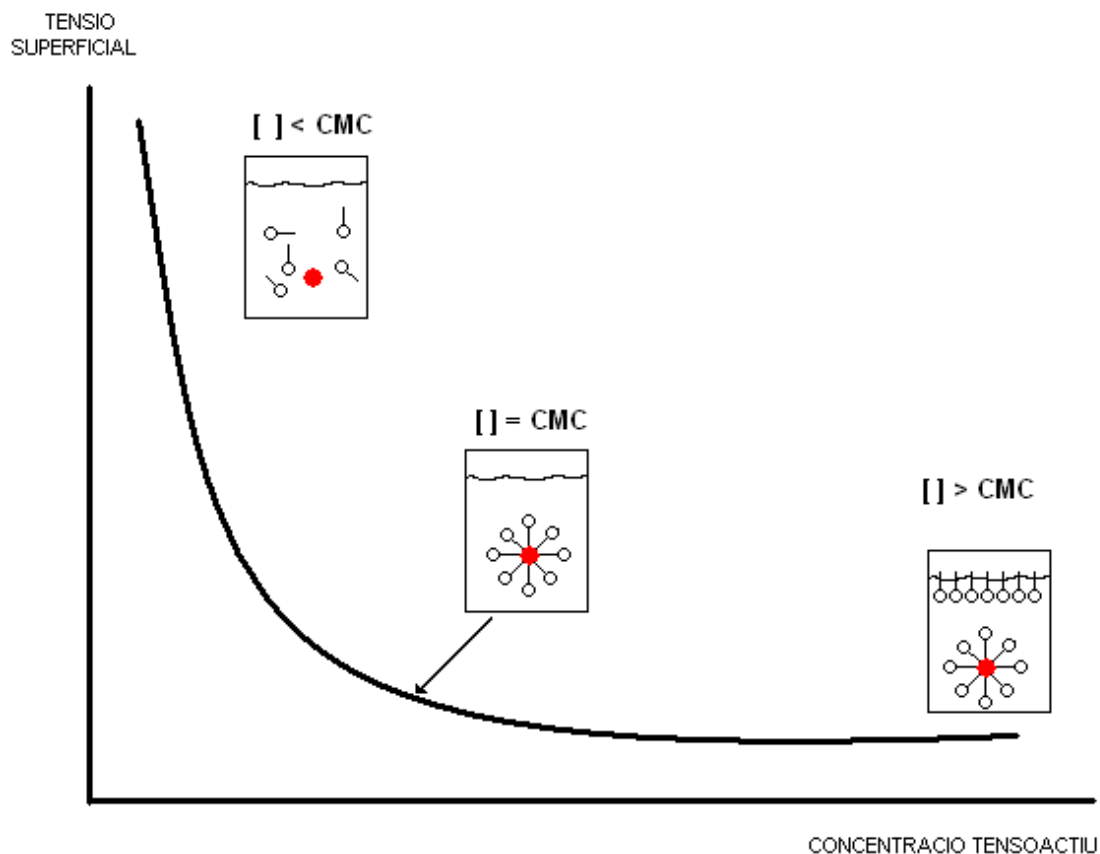
A causa de què els tensioactius no són volàtils, s'observa una reducció de la duresa superficial. En aplicacions de fons aquest efecte pot induir a una dolenta resistència al segellat ("Bad blocking resistance"), brillantor inferior i "Dirt pickup" (Mala recepció).

En alguns casos s'ha observat que el tensioactiu ha estat exudat completament del film.

Per aquest motiu l'autor proposa tensioactius polimeritzables. És a dir, incorporar tensioactius que continguin grups radical actius i que previnguin aquests efectes de migració del tensioactiu. [84]

Si s'incrementa la concentració de tensioactiu, es produeix un canvi sobtat d'algunes de les propietats físiques, com per exemple, la tensió superficial, la viscositat, la conductivitat elèctrica y la pressió osmòtica, la concentració en la qual s'observen aquests canvis s'anomena concentració micel·lar crítica (CMC). Aquesta és una característica pròpia de cada tensioactiu. Per sota d'aquesta concentració el tensioactiu està dissolt en forma de molècules individuals, no és capaç de formar micel·les, en canvi per sobre

d'aquesta concentració, el tensioactiu pot formar micel·les en forma d'agregats moleculars on la part polar o hidrofílica està encarada cap a la zona externa mentre que la part lipofílica està encarada cap a dins. Aquestes micel·les poden tenir un diàmetre de 3.5 nm.[85]



Imatge 15 Tensió superficial vs concentració de tensioactiu

Si es continua augmentant la concentració de tensioactiu, es crea una saturació del mateix.[86]

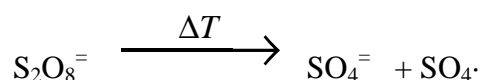
#### 12.4. Inicialadors

Són els productes químics que inicien la seqüència de radicals. No són catalitzadors ja que es consumeixen durant la reacció. Aquest inicialadors són solubles en aigua. Poden tenir caràcter oxidant o reductor.

Segons alguns estudis, les polimeritzacions per emulsió que es porten a terme entre valors de 75-90 °C es poden utilitzar inicialadors activats tèrmicament (via homolítica). En aquest rang de temperatures proporcionen suficient generació de radicals durant la

polimerització quan la concentració de monòmer és relativament alta. Tant mateix el rati de generació de radicals no és suficientment ràpid per reduir la concentració residual de monòmers, als valors requerits per la seva comercialització.[87]. Es a dir, la concentració de monòmer al final de la primera reacció és suficientment gran, de l'ordre del 1% a 2% com per què es superin les concentracions permeses de monomer lliure per raons de seguretat. Per aquest motiu es realitzen post-oxidacions al final de la síntesi per acabar de reaccionar tot el monòmer residual.

La via homolítica s'efectua generalment per la generació de radicals gràcies a la temperatura.[88]



En aquests casos s'utilitzen els iniciadors redox que presenten un rati més gran de generació de radicals.

En els casos en que es vulgui obtenir una estructura polimèrica específica i sigui necessari treballar a baixes temperatures, s'utilitzen els iniciadors redox degut a què els iniciadors tèrmics no generen suficients radicals. En aquests casos el calor de reacció (calor de polimerització) s'utilitza per incrementar la temperatura del reactor encara que una gran part del polímer és generat a baixa temperatura.[89]

### **12.5. Agents de transferència de cadena**

Amb aquests productes es regula el pes molecular del polímer. Són principalment mercaptans.

També han estat anomenats reguladors de pes molecular. Quan s'utilitzen en grans proporcions, es denominen telogens, donat a que produeixen polímers de baix pes molecular.[90].

### **12.6. Solucions tampó.**

Són solucions que permeten estabilitat del pH durant la polimerització

### **12.7. Col·loides protectors**

De naturalesa polivinilica o dextrines, prevenen la coagulació i els aglomerats durant el procés de polimerització.

### **12.8. Electròlits**

La presència o absència d'electròlits pot afectar com ja s'ha dit el tamany de la partícula, també poden baixar la CMC de l'emulsionant.

### **12.9. Inhibidors**

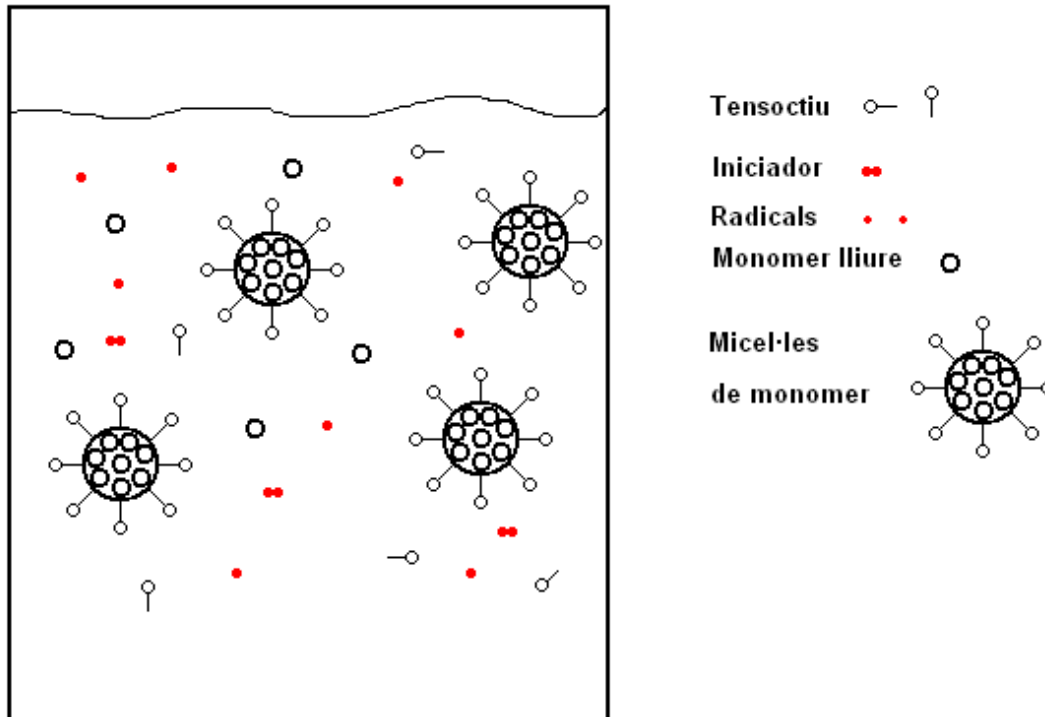
Són productes afegits als monòmers de grau tècnic. S'afegeixen per evitar autopolimeritzacions. Aquets productes simplement produeixen radicals amb una reactivitat molt baixa o simplement no produeixen radicals. El període d'inducció és el que es defineix com el període de temps en el qual no s'observa polimerització i correspon al temps en què l'inhibidor reacciona amb els radicals. Una vegada consumits no alteren la reacció. Un dels inhibidors és l'oxigen.[91]

Per aquest motiu durant les reaccions de polimerització s'utilitza nitrogen com atmosfera protectora dins del reactor.[92], [93]

## 13. ESQUEMA DE LA FORMACIÓ DE POLÍMER

### 13.1. Iniciació

En la primera etapa es troben els monòmers, els iniciadors i els tensioactiu en un mateix bany d'aigua agitat i calefetat.



Imatge 16 Iniciació

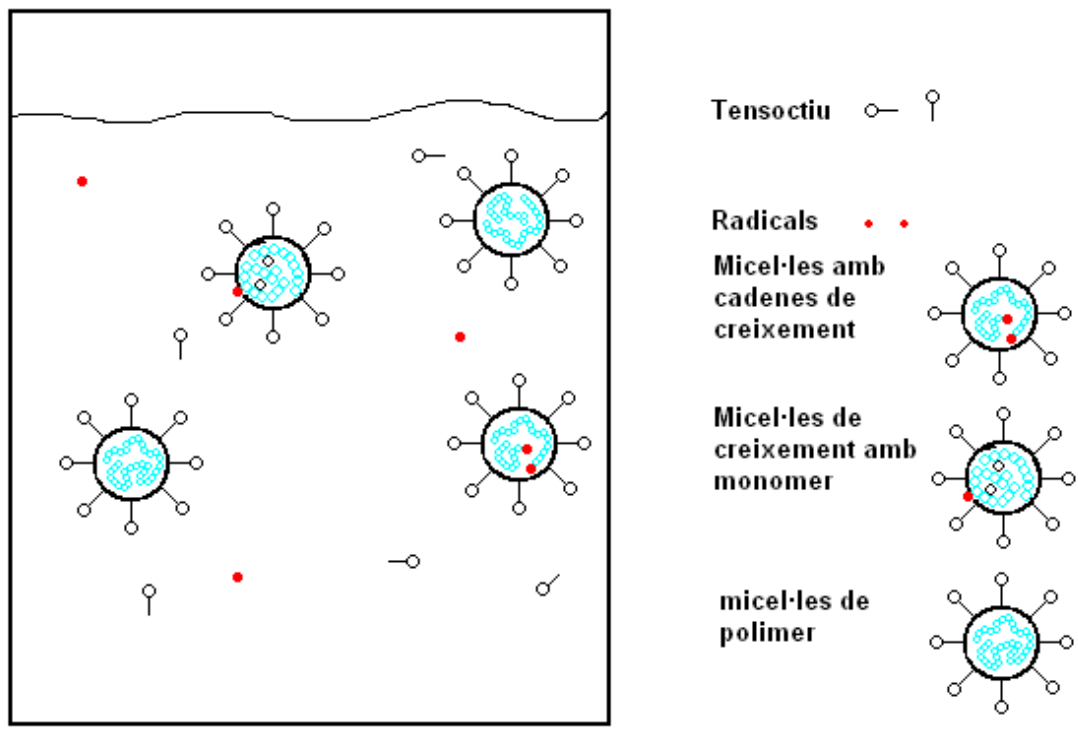
Per mitjà de l'agitació es van formant micel·les de monòmer ajudats pel tensioactiu. Els iniciadors comencen a formar alguns radicals lliures. Encara queda monòmer i tensioactiu sense formar micel·les, també queda iniciador sense formar radicals



### 13.3. Finalització

No queda monòmer lliure. L'excés d'addició de radicals lliures fan que la reacció de monòmer sigui completa.

Pot quedar monòmer absorbit per les partícules de polímer, la reacció es ralentitza, fins que al final no queda monòmer per reaccionar.



Imatge 18 Finalització

## **14. PART EXPERIMENTAL. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE LES RESINES ACRÍLIQUES A PARTIR DELS SEUS GRUPS FUNCIONALS**

La part experimental està estructurada en:

- Síntesi d'una resina de referència per mètode de shots
- Síntesi de diferents resines funcionalitzades per mètode de shots
- Caracterització de la resina
- Caracterització del film obtingut
- Aplicació sobre pell vacuna d'un fons amb cada resina
- Anàlisi sobre la pell

### **14.1. Objectius**

L'objectiu d'aquest capítol és veure les característiques que ofereixen els diferents grups funcionals a les resines acríliques. Tal com s'ha explicat, el treball es centra amb monòmers que per les seves propietats són aptes per l'aplicació en les capes de fons. S'ha vist en la bibliografia que l'addició de petites quantitats de monòmers funcionals són suficients per donar característiques particulars a les resines acríliques. [94].

S'avaluaran diferents característiques tant del film com en l'aplicació sobre pell, per poder veure les diferències degudes al propi monòmer funcional.

### **14.2. Mètode de síntesi per Shots**

El mètode triat per la síntesi de les resines és la polimerització per emulsió.

Dins dels diferents mètodes de polimerització agafem el mètode de shots. El sistema de síntesi de resines per shots es basa en fer reaccionar en un curt espai de temps tot el monòmer. Per aquest motiu s'afegeix en un mateix reactor: aigua, tensoactiu, monòmer, iniciadors. Es produeix una reacció exotèrmica controlada, en què el paper de l'aigua en aquest cas és doble, per una part fa de medi de dispersió dels monòmers (ajudat pel tensoactiu) i per altra banda absorbeix el calor generat.



S'ha triat el metode de shots, per una sèrie de raons:

- És un mètode molt segur i ràpid.
- Com que no hi ha alimentació ni de monòmers ni de iniciadors, no hi ha tants factors que influeixin a l'hora de fer la síntesi.
- Es fixaran els factors de quantitat de tensioactiu.
- Es fixa també la quantitat d'iniciador.
- Durant la síntesi l'agitació serà constant.
- A petita escala és molt fàcil de controlar la temperatura mentre dura la reacció.
- És un mètode que comercialment es fa servir per alguns tipus de resines acríliques molt concretes.

Aquest mètode també té algun inconvenient, el més gran d'ells és que les resines que es sintetitzen tenen un contingut en sòlids al voltant de 25%. Això és degut a què si es fessin relacions de monòmer / aigua més elevades (afegirem més monòmer en el reactor), el calor després per la reacció seria tant gran que podria ser difícil de controlar ja que en alguns casos la reacció es podria aproximar al punt d'ebullició de l'aigua. A més els parells redox es poden veure afectats per temperatures altes.

Aquest mètode també permet calcular a priori el salt tèrmic de la reacció per mitjà del calor de reacció dels monòmers. La capacitat calorífica i el pes molecular. (El càlcul del salt tèrmic de les resines de la serie A es troba en Annex D, pàg. 187)

L'inconvenient de la baixa concentració de sòlids, es tindrà en compte a l'hora d'aplicar la resina sobre pell.

### **14.3. Síntesi de resines**

La part experimental d'aquest treball es basa en la síntesi d'una resina acrílica que s'agafarà de referència. Aquesta resina acrílica no contindrà cap grup funcional reactiu. Estarà composta per un monòmer "tou" butil acrilat i un monòmer més "dur" metil metacrilat, de tal forma que la resina sintetitzada compleixi per si mateixa com a mínim amb els requeriments de tou per l'aplicació en fons en l'acabat de la pell. (Veure càlcul de la Tg teòrica en Annex C, pàg. 185)

Un cop feta aquesta resina, es realitzaran una sèrie de resines afegint monòmers amb grups funcionals concrets.

Els monomers escollits son:

	Nº CAS	Pes mol	Tg	Grup funcional	densitat
Butil acrilat	141-32-2	128.17	-54	- - -	0.89
Metil metacrilat	80-62-6	100.12	105	- - -	0.93
Acronitril	107-13-1	53.06	125	-CN	0.8
Àcid metacrílic	79-41-4	89.09	228	-COOH	1.01
AAEMA	21282-97-3	214.22	18	CO	1.12
Acrilamida	79-06-1	71.08	165	NH <sub>2</sub>	1.12
MADAME	2867-47-2	157.21	19	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.93
Glicidil metacrilat	106-91-2	142.15	46	EPOXI	1.07

Taula 11 Paràmetres físics dels diferents monòmers utilitzats.[95], [96]

Els dos primers monòmers no tenen grup funcional i serviràn per la formació de la primera resina de referència.

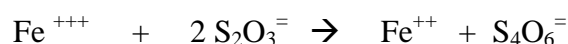
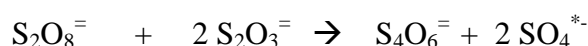
Com a iniciador hem escollit el sistema redox format per:

- Agent oxidant : Persulfat amònic.

- Agent reductor: metabisulfít sòdic.

En el nostre cas farem servir també un agent activador. Aquest agent no participa de manera directe sobre la polimerització però té una gran influència en la formació de radicals lliures. L'agent activador serà el sulfat ferrós.

Les reaccions que es duren a terme són:



La velocitat de formació de radicals és més sensible a la concentració de ions Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> que a la concentració d'agents reductors i oxidants. Això deixa entendre que la velocitat de formació de radicals ve donada per la reducció dels ions fèrrics a ions ferrosos, formant un cicle ferrós-fèrric-ferrós.

Aquest sistema té com avantatge d'efectuar la iniciació sense necessitat de calor, d'aquesta manera, l'escalfament inicial es pot evitar. Així s'aconsegueixen pesos moleculars alts degut a que es comença a temperatura baixa i velocitats de polimerització molt altes.[97]

Els monòmers utilitzats són tots ells de grau tècnic, per evitar auto polimeritzacions porten tots ells una certa quantitat d'inhibidor, de la mateixa manera que l'oxigen de

l'aire actua com a inhibidor. Per aquest motiu s'utilitza una corrent de nitrogen dins del reactor per tal de desplaçar l'oxigen. L'agitació també es realitza de forma tal que no formi turbulències que incorporin altra cop oxigen dins de la solució.

La reacció no comença en el mateix moment de la barreja dels monòmer amb els agents oxidants i reductors, aquest temps de latència és el temps que tarda en exhaurir-se l'inhibidor que porten els propis monòmers.

Posteriorment a la reacció de polimerització i per acabar d'exhaurir tota la quantitat de monòmer es realitzen unes post-reaccions amb parells redox. La quantitat de monòmer lliure dins de la resina ha de ser el més baix possible degut a que els monòmers que componen les resines poden tenir efectes greus per a la salut, a part que molts d'ells fan una olor molt penetrant i característica.

Els agents de post reacció son:

- Terbutilhidroperòxid
- Bruggolite FF6.

#### **14.4. Composició de les resines**

La composició s'ha escollit seguint en part l'experiència en l'aplicació de resines de fons. Amb unes proporcions entre monòmers que s'ajusten a les característiques de les resines de fons. Per tal de comprovar la seva idoneïtat en l'aplicació també s'utilitza una resina comercial adequada per la formació de capes de fons en acabats de la pell.

##### RESINA N° 1

BUTIL ACRILAT	60	(15% SOBRE RESINA TOTAL)
METIL METACRILAT	40	(10% SOBRE RESINA TOTAL)
LAURIL SULFAT SODIC		(1% SOBRE RESINA TOTAL)

##### RESINA N° 2

BUTIL ACRILAT	60	(15% SOBRE RESINA TOTAL)
METIL METACRILAT	15	(3.75% SOBRE RESINA TOTAL)
ACRILNITRIL	25	(6.25% SOBRE RESINA TOTAL)
LAURIL SULFAT SODIC		(1% SOBRE RESINA TOTAL)

RESINA N° 3

BUTIL ACRILAT	60	(15% SOBRE RESINA TOTAL)
METILMETACRILAT	35	(8.75 SOBRE RESINA TOTAL)
ACID METACRILIC	5	(1.25 SOBRE RESINA TOTAL)
LAURIL SULFAT SODIC		(1% SOBRE RESINA TOTAL)

RESINA N° 4

BUTIL ACRILAT	60	(15 SOBRE RESINA TOTAL)
METILMETACRILAT	38	(9.5 SOBRE RESINA TOTAL)
AAEMA	2	(0.5 SOBRE RESINA TOTAL)
LAURIL SULFAT SODIC		(1% SOBRE RESINA TOTAL)

RESINA N° 5

BUTIL ACRILAT	60	(15 SOBRE RESINA TOTAL)
METILMETACRILAT	38	(9.5 SOBRE RESINA TOTAL)
ACRILAMIDA 30%	2	(0.5 SOBRE RESINA TOTAL)
LAURIL SULFAT SODIC		(1% SOBRE RESINA TOTAL)

RESINA N° 6

BUTIL ACRILAT	60	(15 SOBRE RESINA TOTAL)
METILMETACRILAT	36	(9.5 SOBRE RESINA TOTAL)
MADAME	4	(1.0 SOBRE RESINA TOTAL)
LAURIL SULFAT SODIC		(1% SOBRE RESINA TOTAL)

RESINA N° 7

BUTIL ACRILAT	60	(15 SOBRE RESINA TOTAL)
METILMETACRILAT	38	(9.5 SOBRE RESINA TOTAL)
GLICIDIL METACRILAT	2	(0.5 SOBRE RESINA TOTAL)
LAURIL SULFAT SODIC		(1% SOBRE RESINA TOTAL)

Exemple de síntesi de resina acrílica de referència:

	Reactor	%	%m.a	Sòlids		
1	Aigua	64,18	0	0	pH= 5,7-7,0	
2	Lauril sulfat sòdic	1,05	96	1,008	agitar 10min	
3	Butil acrilat	15,00	100	15,00		
4	Metil metacrilat	10,00	100	10,00	t=25°C	
5	Aigua	0,1	0	0		
6	Sulfat ferros	0,0006	100	0,0006		
7	Aigua	2	0	0		
8	Persulfat amònic	0,1	100	0,1		
9	Aigua	2	0	0		
10	Metabisulfit sòdic	0,07	100	0,07	esperar que pugi a 70 °C	25' aprox.
					mantenir 30 min a 70°C	
					refredar a 45°C	
	Post reacció					
11	Aigua	0,3	0	0		
12	Ter-butil hidroperòxid	0,03	70	0,021	Afegir agitar 1 min	
13	Aigua	0,4	0	0		
14	Bruggolite FF&	0,02	100	0,06	Afegir agitar 15 min	
11	Aigua	0,3	0	0		
12	Ter-butil hidroperòxid	0,03	70	0,021	Afegir agitar 1 min	
13	Aigua	0,4	0	0		
14	Bruggolite FF6	0,02	100	0,06	Afegir agitar 15 min	
11	Aigua	0,3	0	0		
12	Ter-butil hidroperòxid	0,02	70	0,021	Afegir agitar 1 min	
13	Aigua	0,4	0	0		
14	Bruggolite FF6	0,02	100	0,06	Afegir i agitar 15 min	
					Refredar a 30 °C	
	Ajust de paràmetres					
15	Aigua	1,45	0	0		
16	Hidròxid amònic 25%	0,7	0	0	corregir pH 7,0-8,0	
				0		
	Aigua	1	0	0		
	Bactericida	0,1	20	0,02	afegir solució bactericida	
		100,00		26,4416		

**Taula 12 Fòrmula de síntesi de resina acrílica per Shots**

En totes les resines el procés operatiu és el mateix, exceptuant la resina 6 que conté una amina substituïda i és molt sensible al pH, en aquest cas es realitza la següent adaptació en el procés.

	Reactor	%	%m.a	Sòlids		
1	Aigua	67,17		-	pH= 5,7-7,0	
2	Lauril sulfat sòdic	1,05	96	1,008		R= 10 min
3	Aigua	0,40	-	-	IMPORTANT	
4	Hidròxid Amònic	0,10	-	-	pH: 9,0-9,5	
5	Butil acrilat	15,00	100	15,00		
6	Metil metacrilat	9,50	100	9,00		
7	Metacrilat de Dimetil Amino Etil (MADAME)	1,00	100	1,00	t=25°C	
8	Aigua	1,50	-	-		
9	Persulfat Amònic	0,15	100	0,15	Esperar que pugi a 70 °C	25min aprox.
					Mantenir 15' a 70 °C	
					Afegir	
	POST REACCIO					
10	Aigua	0,30	-	-		
11	terbutil hidroperòxid	0,03	70	0,021	Mantenir 15 min a 70°C	
					refredar a 55 °C	
					Afegir	
12	Aigua	0,30	-	-		
13	Terbutil hidroperòxid	0,03	70	0,021		
14	Aigua	0,20	-	-		
15	Bruggolitte FF6	0,02	100	0,02		
					refredar a 30 °C	
16	Agua	1,45	-	-	Important	
17	Hidròxid Amònic 25%	0,70	-	-	Corregir pH 9,0-100	
18	Aigua	1,00	-	-		
19	Bactericida	0,10	20	0,02	Afegir bactericida	
		100,00		26,240		

Taula 13 Fòrmula de síntesi de resina nº 6

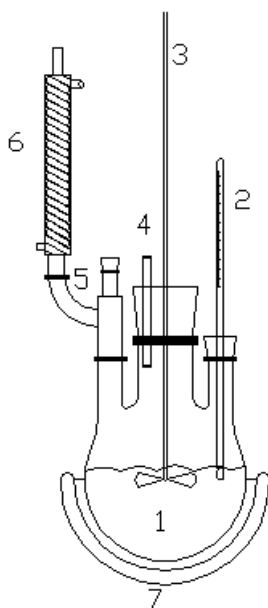
El punt important d'aquesta síntesi és l'ajust previ de pH i també l'ajust final de pH ja que és important per l'estabilitat de la pròpia resina.

La resta de formulacions es troben en l'Annex A, pàg. 167.

### 14.5. **Descripció del muntatge**

Per sintetitzar les resines acríliques s'ha utilitzat el següent material:

- 1- Baló de 1 litre de tres boques.
- 2- Termòmetre mercuri amb zero desplaçat de -10°C a 150°C.
- 3- Agitador mecànic amb control de velocitat.
- 4- Productor de nitrogen.
- 5- Colze de vidre per afegir productes de post-reacció.
- 6- Reflux
- 7- Manta calefactora



Imatge 19 Esquema de muntatge

### 14.6. **Descripció del procés**

Es pesa cadascun dels productes químics per separat. Durant la pesada de monòmers es té en compte de pesar amb extracció d'aire degut a que tenen un olor molt penetrant i a més la seva toxicitat és elevada. Durant la pesada es fa servir com a EPI, guants, ulleres de protecció i mascareta amb filtre de partícules orgàniques.

Es comprova prèviament el pH de l'aigua destil·lada, en aquest cas no és necessari ajustar el pH inicial, seguidament s'afegeix al baló la meitat de l'aigua pesada juntament amb el lauril sulfat sòdic. En aquest moment ja s'engega la producció de nitrogen per tal de desplaçar l'oxigen del baló de reacció.

S'agita fins que es dissolen totes les partícules de tensioactiu en suspensió, queda una solució lleugerament tèrbola però sense impureses.

Sense parar d'agitar s'afegeixen els monòmers i es renta el pot amb l'altra meitat d'aigua. A continuació s'afegeix per aquest ordre la solució de sulfat ferrós, el persulfat amònic, i el metabisulfit sòdic.

Amb agitació continua i desplaçament d'oxigen s'espera a què pugui la temperatura, això pot durar entre 20-30 min. Això és degut tal com s'explicat abans perquè els monòmers utilitzats són de grau tècnic i tenen inhibidor. Fins que no s'ha exhaurit tot l'inhibidor no comença a polimeritzar, per tant no hi ha pujada de temperatura.

Seguidament s'espera a que pugui a la seva temperatura màxima, aproximadament 70 °C, es manté aquesta temperatura amb ajuda de la manta calefactora durant 30 min amb la finalitat d'esgotar el monòmer.

Posteriorment es deixa refredar (o s'ajuda amb aigua freda) fins a 45 °C.

Es comencen les post reaccions. En primer lloc s'afegeix un oxidant (terbutil hidroperòxid) i al cap d'un minut un reductor (Bruggolitte FF6), es deixa reaccionar durant 15 min. Es repeteix aquesta operació un total de tres cops per acabar de reaccionar el monòmer lliure encara existent.

Finalment es deixa refredar a 30 °C i s'ajusten els paràmetres de pH amb ajuda d'una solució d'amoníac. Per ajudar a la conservació de la resina s'afegeix un bactericida al final de tot.

Si es dona el cas, la resina resultant es pot filtrar amb una malla fina de nylon. Per tal d'extreure les partícules en suspensió i que puguin interferir posteriorment en la seva aplicació.



Aspecte de la resina obtinguda



Imatge 20 Films obtinguts

#### **14.7. Caracterització de la resina**

A continuació es comença per caracteritzar la resina.

Es realitzen una sèrie de proves prèvies per tal de comprovar que els càlculs previs s'ajusten als obtinguts.

Es fan les següents medicions:

- pH inicial (al final de la síntesi)
- pH final d'ajust (amb hidròxid amònic 25%)
- viscositat copa Ford nº 4
- residu sec
- densitat

##### **14.7.1. pH inicial i final d'ajust**

Es mesura el pH una vegada s'ha obtingut la resina, aquest pH es el que es parteix a l'hora d'ajustar amb hidròxid amònic.

##### **14.7.2. Viscositat**

Es realitza per mitjà d'una copa Ford nº4. Es un recipient on en la seva base inferior té un forat homologat (en el nostre cas nº4).

S'omple la copa amb la resina tapant el forat. A l'obrir el forat es comença a comptar el temps fins que la copa queda buida. El temps que passa fins que es buida del tot és proporcional a la viscositat de la resina. Si una resina és molt espessa flueix molt lentament a través del forat. L'assaig es realitza per triplicat.

### **14.7.3. Residu sec**

Es pesa entre 1-2 grams de resina sobre una petita plaça d'alumini. Es deixa assecar a  $100^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  durant una hora. Posteriorment i un cop refredada, es torna a pesar. El pes obtingut és el pes sec de la resina. El càlcul obtingut del residu sec ens dóna una idea del grau de conversió de la resina. L'assaig es realitza per triplicat.

### **14.7.4. Densitat**

S'agafa un volum de 25 ml de resina amb una pipeta, i es pesa en balança de precisió. L'assaig es realitza per triplicat.

## **14.8. Caracterització del film**

Amb mostres extretes després d'ajustar els paràmetres. Es deixen assecar aproximadament 10 g de resina a l'aire, (sense calor) degut a que un secatge forçat provoca bombolles, i un film discontinu.

Amb aquest film s'anoten una sèrie de característiques.

- Color del film (propietat organolèptica)
- Duresa al tacte (tenacitat) (propietat organolèptica)
- Elasticitat al tacte (propietat organolèptica)
- Tacking (enganxositat) (propietat organolèptica)
- Elasticitat a la ruptura %
- Tracció N/mm
- Mòdul d'elasticitat 100% N/mm
- Duresa ° Shore
- Absorció d'aigua 1h i 24h
- Solidesa a l'engroguiment.
- Espectre IR per transmissió i reflexió.

### **14.8.1. Color del film**

Es realitza visualment per comparació. A més també es realitza amb un espectrofotòmetre agafant com a color de fons (ja que els films són transparents) un paper blanc. Per comparació es pot agafar com a referència la resina n°1.

#### **14.8.2. Duresa del film (tenacitat) (propietat organolèptica)**

Es doblega varies vegades el film i es veu la seva tenacitat al doblegat. Es realitza per comparació amb les altres resines obtingudes. El film es valorat per diferents persones qualificades i s'agafen els valors ponderats.

#### **14.8.3. Elasticitat al tacte, (propietat organolèptica)**

Es mira si el film és molt o poc elàstic, es compara amb les altres resines obtingudes. El film és valorat per diferents persones qualificades i s'agafen els valors ponderats.

#### **14.8.4. Tacking, (propietat organolèptica)**

Es doblega el film sobre si mateix de forma que es toquin les dues cares, s'observa si al separar el film produeix una adhesió entre les cares. Es realitza per comparació amb les altres resines. El film és valorat per diferents persones qualificades i s'agafen els valors ponderats.

#### **14.8.5. Elasticitat a la ruptura**

Es troquen provetes de tracció, es mesura el gruix del film i se'l sotmet a una tracció fins a la ruptura. L'allargament en que es produeix aquesta ruptura és l'allargament a la ruptura. Es realitza amb una proveta descrita en la norma IUP-6. La velocitat de treball del dinamòmetre és de 100 mm/min.

#### **14.8.6. Resistència a la tracció**

Anàlogament amb el mateix assaig anterior s'obté la tracció a la ruptura, es la força màxima que aguanta el film abans de trencar-se. El resultat s'expressa amb N/mm. Pedraza *et al.* assenyala en els seus estudis que hi ha certa correlació entre els grups funcionals i els valors de tracció i allargament. [98]

#### **14.8.7. Mòdul d'elasticitat**

El mòdul d'elasticitat es un càlcul que surt de la gràfica de força/allargament de l'assaig anterior, es busca la força que realitza el film a un allargament del 100%, és a dir, quan el recorregut entre mordasses igual que la longitud de la probeta inicial, s'apunta la força en aquell punt.

#### **14.8.8. Duresa °Shore**

Per a la mesura de la duresa Shore es necessita un gruix de film de aproximadament 5-6mm de gruix. En el nostre cas al tractar-se d'una resina en base aigua és molt difícil d'aconseguir un film homogeni degut a que a l'assecar una resina forma un film superficial i no deixa escapar l'aigua. Això provoca la formació de bombolles i irregularitats. Per això s'agafa un film assecat a l'aire. Es col·loquen diferents capes de film fins aconseguir el gruix adient per mesurar.

Es col·loca el grup de films obtinguts a l'aparell i s'aplica la força determinada pel pes del mateix aparell. Un petit punxó es clava en el film i al mateix temps mesura en una escala graduada la duresa en °Shore, es deixa estabilitzar la lectura i s'anota, es realitza en diferents zones del film. (El detall de l'aparell utilitzat es troba en Annex J, punt J.1, pàg. 227)

#### **14.8.9. Absorció d'aigua**

Es pesa entre 1-2 grams de film assecat a l'aire i es submergeix amb aigua destil·lada, al cap d'una hora es treu el film, s'asseca amb un paper assecant l'excés d'aigua i es torna a pesar, la diferència de pes és la quantitat d'aigua que absorbeix el film. Es mesura al cap d'una hora i al cap de 24 hores.

#### **14.8.10. Solidesa a l'engroguiment**

Amb un film assecat a l'aire es col·loca en una estufa a  $100\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$  durant 24 hores, després es compara amb el film original. Es pot fer visiblement o a través del espectrofotòmetre. (Veure assaig del color descrit en l'annex, pàg. 241).

#### **14.8.11. Espectre IR per reflexió i transmissió**

Amb el film realitzat es fa un espectre IR per reflexió (reflectància). En ella es col·loca el film assecat en la superfície de vidre a una pressió determinada, i es realitzen 4 escanejats superficials.

Amb l' IR de transmissió es fa un film el més prim possible i es fa passar el raig d'infraroig a través de la mostra. Es busquen els n° d'ona característics de cada grup funcional.

### 14.9. Caracterització en l'aplicació sobre cuir

L'aplicació final de la resina sobre el cuir forma part de l'objectiu del treball. Les resines han de ser aptes per l'aplicació en capes de fons en l'acabat de cuir, en el cas estudiat es realitza per un article de napa per calçat.

Es parteix de pell curtida al crom rebaixada a 1.2-1.3mm de gruix.

Totes les proves es realitzen sobre un cuir sense tintura ja que d'aquesta manera queda més contrastat l'acabat i és més fàcil de veure els defectes de l'acabat en el cuir.

Seguidament es realitza una formulació d'acabat tipus sobre el cuir.

#### Formulació del Fons

50 Pigment negre	20% SÒLIDS
200 RESINA	25% SÒLIDS
50 caseïna	20% SÒLIDS
20 Cera	26% SÒLIDS
680 AIGUA	
2 aplicacions 1.5-2.0g/peu <sup>2</sup> Planxa 110 °C 100 kg 6.6 m 3 aplicacions de 1.5-2.0 g/peu <sup>2</sup>	

**Taula 14 Fòrmula d'aplicació de resina**

#### Formulació del Top Final

500 LACA NITRO	6% SÒLIDS
500 AIGUA	
2 SILICONA TACTE	50 % SÒLIDS
1aplicació 1.2 -1.5 g/peu <sup>2</sup>	

**Taula 15 Fòrmula de top**

Assajos sobre la pell acabada

Es realitzen una sèrie d'assajos sobre la pell acabada per tal de veure comparativament les diferències entre les resines.

- Absorció d'aigua, segons IUF-420 "Colour fastness to water spotting" ISO 15700.
- Frec sec 500 cicles, segons IUF-450 "colour fastness to cycles of to-and-fro rubbing" ISO 11640.
- Frec humit 10 / 20 cicles, segons IUF-450 "colour fastness to cycles of to-and-fro rubbing" ISO 11640.
- Adhesió de l'acabat, segons IUF-470. "Test for adhesion of finish" ISO 11644.

- Flexió continuada sec. Segons IUP-20. “Determination of flex resistance by flexometer method” ISO 5402.
- Flexió continuada humit. Segons IUP-20 “Determination of flex resistance by flexometer method” ISO 5402.
- Resistència a l’abració Taber. Segons IUP-48 “Determination of abrasion resistance. Taber method” ISO 17076:2006.
- Tracció i allargament a la ruptura. Segons IUP-6 “Determination of tensile strength and percentage extension” ISO 3376:2002.
- Permeabilitat vapor d’aigua. Segons IUP-15 “Determination of water vapour permeability” ISO 14268 [99].

#### **14.9.1. Absorció d’aigua segons IUF-420**

Es col·loca amb un comptagotes, una gota d’aigua destil·lada (0.05 ml aprox.) sobre la superfície de la pell. Es mesura el temps en què la gota és absorbida per el cuir. En el cas que no s’hagi absorbit, s’eixuga amb un paper secant. Al cap de 24h es valora el defecte produït en la superfície de la pell. Tenint en compte: inflament, presència de taques, canvis de brillo etc. tal com descriu la norma IUF-420. Es realitzen diferents proves a diferents punts de la pell.

#### **14.9.2. Solidesa al frec sec 500 cicles segons IUF-450**

Es realitza el frec sec seguint la norma IUF-450 ISO11640, amb un pes de 1 kg una distensió de 10%. S’utilitzen feltres normalitzats de llana EMPA art 401. Es valora amb una escala de grisos ISO 105-A03:1993, en comparació amb un feltre sec sense fregar.

#### **14.9.3. Solidesa al frec humit 10 / 20 cicles segons IUF-450**

Anàlogament es realitza el frec humit seguint la norma IUF-450 ISO 11640, amb un pes de 1 kg, distensió de 10%, els feltres de llana han estat prèviament humectats durant 24 hores amb aigua destil·lada. Es valora també amb una escala de grisos ISO 105-A03:1993, en comparació en un feltre humit i assecat sense fregar.

#### **14.9.4. Adhesió de l’acabat segons IUF-470**

Les provetes s’enganxen sobre unes platines de PVC normalitzat EMPA art 729. de 70x20x3 mm i es realitza l’adhesió de l’acabat segons IUF-470 ISO 11644, amb dinamòmetre i una velocitat de carrera de 100 mm/min, es realitza el valor promig de la

força d'arrencament de l'acabat. Es realitzen amb dues provetes perpendiculars entre sí, a cada proveta es realitza dos assajos.

#### **14.9.5. Resistència a la flexió de l'acabat sec/ humit segons IUP-20**

Es col·loca en l'aparell les provetes i es realitza la flexió de l'acabat segon norma IUP-20 ISO-5402:2002. Durant l'assaig es va comprovant les provetes sense treure de les mordasses per determinar els defectes produïts. Al final de l'assaig s'analitzen les provetes posant especial atenció en la zona de flexió.

Per l'assaig en humit les provetes es submergeixen en aigua durant 1 hora i per mitjà d'un paper assecant es treu l'excés d'aigua. Es realitza d'igual manera que la flexió en sec.

#### **14.9.6. Resistència a l'abradió Taber segons IUP-48**

Es tallen les provetes segons la forma del Taber, en primer lloc es desbasta les moles amb un paper d'esmeril S-11 de granulometria 150. es realitzen 10 cicles. Posteriorment es treu la pols generada i es col·loca la mostra. Es realitza l'assaig a 100 cicles amb una mola normalitzada CS-10 i amb un 70% d'absorció de pols. El pes del braç es de 1 kg.

Es valoren els danys produïts en la zona d'abradió. Es segueix la norma ISO 17076:2006.

#### **14.9.7. Tracció i allargament a la ruptura segons IUP-6**

Encara que no és un assaig propi de l'acabat segons alguns autors consultats, tal com s'ha vist en l'estat de l'art, O. A. Mohamed *et al.* [100], hi ha una correlació entre la Tg del film i la tracció. A priori no ens sembla que reporti gaires resultats però es provarà per comprovar-ho.

Es segueix segons la norma IUP-6 ISO 3376:2002. La proveta utilitzada és la de 50 mm entre mordasses, la velocitat és de 100 mm/min. Es realitza la ruptura total i l'allargament a la ruptura.

#### **14.9.8. Permeabilitat vapor d'aigua segons IUP-15**

Es segueix la norma IUP-15 ISO 14268:2002, es col·loca en un pot de vidre amb la tapa de forma que deixa passar l'aire a través de la pell i després d'unes hores determinades de rotació. Es pesa el conjunt de proveta+pot amb dessecant. I s'expressa el resultat en mg/cm<sup>2</sup>h.

**14.10. Caracterització de la resina**

RESINA	pH final de síntesi	pH Ajustat	Residu sec %	DENSITAT g/ml	VISCOSITAT CF 4 (seg)
RES N°1	2.5	8.0	27.1	1.0190	10.84
RES N° 2	3.1	7.4	24.8	1.0155	10.59
RES N° 3	2.7	7.1	27.4	1.0200	10.91
RES N° 4	2.7	7.5	26.4	1.0187	10.73
RES N° 5	2.7	7.4	26.9	1.0190	10.74
RES N° 6	8.6	9.1	26.8	1.0185	9.65
RES N° 7	2.7	7.7	25.5	1.0178	9.83

Taula 16 Paràmetres de les resines obtingudes

**14.11. Caracterització del film****14.11.1. Color del film**

Resina	Color
N° 1	Transparent molt clara quasi no és grogosa
N° 2	No és tant transparent és una mica més grogosa
N° 3	Molt transparent. Incolora
N° 4	Translúcida quasi no és grogosa
N° 5	Translúcida blanquinosa
N° 6	Transparent. incolora
N°7	Lleugerament translúcida, blanquinosa

Taula 17 Color del film

**14.11.2. Color del film respecte de resina n° 1**

Resina	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	
N° 1	--	--	--	Referència
N° 2	0.70	-1.59	4.40	Es més groga i lleugerament verdosa.
N° 3	4.46	-0.25	-1.03	Lleugerament més blavosa.
N°4	1.89	-0.29	-0.61	Molt similar en quant a color
N°5	1.15	-0.16	-0.82	Molt lleugerament mes blavosa
N°6	3.57	-0.82	-0.89	Molt lleugerament més blau/verdosa
N°7	2.39	-0.17	-2.04	Més blavosa

Taula 18 Color respecte la resina n° 1

La relació dels valors obtinguts amb l'espectrofotometre es troben a l'annex pàg. 243.

**14.11.3. Duresa al doblegat manual del film (aspecte organolèptic)**

Resina	Duresa al tacte	Valoració respecte 1
N° 1	Poc dura	0
N° 2	Es més tova que 1	-1
N° 3	Bastant més dura que 1	2
N°4	Una mica més tova que 1	-2
N° 5	Una mica més tova que 1	-2
N° 6	Lleugerament més tova que 1	-1
N°7	Més tova que 1	-1

Taula 19 Duresa al doblegat manual



-3	-2	-1	0	1	2	3
Molt tou	Mes tou	Mica tou	Referència	Mica dur	Més dur	Molt dur

**Taula 20 Escala de valors**

**14.11.4. Elasticitat al tacte (aspecte organolèptic)**

Resina	elasticitat al tacte	Valoració respecte 1
Nº 1	Poc elàstica	0
Nº 2	Molt elàstica	2
Nº 3	Molt poc elàstica	-3
Nº 4	Una mica elàstica	1
Nº 5	Una mica elàstica	1
Nº 6	Una mica elàstica	1
Nº 7	Bastant elàstica	1

**Taula 21 Elasticitat del film**

-3	-2	-1	0	1	2	3
molt poc elàstica	Poc elàstica	Poc elàstica	Referència	Mica Elàstica	Bastant elàstica	Molt elàstica

**Taula 22 Escala de valors**

**14.11.5. Tacking (aspecte organolèptic)**

Resina	Tacking	Valoració respecte 1
Nº 1	Una mica tacking	0
Nº 2	Una mica tacking	0
Nº 3	Gens tacking	-1
Nº 4	Tacking	1
Nº 5	Gens tacking	-1
Nº 6	Gens tacking	-1
Nº 7	Tacking	1

**Taula 23 Tacking**

-2	-1	0	1	2
no tacking	Gens tacking	Referència	Mica tacking	Bastant tacking

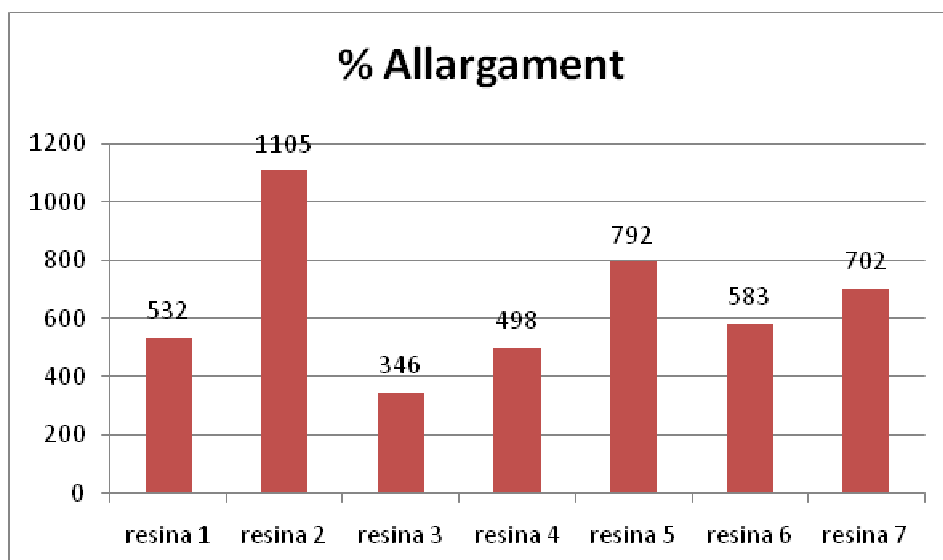
**Taula 24 Escala de valors**

**14.11.6. Elasticitat a la ruptura %**

	% ALLARGAMENT
RESINA 1	532
RESINA 2	1105
RESINA 3	346
RESINA 4	498
RESINA 5	792
RESINA 6	583
RESINA 7	702

**Taula 25 Elasticitat a la ruptura**

Els valors d'allargament es troben en Annex I. punt I.2, pàg 209



Imatge 21 % Allargament a la rotura

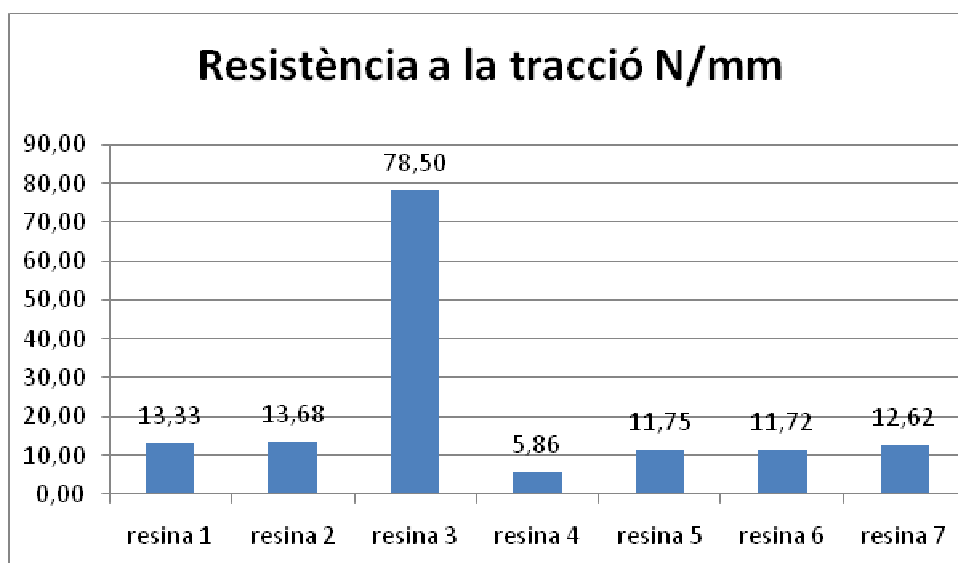
#### 14.11.7. Resistència a la Tracció N/mm

Els resultats obtinguts en la resistència a la tracció dels films de les diferents resines han estat:

	Resistència a la tracció N/mm
RESINA 1	13,33
RESINA 2	13,68
RESINA 3	78,50
RESINA 4	5,86
RESINA 5	11,75
RESINA 6	11,72
RESINA 7	12,62

Taula 26 Resistència a la tracció

Els valors de la resistència a la tracció es troben a l'annex, pàg. 209.

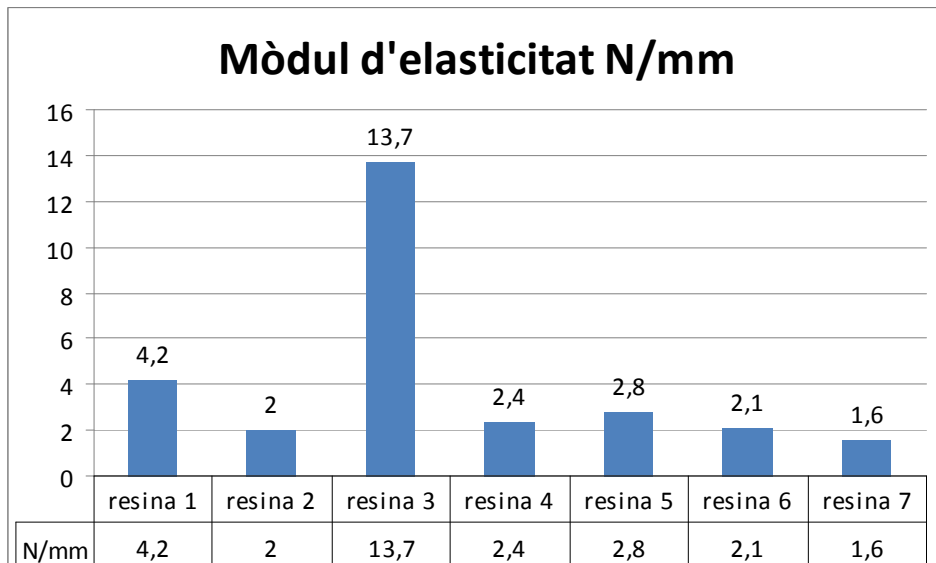


Imatge 22 Resistència a la tracció N/mm.

### 14.11.8. Mòdul d'elasticitat al 100% N/mm

En la següent gràfica es representa el mòdul d'elasticitat 100% expressat N/mm.

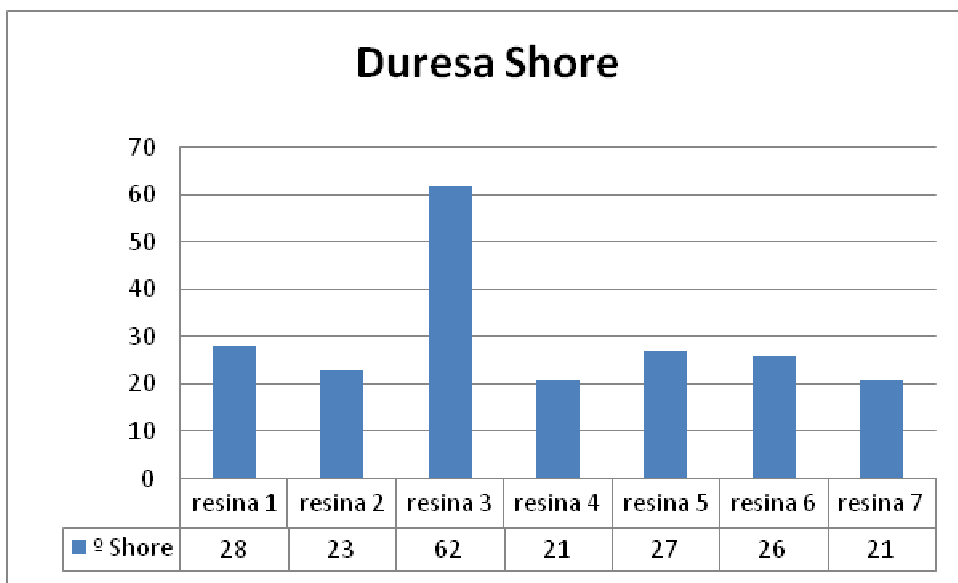
Els valors del mòdul d'elasticitat es troben a l'annex pàg. 209



Imatge 23 Mòdul d'elasticitat 100% (N/mm)

### 14.11.9. Duresa film °Shore

La duresa Shore dels films realitzats es pot veure en la següent gràfica.



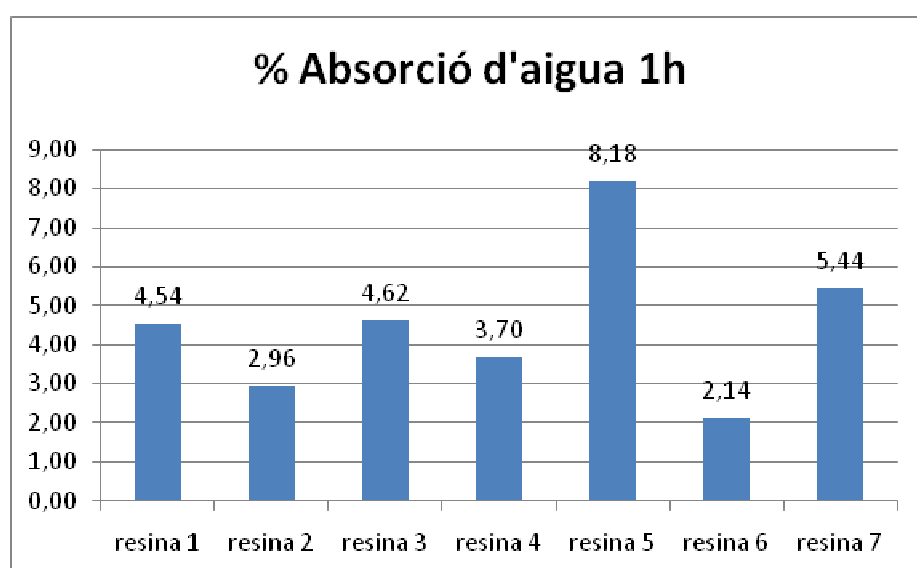
Imatge 24 Duresa Shore de les resines

### 14.11.10. % Absorció d'aigua 1 h ,24h

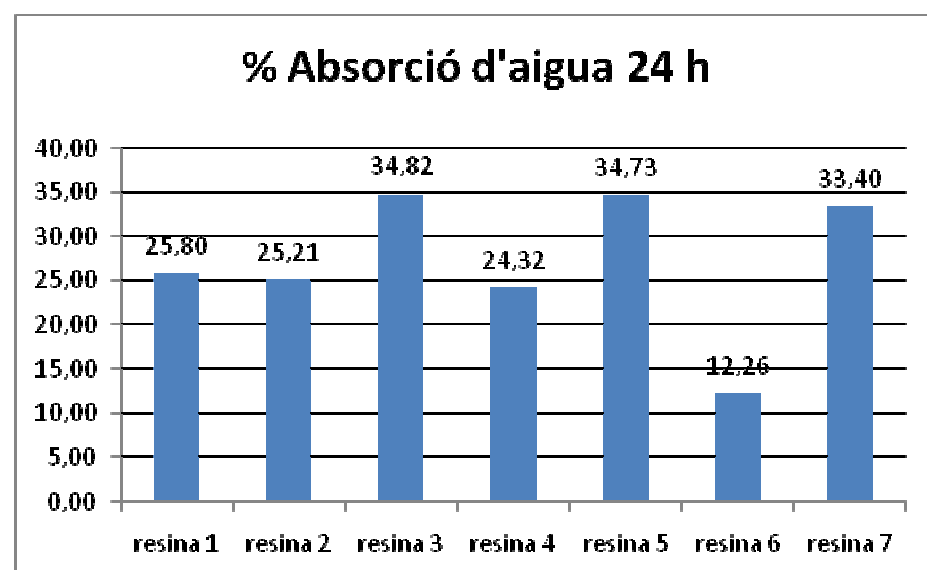
En la següent gràfica es representa el mòdul d'elasticitat 100% expressat N/mm

Resina	% absorció 1h	% absorció 24
Nº 1	4,54	25,80
Nº 2	2,96	25,21
Nº 3	4,62	34,82
Nº 4	3,70	24,32
Nº 5	8,18	34,73
Nº 6	2,14	12,26
Nº 7	5,44	33,40

Taula 27 Absorció d'aigua del film



Imatge 25 Absorció d'aigua a 1 h



Imatge 26 Absorció d'aigua a 24 h

Els valors d'absorció d'aigua es troben a l'annex pàg. 231.

**14.11.11. Solidesa a l'engroguiment 24 h 100 °C ±3 °C**

Resina	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$
Nº 1	-6.91	0.75	13.18
Nº 2	-11.93	3.39	27.14
Nº 3	-5.39	-1.01	11.83
Nº 4	-4.27	-1.35	11.99
Nº 5	-3.02	-0.27	14.19
Nº 6	-3.40	-0.07	15.91
Nº 7	-5.44	-0.82	13.06

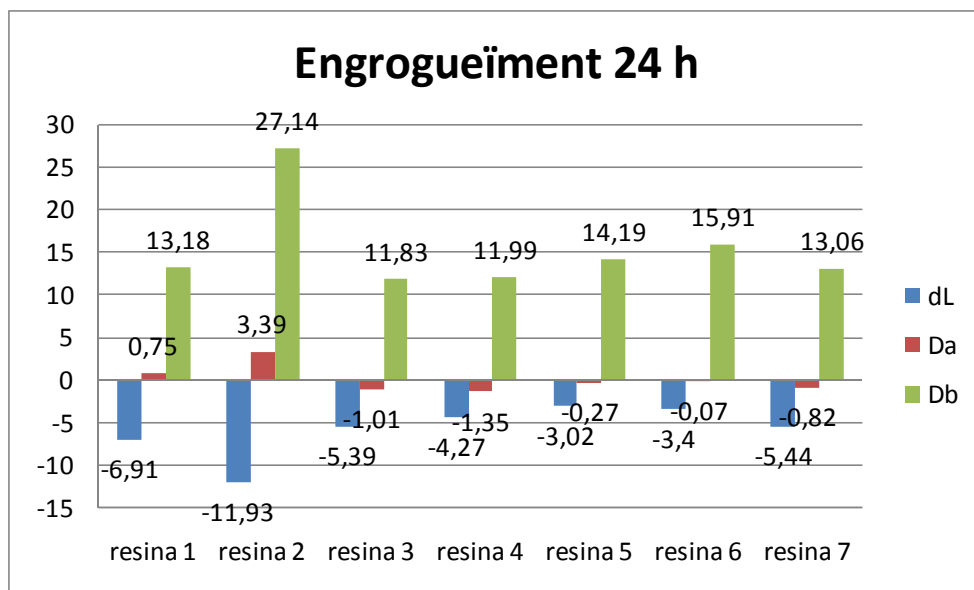
**Taula 28** Coordinades colorimètriques  $\Delta Lab$

Els valors obtinguts en els diferents assajos es troben a l'annex pàg. 243.

En la següent imatge es pot observar la diferència entre les resines abans i després de realitzar l'assaig de solidesa a l'engroguiment



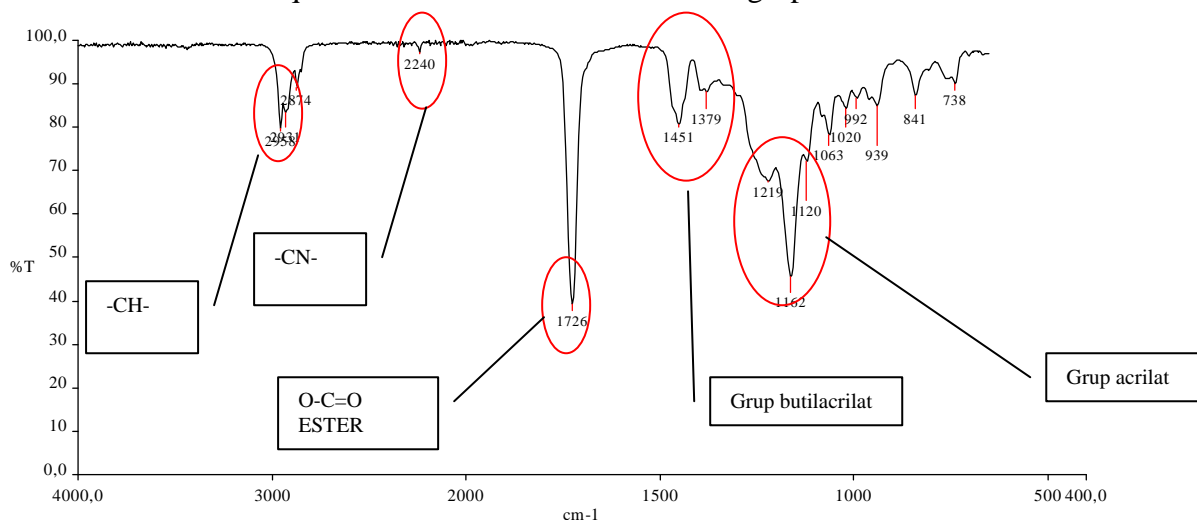
**Imatge 27** Aspecte dels film abans i després d'assaig al calor



Imatge 28 Gràfica dels increments L, a, b

### 14.11.12. Espectre IR

Amb el mateix film de mostra obtinguda segons la imatge nº 10 es realitza un escanejat IR de la superfície de la mostra. Amb aquesta tècnica es tracta de confirmar els grups funcionals dins de la resina. També es tracta de no veure presència de monòmer sense reaccionar en la resina. En el següent IR es pot veure la mostra de la resina nº 2 que conté 25% d'acril nitril. En aquest cas la banda característica del grup CN esta en  $2240\text{cm}^{-1}$

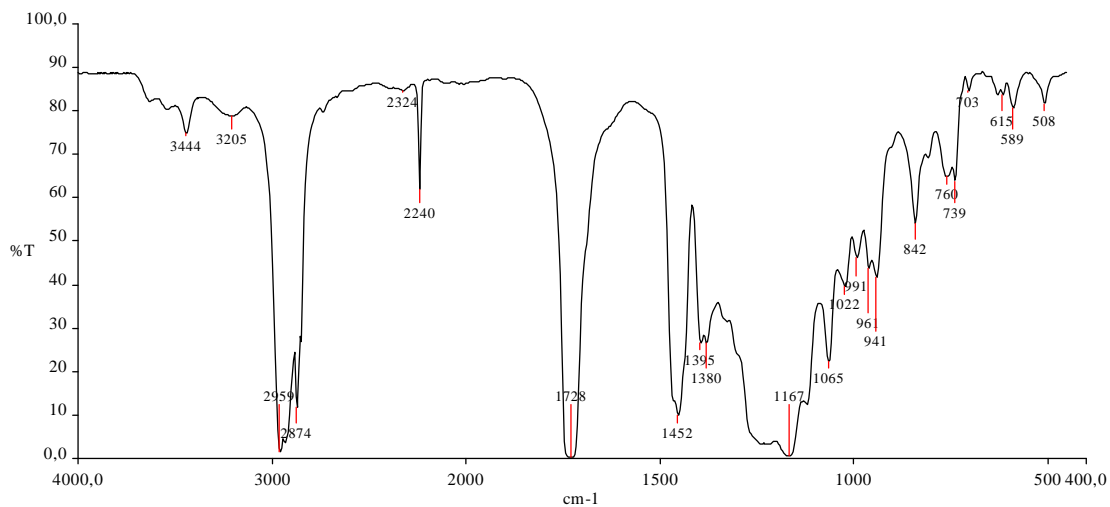


Imatge 29 Interpretació d' IR

Veiem que aquesta banda és molt dèbil, en aquest cas la concentració d'acrilonitril en el film és del 25% sobre pes resina. Per tant, i tal com es pot veure en l'annex pàg. 195, la tècnica de reflexió no és prou sensible per veure les bandes característiques. Les bandes majoritàries sí que es veuen però no és prou sensible com per veure diferències significatives entre els grups funcionals de les diferents resines.

Es prova de realitzar un film molt prim. Llavors es realitza l'espectre infraroig per transmissió, en aquest cas sí que es poden veure els grups funcionals que formen els monòmer minoritaris, però existeix el problema de saturació de bandes en els monòmers que són majoritaris (butil acrilat i metil) per mitja de la transformada de Fourier es pot “maquillar” l'espectre per tal de veure millor aquestes bandes tant petites.

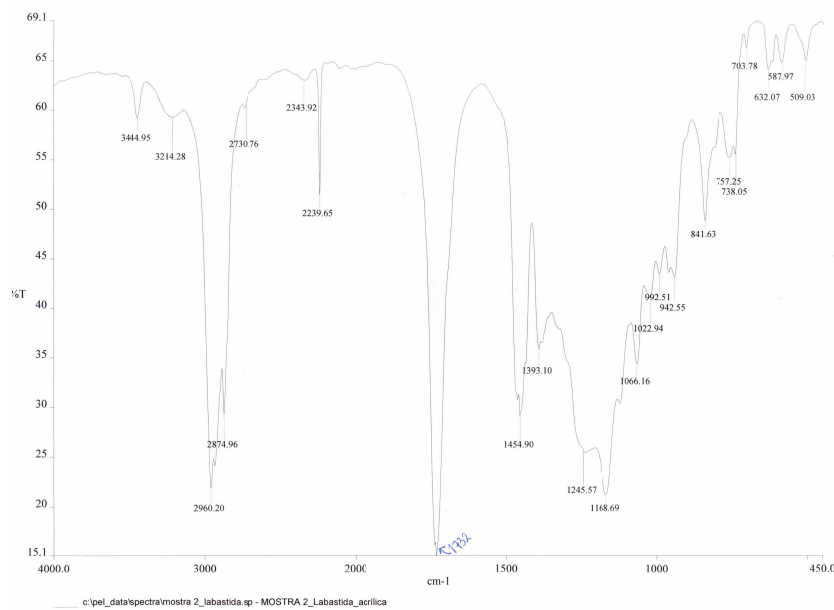
El següent espectre esta realitzat sobre la mateixa resina però amb la tècnica de film prim i per transmissió.



**Imatge 30 Resina amb contingut acrilonitril**

En aquest cas sí que es pot veure la banda característica del grup nitril a  $2240\text{cm}^{-1}$ . Per contra les altres bandes es veuen massa saturades i amb poca resolució de pics característics.

Es torna a fer el mateix film externament.



Imatge 31 Exemple de IR de Resina nº 2 banda  $2239\text{cm}^{-1}$  corresponent a grup nitril

En l'Annex E, pàg. 191 es troben també tots els IR dels monòmers utilitzats. Per tal de veure els seus grups funcionals. En algú cas no és possible de veure el pic del grup funcional ja que la tècnica no és suficientment sensible per detectar en algú cas concentracions de l'ordre del 2%. El recull de espectres d'infrarroig i la seva interpretació es troben a l'Annex F, pàg 195.

## 14.12. Aplicació sobre pell

### 14.12.1. Absorció de la gota d'aigua

RESINA	Temps d'absorció	Aspecte després de 24 h
1	40-50'	Gotes marcades lleuger inflament
2	35-40'	Gotes marcades lleuger inflament
3	55'	Gotes marcades lleuger inflament
4	55'	Gotes marcades lleuger inflament
5	> 60 min	Gotes marcades lleuger inflament
6	> 60 min	Sense defectes
7	> 60 min	Gotes marcades lleuger inflament
Pell crust	Absorció als 27''.	Lleuger enfosquiment sense inflament de fibres.

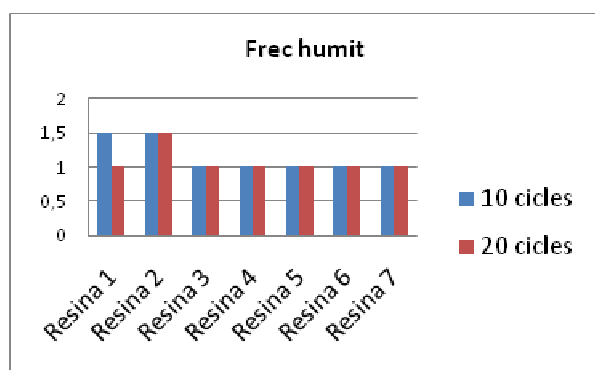
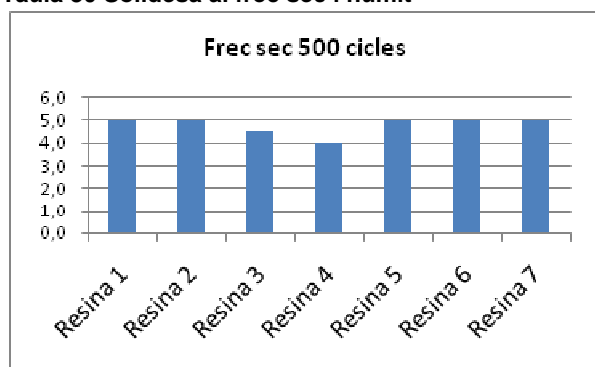
Taula 29 Absorció d'aigua



### 14.12.2. Solidesa de l'acabat al freq IUF-450

RESINA	Frec sec 500 cicles	Frec humit 10 cicles	Frec humit 20 cicles
1	5	1-2	1
2	5	1-2	1-2
3	4-5	1	1
4	4	1	1
5	5	1	1
6	5	1	1
7	5	1	1

Taula 30 Solidesa al freq sec i humit



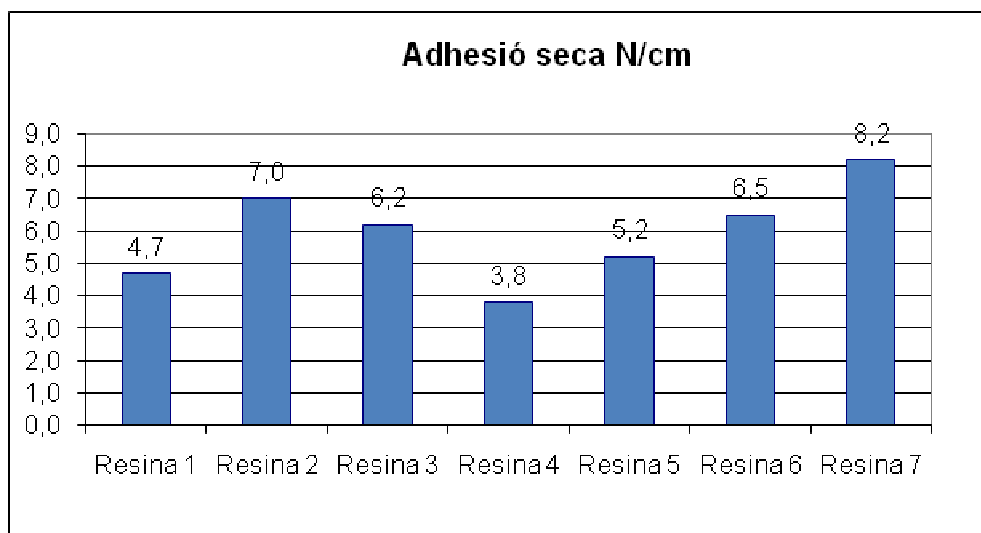
Imatge 32 Representació gràfica del freq sec (500 cicles) i freq humit (10 i 20 cicles)

### 14.12.3. Adhesió de l'acabat IUF 470

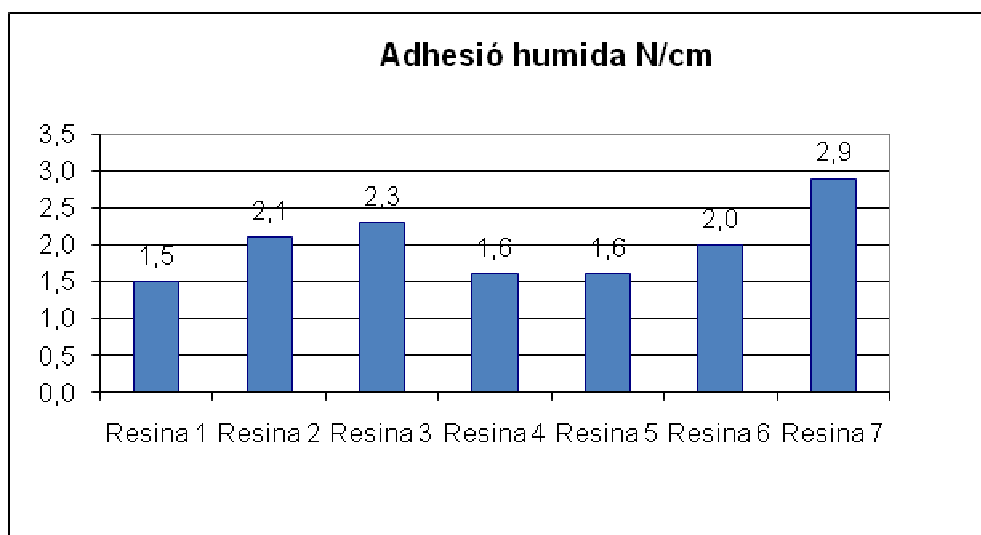
RESINA	Adhesió sec	Adhesió humit
1	4,7	1,5
2	7,0	2,1
3	6,2	2,3
4	3,8	1,6
5	5,2	1,6
6	6,5	2,0
7	8,2	2,9

Taula 31 Adhesió de l'acabat, resultats expressats en N/cm

Algunes de les gràfiques dels assajos de l'adhesió de l'acabat es troben a l'annex pàg. 280.



Imatge 33 Adhesió de l'acabat sec



Imatge 34 Adhesió de l'acabat humit

#### 14.12.4. Flexió continuada sec

Nº RESINA	Observacions
Resina nº 1	Ruptura de l'acabat en 21000 cicles // ruptura de l'acabat en 36000 cicles
Resina nº 2	Petits punts de ruptura apareixen en 25.000 cicles // Petits punts de ruptura apareixen en 51000 cicles
Resina nº 3	Apareixen trencaments a partir de 12000 cicles // apareix un punt de trencament en 20000 cicles
Resina nº 4	Sense defectes significatius en 100.000 cicles
Resina nº 5	Sense defectes significatius en 100.000 cicles
Resina nº 6	Apareix una fissura en 33000 cicles // petits punts de trencament en 100.000 cicles
Resina nº 7	Sense defectes significatius en 100.000 cicles

Taula 32 Flexió continuada en sec

### 14.12.5. Flexió continuada en humit 10000 cicles

Nº RESINA	Observacions	Enganxa? (*)
Resina nº 1	Sense defectes significatius en 10.000 cicles	Si
Resina nº 2	Sense defectes significatius en 10.000 cicles	Si
Resina nº 3	Sense defectes significatius en 10.000 cicles	Si
Resina nº 4	Sense defectes significatius en 10.000 cicles	Si
Resina nº 5	Sense defectes significatius en 10.000 cicles	Si
Resina nº 6	Sense defectes significatius en 10.000 cicles	Si
Resina nº 7	Sense defectes significatius en 10.000 cicles	Si

**Taula 33 Flexió continuada en humit (\*) enganxen les dues cares entre si.**

### 14.12.6. Resistència a l'abradió Taber 100 cicles cs-10 1kg

Nº RESINA	Observacions	Escala comparativa
Resina nº 1	Sense defectes significatius en la zona d'abradió	1
Resina nº 2	Sense defectes significatius en la zona d'abradió	2
Resina nº 3	Lleugera abradió de l'acabat en la zona de contacte	3
Resina nº 4	Lleugera abradió amb destrucció de l'acabat	4
Resina nº 5	Abradió quasi complerta de l'acabat	7
Resina nº 6	Abradió important amb destrucció de l'acabat	6
Resina nº 7	Abradió de l'acabat	5
		1 poca abradió 7 molta abradió

**Taula 34 Observacions dels resultats de la resistència a l'abradió Taber**

### 14.12.7. Tracció i allargament a la ruptura en pell

Els valors obtinguts de tracció i allargament a la ruptura de la pell han estat els següents:

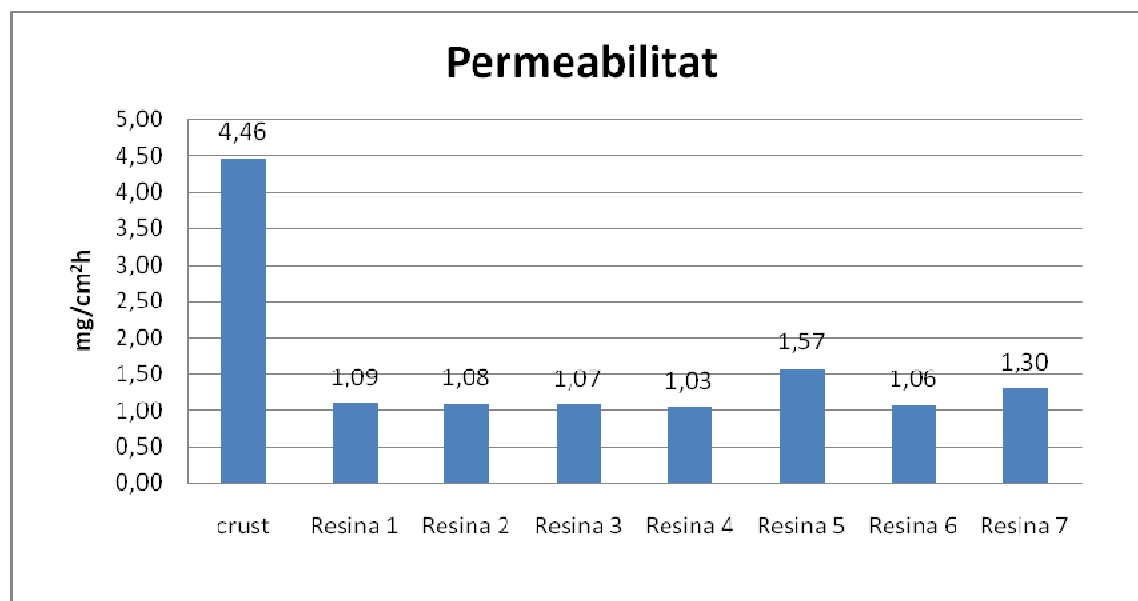
	N PROMITG	N/mm PROMITG	% PROMITG
RESINA 1	172,05	116,18	55,9
RESINA 2	181,90	115,28	61,1
RESINA 3	208,67	180,68	79,9
RESINA 4	259,17	192,57	72,1
RESINA 5	253,92	202,60	62,9
RESINA 6	213,67	156,47	70,9
RESINA 7	166,85	127,29	67,7
CRUST	159,30	101,97	53,9

**Taula 35 Tracció i allargament a la rotura**

Els diferents valors de la resistència a la tracció i allargament de la pell es troben en l'annex pàg. 287.

### 14.12.8. Permeabilitat al vapor d'aigua IUP-15

Els valors de permeabilitat al vapor d'aigua han estat:



Imatge 35 Permeabilitat del vapor d'aigua mg/cm²h.

Els valors es troben en l'annex pàg. 276.

### 14.13. **Conclusions de l'estudi dels grups funcionals**

#### **Resina n° 1 sense grups funcionals**

##### Resultats del film

Resina transparent molt clara, té uns valors de film intermitjos comparat amb les altres resines, en quan a film no destaca per cap característica en especial.

##### Aplicació sobre pell

Una vegada aplicada sobre pell té un temps d'absorció d'aigua baix (el segon més baix produint una mica d'inflament a la pell). En la solidesa al frec sec s'obtenen uns valors bons, en canvi en el frec humit s'obtenen valors practicament iguals que la resta de resines. Destaca per tenir una baixa resistència a la flexió en sec però en canvi una molt bona resistència a la abrasió. També destaca per tenir una bona adhesió de l'acabat.

#### **Resina 2 funcionalitzada amb acrilonitril**

##### Resultats del film

Destaca per ser una resina que de bon principi ja té un color més groc que cap altra. En quan a la resistència de l'engrogiment a l'escalfor és la resina que més s'engrogeix.

Una altra particularitat d'aquesta resina és que és la resina més elàstica tant al tacte com l'allargament a la ruptura, Engrogiment molt elevat, aquest gran allargament provoca que tingui un mòdul d'elasticitat molt baix. Té una absorció d'aigua a les 24 h elevada en film prim.

#### Aplicació sobre pell

Té un temps d'absorció d'aigua un cop acabat més baix que cap altra resina, amb un lleuger inflament del cuir. La resina 2 destaca en l'aplicació sobre pell que te els millors freq humits de la sèrie de resines provades.

La resistència a la flexió seca és millor que la resina de referència però és encara baixa.

Té molt bona resistència a l'abrasió. En l'adhesió de l'acabat és una mica inferior que la resina de referència.

### **Resina 3 funcionalitzada amb àcid metacrílic**

#### Resultats del film

És la resina més dura tant al tacte com en duresa °Shore, la que costa més de doblegar, és la menys elàstica al tacte i la que no te gens de tacking, aquest resultats també es poden observar amb la resistència a la tracció, és la resina que té la resistència a la tracció més elevada, en canvi té el mínim allargament a la ruptura, això implica un mòdul d'elasticitat molt elevat. L'absorció d'aigua a les 24 hores és la que té uns valors més alts tant en film prim com gruixut, degut a en part a què el grup àcid és molt polar i permet la hidròlisi de la resina. Es veu que l'absorció d'aigua és lenta ja que durant la primera hora no és la resina que absorbeix més aigua.

#### Aplicació sobre pell

El temps d'absorció de la gota d'aigua és baix segurament degut al grup funcional polar que conté.

Es l'acabat que té el freq sec dels més baixos, també te un valors molt baixos de freq humit. Lògicament amb la flexió continuada és l'acabat que té una resistència més baixa degut en part a la seva duresa. La resistència a l'abrasió taber és bona sense ser la millor. L'adhesió de l'acabat és inferior a la resina de referència.

### **Resina n° 4 funcionalitzada amb grup carbonil**

#### Resultats del film

És la segona resina més toba de les sintetitzades. La resina que també sembla que tingui més tacking (juntament amb la resina 7), és la resina que té una tracció més baixa en canvi l'allargament està per sobre de la mitja.

#### Aplicació sobre pell

Té una solidesa al frec sec més baixa que cap altre acabat. La flexió continuada és bona i destaca per tenir l'adhesió de l'acabat més baixa que cap altre acabat.

### **Resina 5 funcionalitzada amb grup amida**

#### Resultats del film

És una resina el film de la qual té valors intermitjos, destacar la velocitat d'absorció d'aigua, és la resina amb la qual s'obtenen valors d'absorció d'aigua més elevats a una hora, tant en film prim com gruixut. En canvi en les 24 hores no són els més elevats en cap cas.

#### Aplicació sobre pell

El temps d'absorció de la gota d'aigua supera els 60 minuts, però deixa un lleuger inflament a la pell, la flexió continuada seca és de les més bones superant els 100.000 cicles. És l'acabat que més permeabilitat al vapor d'aigua però cal destacar també que és l'acabat que menys resistència al Taber té. Podria ser en part a que l'acabat presenta una "porositat" més elevada i és més fàcil de destruir abrasivament.

### **Resina 6 grup amino terciari**

#### Resultats sobre film

Té uns valors de film promitjos sense destacar en especial. Potser destacar que l'absorció d'aigua és ràpida durant la primera hora en el film prim.

#### Aplicació sobre pell

En l'absorció de la gota d'aigua és la única resina que aguantant més de 60 minuts no deixa marca sobre la pell. Es pot destacar que la resistència Taber és de les més baixes obtingudes. Tots els altres valors són intermitjos sense destacar res en especial.

## **Resina 7 funcionalitzada amb grup epoxi (glicidil)**

### Resultats amb el film

Es una resina que té un tacte molt tou, de fet ho indica el seu valor més baix de duresa Taber. A la vegada és la resina que té una mica de tacking. L'aparença del film és el menys grogós de totes les resines sintetitzades. Destaca també per la seva velocitat rapida d'absorció d'aigua a una hora en film prim essent a les 24 hores una de les resines que més aigua absorbeix en film prim.

### Aplicació sobre pell

Té una bona resistència a la flexió continuada s'aconsegueixen els 100.000 cicles en sec. Es pot destacar que té una millor adhesió de l'acabat que cap altra resina.

## **Tendències trobades segons el grup funcional**

Segons el grup funcional es pot observar que:

grup nitril, engrogiment molt elevat ja de bon començament també té un engrogiment molt elevat davant del calor. Seguidament els que més engrogiment pateixen són els grups funcionals que contenen nitrogen com l'acrilamida i el MADAME. És un grup funcional que s'haurà de tenir en compte per articles amb bones prestacions de color amb la calor. En canvi el grup nitril te molta elasticitat del film.

Grups àcid i carbonil donen una baixa adhesió de l'acabat i un temps d'absorció de la gota d'aigua baixos. També absorbeixen més aigua al llarg del temps.

El grup glicidil dona millor adhesió. I resines menys grogues. Juntament amb les resines que contenen grups àcids i grups carbonil. La resina amb grup glicidil és la resina més tova provada.

S'ha trobat també una possible tendència en que els grups amida i amina terciària tenen una dolenta abrasió Taber.

No s'ha trobat una relació entre la tracció de la pell acabada respecte la duresa del film, la seva Tg calculada, ni una relació entre l'allargament a la rotura i la Tg, tal com apuntaven O. A. Mohamed *et al.* segurament degut a que les característiques de la pell (gruix, recurtició) prevaleixen per sobre dels valors de duresa, Tg, elasticitat de les resines. [101].

## 15. INFLUÈNCIA DEL TENSOACTIU EN LES CARACTERÍSTIQUES DE LA RESINA ACRÍLICA

La concentració de tensioactiu en l'elaboració de una resina acrílica té importància degut a que té diferents funcions al llarg de la reacció.

En un principi redueixen la tensió entre les fases obtenint una homogeneïtzació del monòmer amb l'aigua. Durant la polimerització actua com a preventiu de la coagulació del polímer i finalment actua com agent de suspensió del polímer conferint estabilitat .

[102]

La concentració de tensioactiu té influència també en les primeres etapes. Estudis assenyalen que la concentració influeix en la superfície de les partícules. Com més tensioactiu més àrea de partícules, d'una manera lineal. [103]

Els autors J.Y. Charneau, *et al.* conclouen que l'adhesió de diferents pel·lícules de polímers venen influenciades per cada tensioactiu. L'energia d'adhesió front de la concentració de tensioactiu passa per un màxim i per un mínim que depenen del tipus de tensioactiu. [104].

També han revelat que l'anàlisi de superfície. El tensioactiu sempre està present en la zona de ruptura en els assajos d'adhesió. Aquesta falla en la ruptura és independent de la velocitat d'arrencament i de la concentració del tensioactiu. .

En l'aplicació de resines acríliques en l'acabat de la pell té importància, ja que certs estudis indiquen que la quantitat i naturalesa del tensioactiu influeix en les solideses del mateix acabat.

Així Jing Hu *et al.* Utilitzen un copolímer alcali-soluble de (BA/AA) en comptes de tensioactiu conclouen que resines sintetitzades amb tensioactius tenen efectes negatius sobre l'aplicació de la resina en un acabat en pell. En aquest estudi les resines sintetitzades que utilitzen (SDS i alquilfenol etoxilat) tenen pitjor solideses a l'absorció d'aigua, permeabilitat del vapor i freqüència humit. [105]

En aquest estudi s'intenta veure la relació que hi ha en la quantitat de tensioactiu present durant la síntesi de la resina en les posteriors característiques del film com en l'aplicació en l'acabat de la pell.

Es sintetitza una resina acrílica sense funcionalitzar canviant només el tensioactiu, mantenint la relació de monòmers.

El tensioactiu utilitzat en la síntesi de la resina acrílica és el lauril sulfat sòdic.



Amb la següent composició:

Resina	Composició monòmer	Sèrie A	Sèrie B	Sèrie C
1	Butilacrilat	60	60	60
	Metil metilacrilat	40	40	40
	Laurilsulfat sòdic	4	2	1

**Taula 36 Composició de les resines sintetitzades**

S'han agafat aquests valors de partida ja que estudis prèvis, aconsellen uns valors de concentració de tensioactiu anionic entre 1-4%. [106].

Alguns estudis han indicat que concentracions baixes de laurilsulfat sòdic en una síntesi binaria BA/MMA indueixen a baixes estabilitats de la resina resultant degut a què el butilacrilat té baixa polaritat i les diferències entre polaritat dels monòmers i l'alta superfície del BA pot crear tensions que es tradueixen en la formació de coàguls en la síntesi. En aquests estudi han utilitzat concentracions 0.82-1.32 % (SDS) sobre pes de monòmer. [107]

El procés de síntesi d'aquestes resines és el mateix que s'ha utilitzat en el capítol anterior. Per tant és un procés aquós i per shots.

### 15.1. Caracterització de la resina

	Resina 1A	Resina 1B	Resina 1C
pH inicial	2.50	2.43	2.43
pH final	8.0	8.5	8.2
Densitat g/ml	1.019	1.020	1.020
% Residu sec	27.09	25.36	25.09 (*)
Viscositat CF4 (S)	10.84	10.85	10.90

**Taula 37 Paràmetres al final de la síntesi**

(\*) el residu sec és una mica inferior per què l'estabilitat de la resina no és tant bona i precipita una mica. També pot ser degut a què porta menys laurilsulfat sòdic.

### 15.2. Caracterització del film

#### 15.2.1. Propietats organolèptiques

Resina 1A	Molt transparent amb una mica de tacking i elàstica
Resina 1B	Molt transparent amb una mica de tacking i elàstica
Resina 1C	Molt transparent amb una mica de tacking i elàstica. Al fer el film la superfície queda rugosa

**Taula 38 Característiques organolèptiques de les resines**

### 15.2.2. Caracterització del film

Es realitza una mesura comparativa al colorímetre de films de cadascuna de les resines. Cal recordar que els films son transparents i una part de la mesura es deguda al mateix suport del film per tant no es poden fer promitjos entre dos films diferents. El que si que s'ha fet és tres mesures per film. S'obtenen les coordenades Cielab en llum dia (D-65). Són coordenades absolutes.

	L	a	b
Resina 1a	82,63	-1,09	7,90
Resina 1b	83,78	-1,18	9,48
Resina 1c	82,37	-1,29	7,78

**Taula 39** Coordenades absolutes cie-Lab comparatives.

Es poden veure els valors a l'annex pàg. 239.

Com es pot observar, les diferències entre les coordenades no són gaire significatives sobretot les coordenades L i a, en canvi la coordenada b és una mica més gran segurament provocada per la concentració de laurilsulfat sòdic.

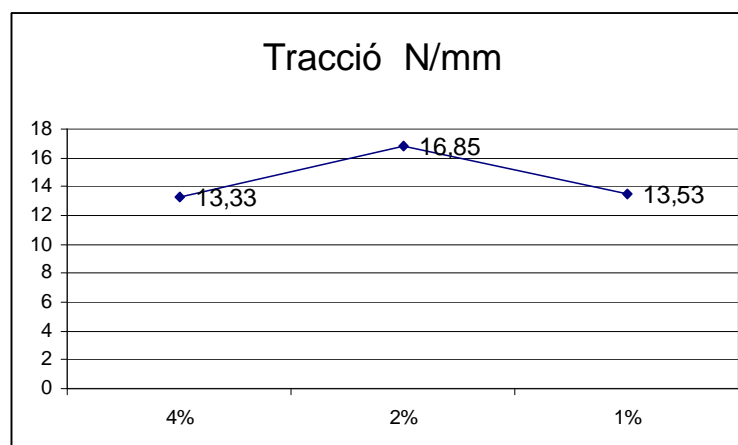
### 15.2.3. Propietats mecàniques. Tracció, allargament i mòdul d'elasticitat

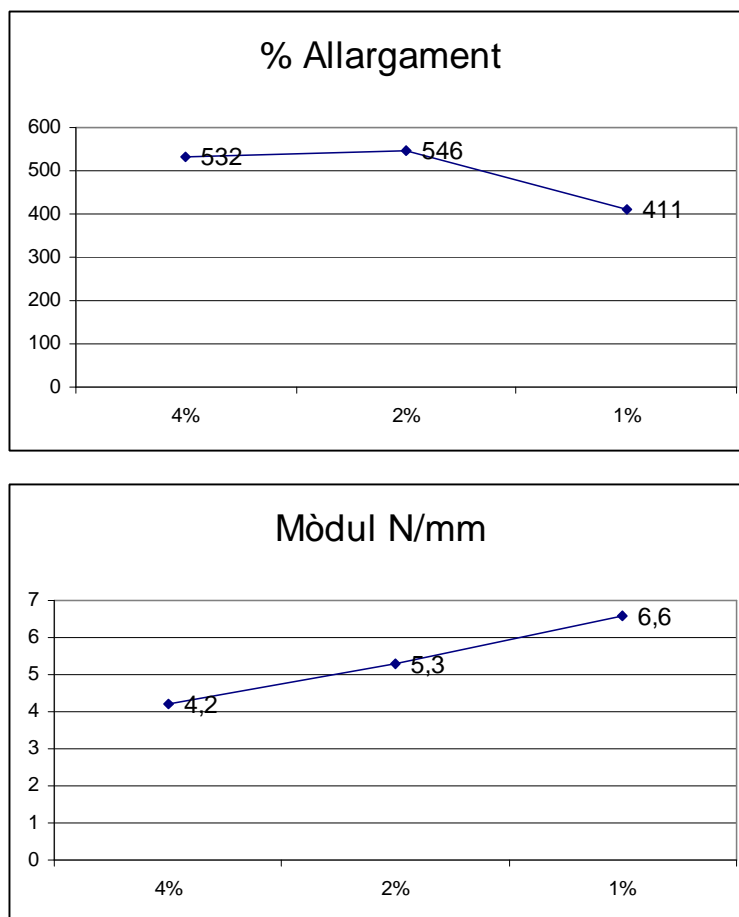
S'ha comparat la tracció, allargament i mòdul d'elasticitat, s'han realitzat films de forma comparativa en quan a quantitat i condicions de secatge.

	Tracció a la ruptura N/mm	% allargament	Mòdul N/mm
Resina 1a	13,33	532	4,2
Resina 1b	16,85	546	5,3
Resina 1c	13,53	411	6,6

**Taula 40** Propietats mecàniques dels films

Es poden veure els valors parcials a l'annex pàg. 209-210.





**Imatge 36 Representació de la tracció, allargament i mòdul d'elasticitat**

Encara que en la resistència a la ruptura i l'allargament no es vegi una tendència clara, sí que es veu que hi ha un augment del mòdul d'elasticitat al disminuir el tensoactiu. Es podria pensar que el tensoactiu actua com a plastificant de la resina per tant a més tensoactiu és més fàcil deformar el film.

#### **15.2.4. Duresa Shore**

Els valors de duresa Shore obtinguts en els diferents films ha estat:

Resina 1A 4%	28.1
Resina 1B 2%	35.4
Resina 1C 1%	36

**Taula 41 Valors de duresa Shore obtinguts**

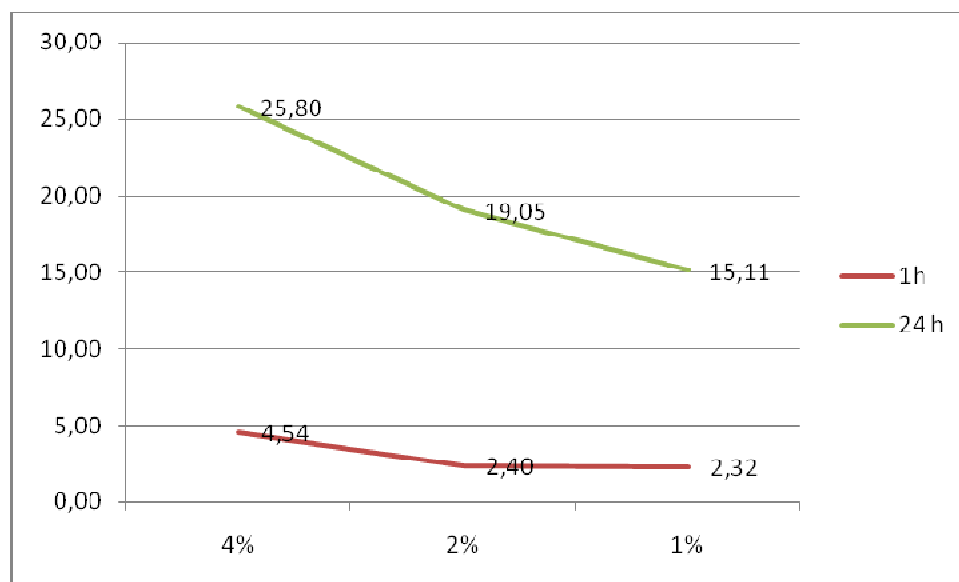
Es pot veure que l'augmentar el tensoactiu també disminueix lleugerament la duresa del film, el que corrobora que el film està més plastificat. Es poden veure els valors obtinguts a l'annex pàg. 227-229.

### 15.2.5. Absorció d'aigua 1h i 24 h

S'ha realitzat l'absorció d'aigua a 1 i 24 hores, els valors que s'han obtingut han estat:

	1h	24h
Resina 1A 4%	4.54	25.80
Resina 1B 2%	2.40	19.05
Resina 1C 1%	2.32	15.11

Taula 42 Percentatge d'absorció d'aigua del film



Imatge 37 Absorció d'aigua a 1 hora i 24 hores segons la concentració de tensoactiu

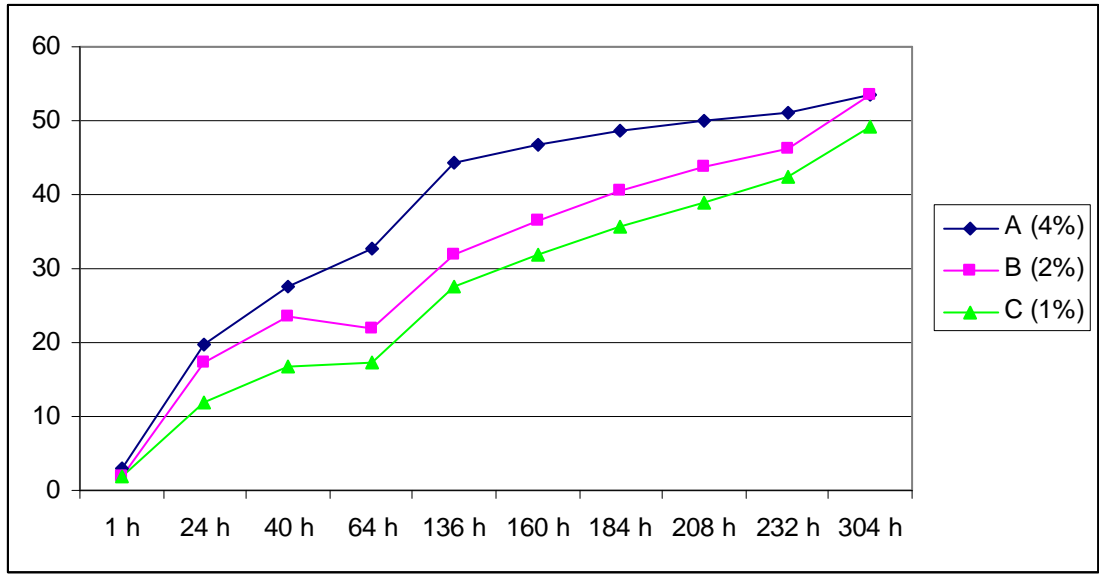
Es pot observar que la quantitat de tensoactiu té influència directa amb l'absorció d'aigua del film. Com més contingut de tensoactiu tingui la resina més absorció d'aigua tindrà en un temps determinat.

Aquestes dades ens fan pensar que l'absorció a 1 hora i 24 hores és un valor de velocitat d'absorció, és a dir, l'aigua es capaç de penetrar més ràpidament dins de la resina però no s'ha arribat a la capacitat màxima d'absorció per part de la resina. Per aquest motiu es realitza un nou estudi en el temps, per veure si finalment les absorcions són diferents o la capacitat d'absorció de la resina és la mateixa. Es poden veure els valors obtinguts a l'annex pàg. 231-232.

Es continua l'assaig d'absorció d'aigua per veure la corba d'absorció.

	1 h	24 h	40 h	64 h	136 h	160 h	184 h	208 h	232 h	304 h
A (4%)	2,84	19,66	27,70	32,78	44,30	46,85	48,70	50,03	51,10	53,57
B (2%)	1,84	17,28	23,42	21,78	31,92	36,36	40,67	43,65	46,17	53,55
C (1%)	1,83	11,88	16,75	17,42	27,66	31,94	35,76	38,85	42,31	49,06

Taula 43 Absorció d'aigua al llarg del temps

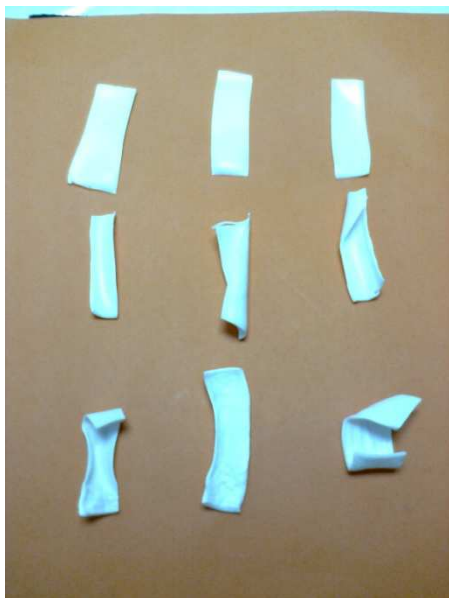


**Imatge 38** Evolució de l'absorció d'aigua en el temps de segons concentració de tensoactiu

Es pot observar finalment com al llarg del temps la tendència d'absorció d'aigua de la resina és molt similar. El que fa el tensoactiu és facilitar la seva penetració, però la capacitat d'absorció d'aigua és pràcticament la mateixa.

En la següent fotografia es pot observar els films després de 304 h en aigua.

Es pot observar que els films fets amb un 4% lauril sulfat sodic tenen menys tensions que els fets amb un 1%, es veuen mes plans i llisos.



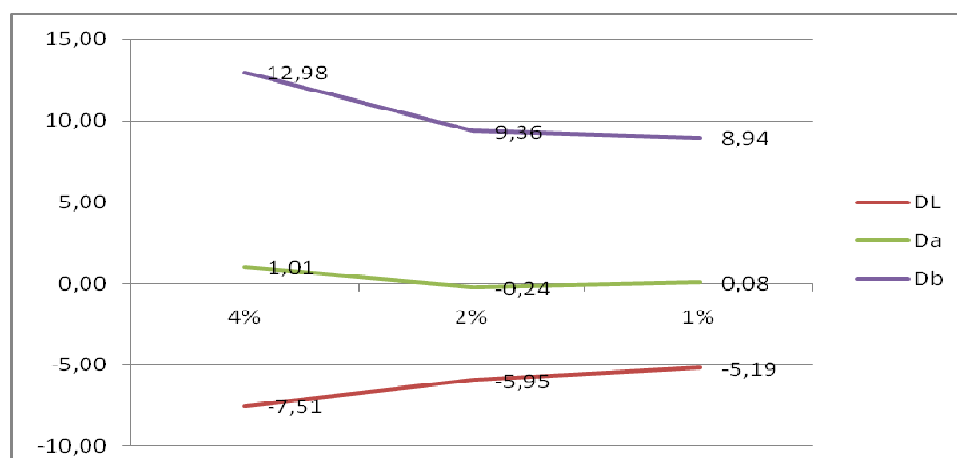
**Imatge 39** Per files: resina 1a, 1b i 1c respectivament

### 15.2.6. Engroguiment

Engroguiment del color 24 h 100 °C

Resina	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$
1a	-6,91	-0,74	13,19			
1a	-8,1	2,76	12,77	-7,51	1,01	12,98
1b	-5,08	-1,06	12,56			
1b	-6,82	0,59	6,15	-5,95	-0,24	9,36
1c	-4,53	0,82	7,79			
1c	-5,86	-0,67	10,09	-5,20	0,08	8,94

Taula 44 Variació del color després de 24 h a 100 °C



Imatge 40 Coordinades L, a, b de les resines estudiades

Es pot veure una lleugera tendència a l'engroguiment degut al tensoactiu. Els valors es troben a l'annex pàg. 239.

## 15.3. Assajos amb la pell

### 15.3.1. Resistència a la gota d'aigua

Els resultats obtinguts en la resistència a la gota d'aigua han estat:

	1 hora	24 hores
RESINA 1A	Absorció d'aigua <40' -50'. Inflament i taques amb pèrdua de brillor	Inflament i taques molt marcades en la zona de contacte. Amb lleugera pèrdua de brillantor
RESINA 1B	Marques i inflament molt marcat en la zona de contacte	Marques i inflament molt marcat en la zona de contacte
RESINA 1C	Absorció d'aigua <40'. Inflament i taques molt marcades en la zona de contacte	Inflament i taques molt marcades en la zona de contacte

Taula 45 Assaig de la gota d'aigua

### 15.3.2. Solidesa als frecs

Els resultats de la solidesa al frec sec i humit dels diferents acabats han estat:

	FREC SEC 500	FREC HUMIT 10	FREC HUMIT 20
RESINA 1A 4%	5	1-2	1
RESINA 1B 2%	5	2	1-2
RESINA 1C 1%	4-5	2	1-2

**Taula 46 Resultats del frecs sec i humit respectivament**

### 15.3.3. Adhesió de l'acabat

L'adhesió de l'acabat dels diferents acabats han estat

	SEC N/cm	HUMIT N/cm
RESINA 1A 4%	4.7	1.5
RESINA 1B 2%	4.3	2.0
RESINA 1C 1%	4.5	3.6

**Taula 47 Resultats de l'adhesió de l'acabat sec i humit**

### 15.3.4. Resistència a la flexió continuada

Els resultats de la resistència a la flexió continuada en sec i humit han estat:

	SECA 100.000	HUMIT 5.000	HUMIT 10.000
RESINA 1A	21.000/36.000 Acabat trencat	Sense defectes	Sense defectes
RESINA 1B	Ruptures en la zona de flexió	Sense defectes	Fissures molt petites en una proveta
RESINA 1C	50.000 acabat trencat	Sense defectes	Sense defectes

**Taula 48 Resistència a la flexió continuada en sec i humit**

### 15.3.5. Resistència a l'abrasió Taber

Els resultats de l'assaig de la resistència a l'abrasió Taber han estat:

RESINA 1A 4%	Sense defectes significatius en la zona d'abrasió
RESINA 1B 2%	Defectes importants en la zona d'abrasió. Acabat molt deteriorat
RESINA 1C 1%	Defectes molt importants en la zona d'abrasió. Acabat pràcticament arrancat

**Taula 49 Resistència a l'abrasió Taber**

### 15.3.6. Permeabilitat al vapor d'aigua

Els valors de permeabilitat al vapor d'aigua dels diferents acabats han estat:

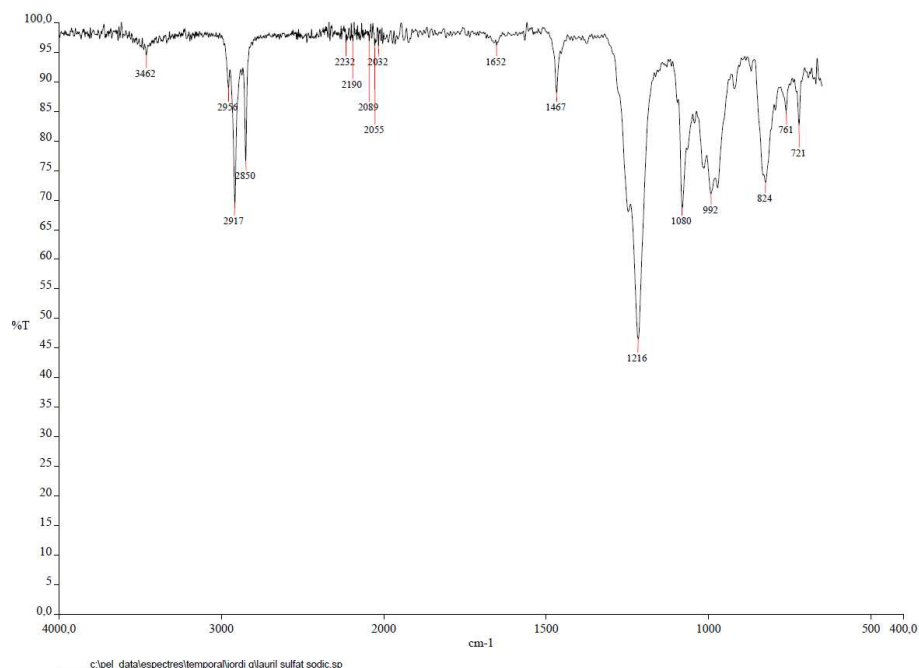
	mg/cm <sup>2</sup> h
RESINA 1A 4%	1.09
RESINA 1B 2%	2.11
RESINA 1C 1%	1.75

**Taula 50 Valors de permeabilitat al vapor d'aigua obtinguts**

Els valors obtinguts es troben en l'annex pàg. 276.

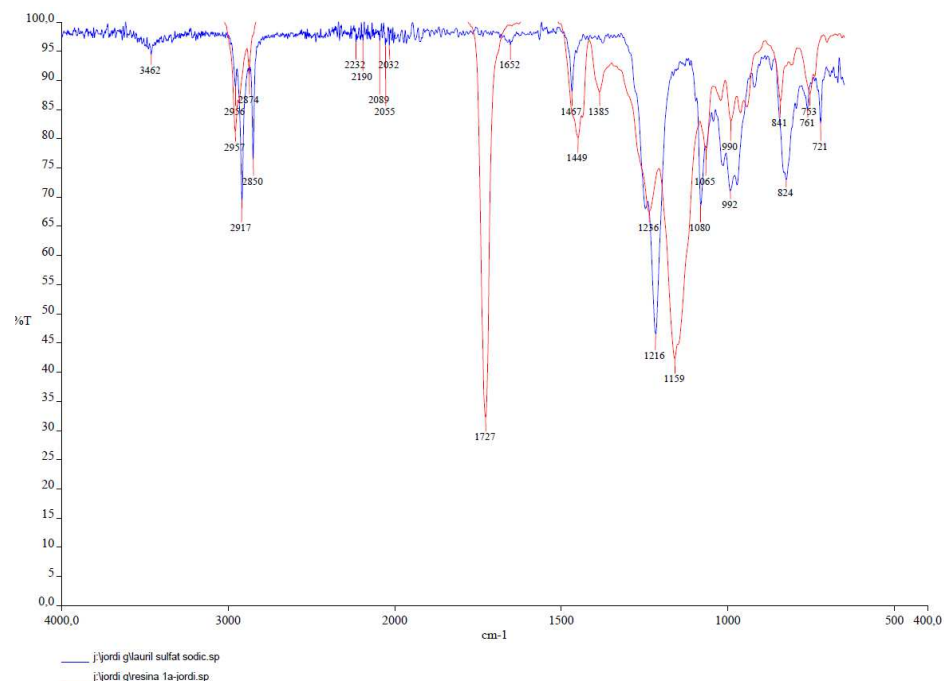
### 15.3.7. Espectre infraroig

Es realitza l'espectre infraroig FTIR-ATR del lauril sulfat sodic empleat com tensoactiu en les resines.



Imatge 41 Espectre infraroig del lauril sulfat sòdic empleat en la síntesi de les resines

Es comparen les bandes comunes amb les resines.



Imatge 42 Comparació d'espectres infrarojos entre lauril sulfat sòdic i resina 1a.

Es pot observar que, mentre hi ha algunes bandes característiques del laurilsulfat sodic ( $1216\text{ cm}^{-1}$ ), aquestes queden absorbides per bandes molt majors en les resines. A més el lauril sulfat sodic és molt minoritari en el film (màxim 4%) per tant la concentració és



baixa. Hi ha en la regió de  $992\text{ cm}^{-1}$  dues bandes característiques que apareixen també a la resina.

S'ha intentat veure una correlació entre la concentració de laurilsulfat sodic i la transmitància observada, però no s'ha pogut treure cap conclusió. Per tant, encara que som capaços d'identificar el tensoactiu dins del film de la resina, no és possible amb la tècnica d'infrarroig determinar de forma semi-quantitativa la concentració de laurilsulfat sodic. Es poden veure els IR a Annex G, pàg. 202.

#### **15.4. Conclusions de l'estudi sobre la concentració de tensoactiu**

En primer lloc es corroboren estudis previs en l'estabilitat de la formació de la resina. La sèrie C (1% laurilsulfat sòdic) és menys estable a l'hora de fer la síntesi, comencen a aparèixer petits precipitats en els agitadors del reactor.

Encara que l'estabilitat al llarg del temps és bona en aquesta barreja de monòmers, podria ser un problema a l'hora de formular altres resines amb altres monòmers menys estables o menys solubles en aigua.

Les característiques organolèptiques del film són molt similars encara que la formació del film en la sèrie C, apareixen rugositats a la superfície, segurament degudes a l'aparició de tensions superficials a l'hora de fer el film.

Durant l'assaig de l'absorció d'aigua queda constatat que l'absorció a les primeres hores és més gran en la resina amb més tensoactiu. Encara que l'absorció d'aigua en el temps sembla que tinguin tendència a igualar-se.

La duresa del film és lleugerament més alta amb menors quantitats de tensoactiu. Creiem que podria ser degut a què el tensoactiu actués com a "plastificant" del film.

Amb la resistència a la ruptura, no es veu una tendència clara amb la força de ruptura total. En canvi el mòdul d'elasticitat és més alt com menys tensoactiu. Autors com V.D. Gerber *et al.* indiquen que la presència de plastificant fa baixar el modul d'elasticitat del film. Es podria dir que en el nostre cas probablement el tensoactiu actua com a plastificant, això corroboraria aquests resultats, encara que els resultats trobats per V.D. Gerber *et al.* són més evidents a moduls d'elasticitat baixos (<100%) [108].

Referent als assajos realitzats sobre pell podem concloure que en les solideses al frec sec no hi ha pràcticament cap influència com ja indicaven altres autors com Jing Hu *et al.* en el frec humit hi ha una lleugera millora en la resina que conté menys tensoactiu. Degut a que el tensoactiu actua com a remullant de la superfície de l'acabat i fa baixar les solideses al frec humit. [105].

També s'ha pogut constatar que en l'adhesió de l'acabat sec no hi ha pràcticament una tendència clara en cap sentit, en canvi en l'adhesió en humit es pot veure com que l'acabat fet amb la resina amb menys tensioactiu té millor adhesió que les altres. En part creiem que és degut, igual que en el frec humit, a què el laurilsulfat sòdic actua com a humectant i facilita l'arrencament de l'acabat.

Amb la resistència a l'abració Taber per contra els defectes trobats en la resina amb més baix contingut de laurilsulfat sòdic, és la que té pitjor resistència al desgast. Es podria pensar que el motiu seria que l'acabat pot ser menys plàstic, més dur i es deixa arrencar millor. Encara que no es pot treure una conclusió clara sobre aquest aspecte.

En l'absorció d'aigua i en la flexió es pot observar que tots tres acabats no deixen veure una tendència clara.

En la permeabilitat al vapor d'aigua no s'ha pogut constatar els estudis de Jing Hu *et al.* on s'esperava que els acabats amb més laurilsulfat sòdic, tinguessin pitjor permeabilitat. En el nostre cas no ha estat així.

Com que s'ha vist que la quantitat de laurilsulfat sòdic té influència en algunes característiques de la resina, es decideix continuar la síntesi de les resines acríliques amb una concentració de laurilsulfat sòdic del 2%. Ja que com s'ha vist la concentració del 1% dóna algun problema d'estabilitat en l'emulsió en el moment de la síntesi.

## 16. INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ DE MONÒMER FUNCIONAL EN LA RESINA ACRÍLICA

En aquest capítol s'intenta veure la influència de la quantitat de monòmer funcional dins de la resina acrílica.

Es fan variacions de les resines fins el moment sintetitzades i es realitzen assajos comparatius entre les dues sèries de resines. La composició de les resines serà la següent.

Resina	Composicio	Serie A 4% lauril	Serie B 2% lauril
1	Butil acrilat Metil metacrilat	60 40	60 40
2	Butil acrilat Metil metacrilat Acrilnitril	60 15 25	60 25 15
3	Butil acrilat Metilmetacrilat Acid metacrilic	60 35 5	60 38 2
4	Butil acrilat Metilmetacrilat AAEMA	60 38 2	60 35 5
5	Butil acrilat Metilmetacrilat Acrilamida	60 38 2	60 35 5
6	Butil acrilat Metilmetacrilat MADAME	60 36 4	60 34 6
7	Butil acrilat Metilmetacrilat Glicidil metacrilat	60 38 2	60 35 5

**Taula 51** Composició de resines segons serie A i serie B

### 16.1. Caracterització de la resina

RESINA	pH inicial	pH final	Residu sec	Densitat	Viscositat
1b	2.4	8.5	25.36	1.020	10.85
2b	2.8	8.3	25.52	1.017	11.08
3b	2.4	7.2	25.92	1.021	10.54
4b	2.3	7.7	26.61	1.020	11.11
5b	2.5	7.8	26.21	1.018	11.39
6b	7.6	9.4	24.99	1.013	11.31
7b	2.4	7.6	26.49	1.020	10.93

**Taula 52** Parametres característics de les resines sintetitzades

## 16.2. Caracterització del film

### 16.2.1. Propietats organolèptiques

Les propietats organolèptiques de les diferents resines sintetitzades es recullen en la següent taula:

	Color	Duresa	Tacking	Elasticitat
1B0	Una mica groc	Mitjana	No	Una mica
2b0	Grogós	Baixa	Si bastant	Si bastant
3b0	Lleuger grogós	Mitjana	No	Si
4b0	Lleuger groc	Mitjana	Si	Si
5b0	Grogos translucid	Mitjana	Una mica	No
6b0	Grogós	Mitjana	Si	Si
7b0	Lleuger groc	Mitjana	No	No

Taula 53 Propietats organolèptiques de les resines sintetitzades

### 16.2.2. Resistències mecàniques: tracció, allargament, mòdul d'elasticitat

Es poden veure els valors obtinguts a l'annex pàg.209-210.

	Sèrie A			Sèrie B		
	Tracció N/mm	% allargament	Mòdul N/mm	Tracció N/mm	% allargament	Mòdul N/mm
Resina 1	13.33	532	4.2	16.85	546	5.3
Resina 2	13.68	1105	2.0	14.51	578	3.1
Resina 3	78.50	346	13.7	16.70	376	7.2
Resina 4	5.86	498	2.4	14.61	517	3.6
Resina 5	11.75	792	2.8	22.10	413	6.4
Resina 6	11.72	583	2.1	15.21	554	3.2
Resina 7	12.62	702	1.6	22.06	391	8.3

Taula 54 Comparativa de les propietats mecàniques de les resines sintetitzades

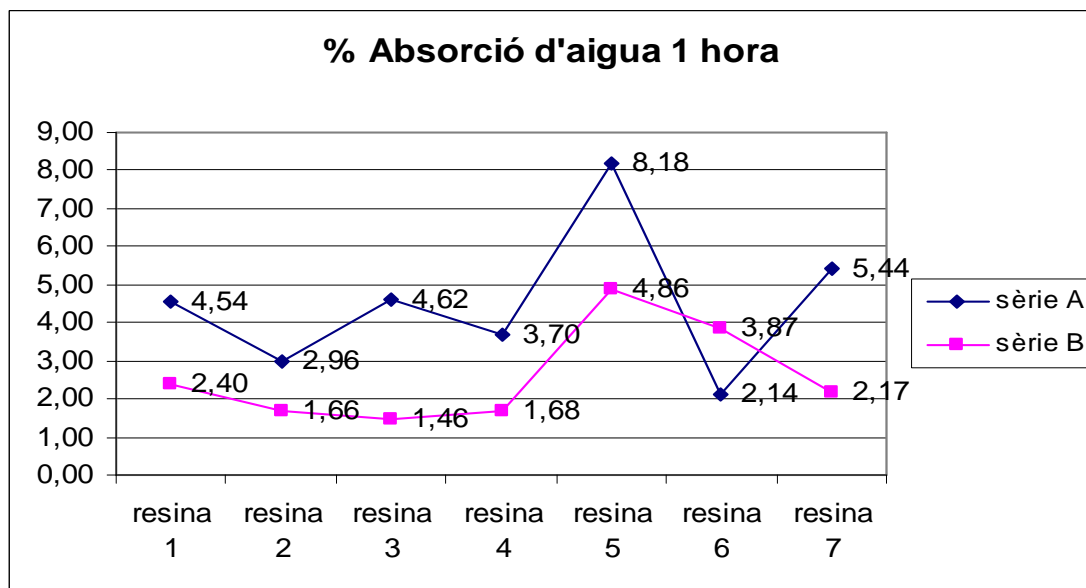
### 16.2.3. Duresa Shore

resina	serie A	serie B
resina 1	28	35
resina 2	23	33
resina 3	62	39
resina 4	21	20
resina 5	27	34
resina 6	26	17
resina 7	21	36

Taula 55 Comparativa de la duresa Shore de les resines sintetitzades

Els valors es troben a l'annex pàg. 227-228.

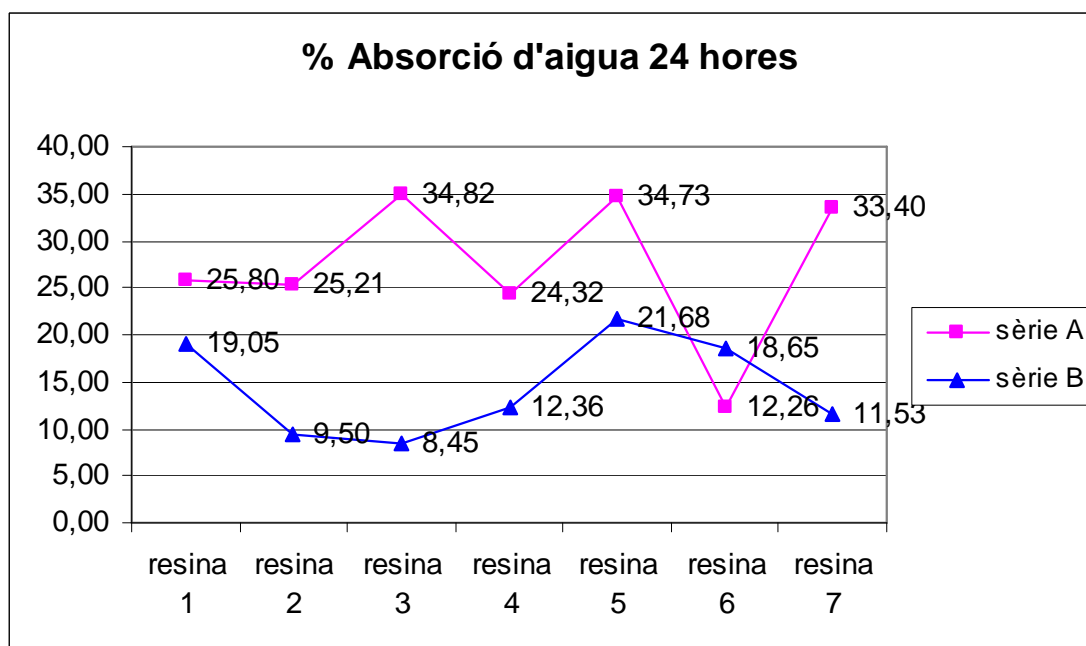
### 16.2.4. Absorció d'aigua 1 h i 24 h



Imatge 43 Percentatge d'absorció d'aigua després d'una hora.

Es pot observar com en general la sèrie A té una absorció més alta que la sèrie B. Amb excepció de la resina nº 6 probablement degut a les característiques particulars en la síntesi del MADAME.

L'absorció és també més alta en el grup amida degut al pH propi de la resina i probablement a la pròpia protonació del grup funcional. Els valors es troben a l'annex pàg. 231.



Imatge 44 Percentatge d'absorció d'aigua després de 24 hores.

Al cap de 24 hores es pot observar com en general l'absorció de la sèrie A és més alta que la sèrie B, en gran part degut al contingut de lauril sulfat sòdic. També es pot veure entre les diferents resines com l'absorció més alta es produeix als grups funcionals més polars, com són el grup carboxílic i el grup amida seguit del grup epoxi.

#### 16.2.5. Esgroneïment dels films 24h 100 °C

	$\Delta b$	$\Delta b$
resina	Sèrie A	Sèrie B
Resina 1	13,02	9,36
Resina 2	27,13	15,72
Resina 3	11,83	7,18
Resina 4	11,99	13,04
Resina 5	14,19	3,49
Resina 6	3,66	13,74
Resina 7	13,06	9,18

Taula 56 Valors de db de les dues sèries

Veure valors a l'annex pàg. 238.

### 16.3. Assajos sobre pell acabada

#### 16.3.1. Resistència a la gota d'aigua

	Sèrie A		Sèrie B	
	Taques	Inflament	Taques	Inflament
Resina 1	+++	+++	+++	+++
Resina 2	0	+++	+++	+++
Resina 3	+	+++	+++	+++
Resina 4	++	++	++	++
Resina 5	+	++	++	+
Resina 6	+	+	++	+
Resina 7	+	+++	0	0

0 sense defectes, + lleuger defecte, ++ defecte important +++ defecte molt important

Taula 57 Comparativa de l'absorció d'aigua de les dues sèries sintetitzades

Es pot observar com la resina sense funcionalitzar, no presenta canvis substancials en quan a la resistència a la gota d'aigua, ja que presenta un fort inflament i unes taques permanents importants.

La resina 2 no presenta millores en quant a l'inflament i un empitjorament al comportament de la gota d'aigua.

La resina 3 el comportament general no és bo degut segurament a que el grup polar de la resina fa que l'absorció sigui ràpida i produeixi defectes permanents en l'acabat.

Les resines 4,5 i 6 pràcticament no presenten diferències remarcables en el comportament a la gota d'aigua.

Es pot observar també com la resina 7 presenta una lleugera millora a la gota d'aigua ja que a l'augmentar la quantitat de monòmer epoxi, presenta una millora en el comportament, tant en les taques com en l'inflament.

### 16.3.2. Solidesa de l'acabat al frec IUF-450

	Sèrie A			Sèrie B		
	Frec sec	Frec humit		Frec sec	Frec humit	
	500 cicles	10 cicles	20 cicles	500 cicles	10 cicles	20 cicles
Resina 1	5	1-2	1	5	2	1-2
Resina 2	5	1-2	1-2	4-5	2-3	2
Resina 3	4-5	1	1	5	2-3	1-2
Resina 4	4	1	1	5	2-3	1-2
Resina 5	5	1	1	5	1-2	1
Resina 6	5	1	1	5	1-2	1
Resina 7	5	1	1	5	2	1-2

**Taula 58 comparativa del frec sec i humit de les dues sèries sintetitzades**

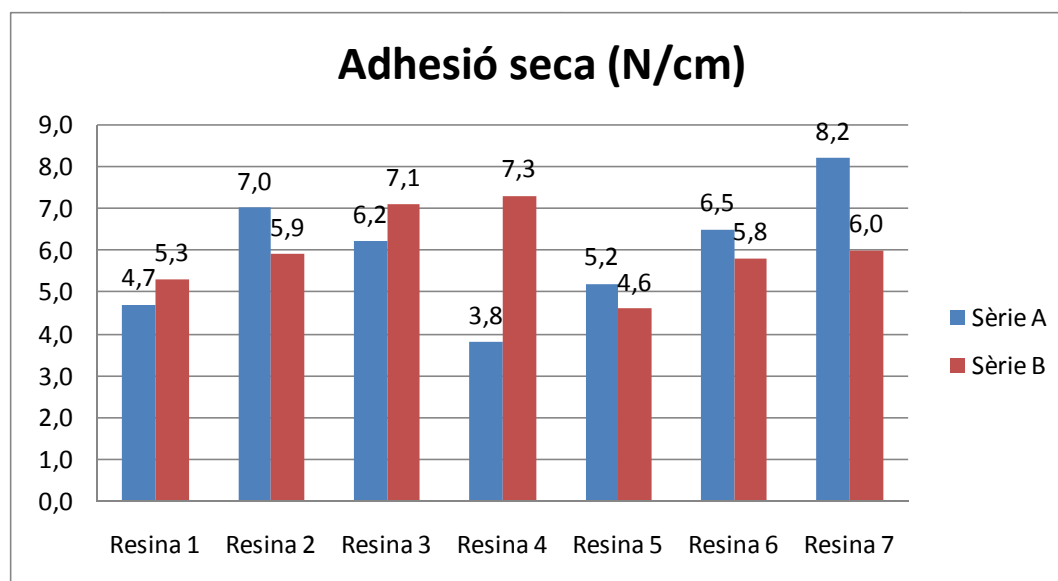
No es veuen grans millores en quan al frec. Els resultats són bons en tots els grups funcionals.

En el frec humit es pot veure que la sèrie B en general és millor que la sèrie A, podria ser degut a que la sèrie B s'ha realitzat com ja s'ha dit amb un 2% de lauril sulfat sòdic en comptes d'un 4%, el que podria dificultar la humectabilitat de la pell i per tant les resistències podrien ser lleugerament més bones. Tot i així les notes obtingudes no passarien cap estàndard de qualitat.

### 16.3.3. Adhesió de l'acabat IUF-470 (N/cm)

	Sèrie A		Sèrie B	
	Sec	Humit	Sec	Humit
Resina 1	4.7	1.5	5.3	2.7
Resina 2	7.0	2.1	5.9	2.5
Resina 3	6.2	2.3	7.1	3.00
Resina 4	3.8	1.6	7.3	3.3
Resina 5	5.2	1.6	4.6	3.1
Resina 6	6.5	2.0	5.8	4.0
Resina 7	8.2	2.9	6.0	3.7

**Taula 59 Comparativa de l'adhesió de l'acabat en sec i humit de les dues sèries sintetitzades**



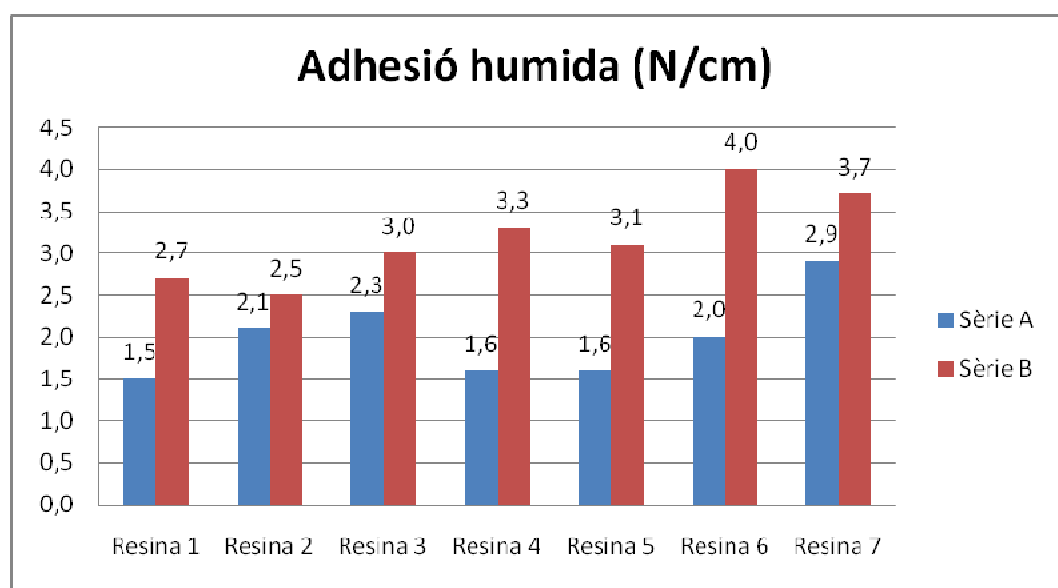
**Imatge 45 Adhesió de l'acabat en sec de les diferents resines.**

Podem tenir dos factors a tenir en compte, per un costat tenim la quantitat de tensioactiu present en la resina, aquest tensioactiu afavoreix la penetració de l'acabat en la pell, per tant l'anclatge pot ser millor ja que ha entrat a les capes més profundes de la flor.

Per altra banda podem tenir l'efecte polar de la pell, els acabats amb un efecte polar fort, penetraran millor en la pell.

En les resines 5, 6 i 7 l'efecte del tensioactiu pot ser el predominant, per tant, la sèrie A serà la que millor adhesió en sec tingui.

La resina 3B encara que tingui menys tensioactiu té més component d'àcid carboxílic, per tant té més afinitat per la pell. Recordem que es tracta de una pell curtida al crom.



**Imatge 46 Adhesió de l'acabat en humit de les diferents resines sintetitzades.**



En l'adhesió en humit, podem veure que probablement l'efecte del tensioactiu sigui més important que l'efecte del grup funcional ja que totes les resines sintetitzades amb un 4% de tensioactiu, presenten menys adhesió en humit que les realitzades amb un 2%. El tensioactiu present en l'acabat pot fer que la pell es mulli en més profunditat i que es perdi adhesió entre l'acabat i la pell.

#### 16.3.4. Solidesa a la flexió continuada IUP-20

	Sèrie A		Sèrie B	
	100.000Sec	5.000 Humit	100.000 sec	5.000 Humit
Resina 1	+++	s.d.	+++	s.d.
Resina 2	+++	s.d.	+	s.d.
Resina 3	+++	s.d.	+	s.d.
Resina 4	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.
Resina 5	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.
Resina 6	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.
Resina 7	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.

s.d.= sense defectes, +++= danys importants, += pocs danys

**Taula 60 Resultats de la flexió continuada de les diferents resines sintetitzades.**

Podem veure que en la resina sense funcionalitzar no es veuen diferències significatives davant l'assaig de la flexió continuada. En la resina 2 i en la resina 3 es pot veure que al baixar el monòmer funcional millora la flexió continuada.

En la resina nº2 no s'ha trobat un motiu clar del comportament en la flexió continuada

En la resina 3 pot ser degut a que la duresa de la resina 3A és molt més alta que la 3B, l'elasticitat del film també és molt diferent per tant creiem que és degut a les propietats mecàniques de la pròpia resina.

En les altres resines no hi ha diferències significatives en l'assaig de la flexió continuada.

#### 16.3.5. Resistència a l'abradió Taber

	Sèrie A	Sèrie B
Resina 1	++	+++
Resina 2	+	++++
Resina 3	+	+++++
Resina 4	++	+++
Resina 5	++++	++
Resina 6	++++	+++
Resina 7	++	0

++++= desgast màxim, +++= desgast mig, += poc desgast, 0= sense desgast

**Taula 61 Valoracions de la resistència a l'abradió Taber de les diferents resines sintetitzades.**

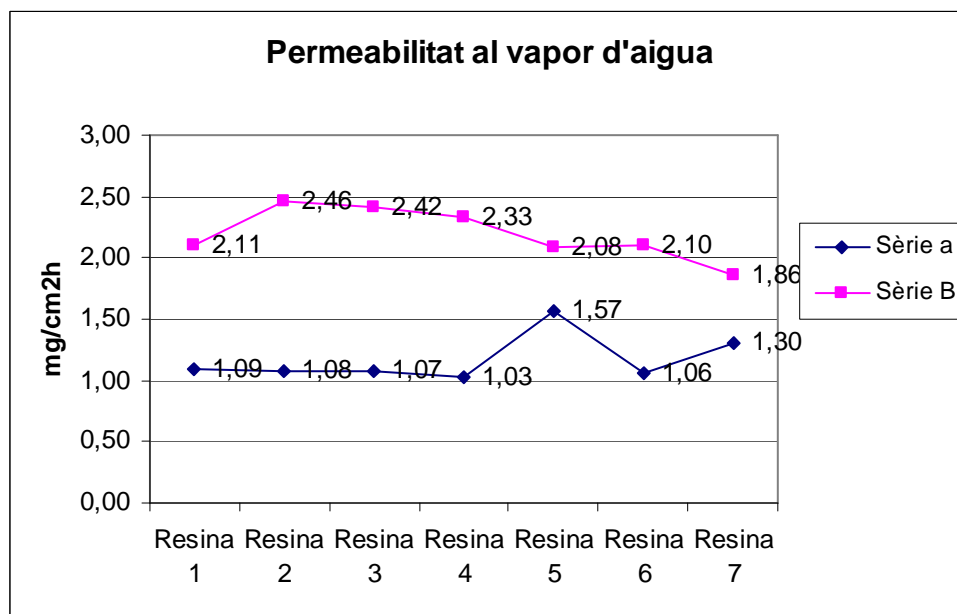
En la resina 3 és la que es veu clarament que un augment significatiu en la duresa del film millora sensiblement la resistència taber. També es pot veure amb la resina nº7. Encara que no és un factor determinant, si que sembla que hi hagi una influència parcial.

**16.3.6. Permeabilitat al vapor d'aigua IUP-15**

	Sèrie A	Sèrie B
Resina 1	1.09	2.11
Resina 2	1.08	2.46
Resina 3	1.07	2.42
Resina 4	1.03	2.33
Resina 5	1.57	2.08
Resina 6	1.06	2.10
Resina 7	1.30	1.86

**Taula 62** Valors de permeabilitat al vapor d'aigua obtinguts de les diferents resines.

Els valors individuals es troben en Annex R. pàg. 276.



**Imatge 47** Valors obtinguts de la permeabilitat al vapor d'aigua de les diferents resines sintetitzades.

Sembla ser que la sèrie amb 1% de lauril sulfat sòdic té més absorció al vapor d'aigua.

**16.4. Resum de les característiques sobre la concentració de monòmer funcional**

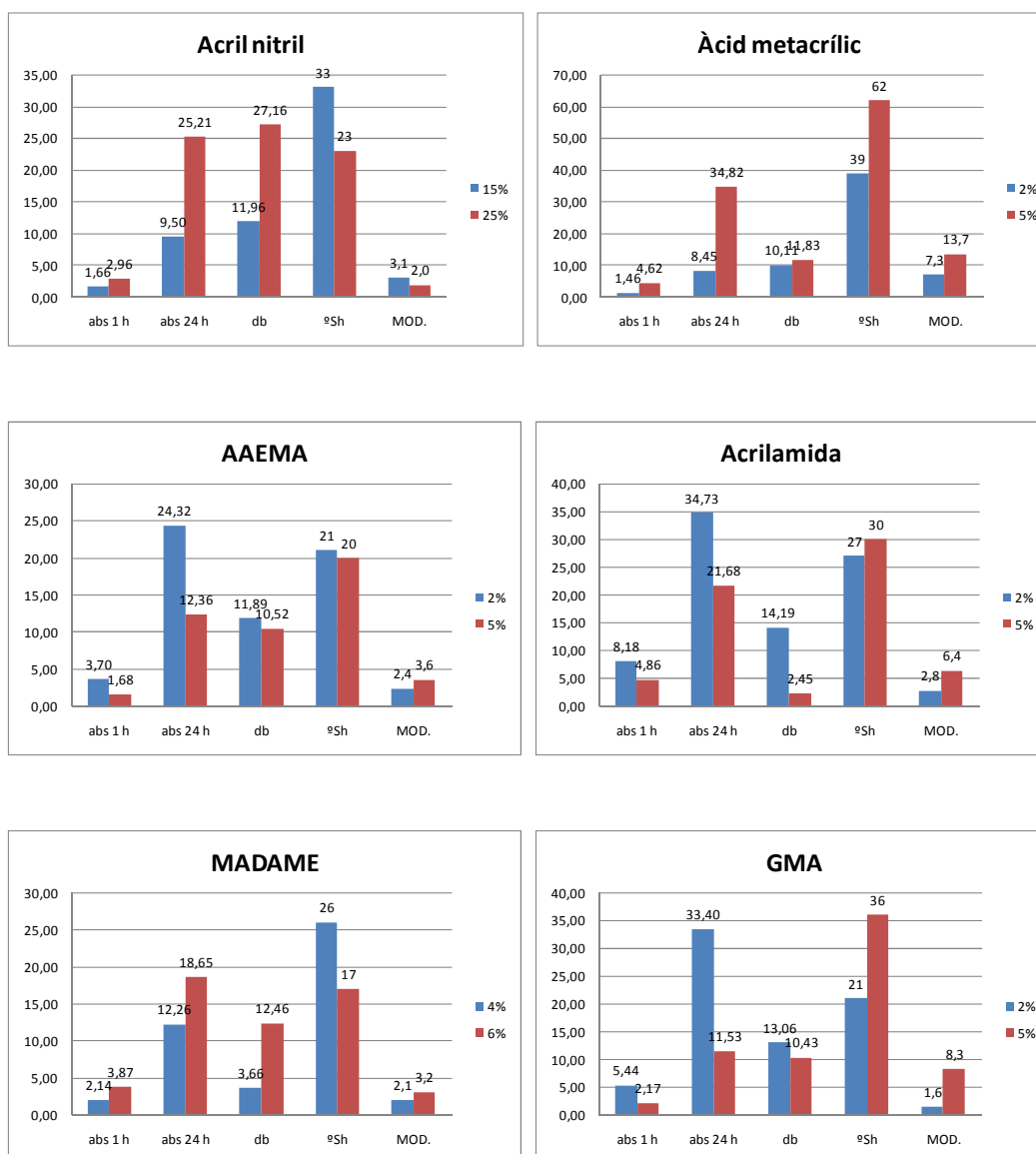
De l'anàlisi d'aquests resultats podem extreure les següents tendències degudes a la concentració de monòmer.

	Grup funcional	Al incrementar el monòmer
Resina 2	nitril en el film	Augmenta l'elasticitat Augmenta el tou Augmenta l'absorció d'aigua Augmenta l'esgrogueïment
	Nitril en l'acabat	Millora lleugerament la resistència a la gota d'aigua Millora l'adhesió de l'acabat en sec Empitjora la flexió seca Millora la resistència de l'abrasió taber
Resina 3	Carboxílic film	Augmenta tracció a la ruptura, Augmenta mòdul d'elasticitat Disminueix elasticitat Augmenta duresa Augmenta absorció d'aigua
	Carboxílic acabat	No millora resistència a la gota d'aigua No millora substancialment l'adhesió de l'acabat Disminueix la resistència a la flexió en sec Millora resistència a l'abrasió taber
Resina 4	Carbonil film	Augmenta resistència a la tracció Augmenta lleugerament mòdul d'elasticitat No varia duresa Disminueix absorció d'aigua No varia esgrogueïment
	Carbonil acabat	Sense influència en la resistència a la gota d'aigua Augmenta adhesió de l'acabat sec i humit No varia la flexió continuada Disminueix lleugerament resistència a l'abrasió taber
Resina 5	Amida film	Augmenta tracció Disminueix elasticitat Augmenta mòdul d'elasticitat Sense variacions susceptibles en la duresa Disminueix l'absorció d'aigua L'esgrogueïment és menor
	Amida acabat	Sense influència en la resistència a la gota d'aigua Millora adhesió humida No varia en la flexió continuada Millora resistència taber
Resina 6	Amina film	Sense millores susceptibles en paràmetres mecànics Augmenta molt lleugerament el tou Augmenta l'absorció d'aigua Augmenta l'esgrogueïment
	Amina acabat	No millora en la resistència a la gota d'aigua Lleugera millora en l'adhesió de l'acabat humit No influeix en la flexió continuada Lleugera millora en la resistència taber

	Grup funcional	Al incrementar el monòmer
Resina 7	Epoxi film	Millora resistència a la tracció Disminueix elasticitat Augmenta mòdul d'elasticitat Augmenta duresa Disminueix absorció d'aigua
	Epoxi acabat	Millora resistència a la gota d'aigua Molt lleugera millora adhesió de l'acabat humit No influeix en la flexió continuada Millora en l'abradió taber

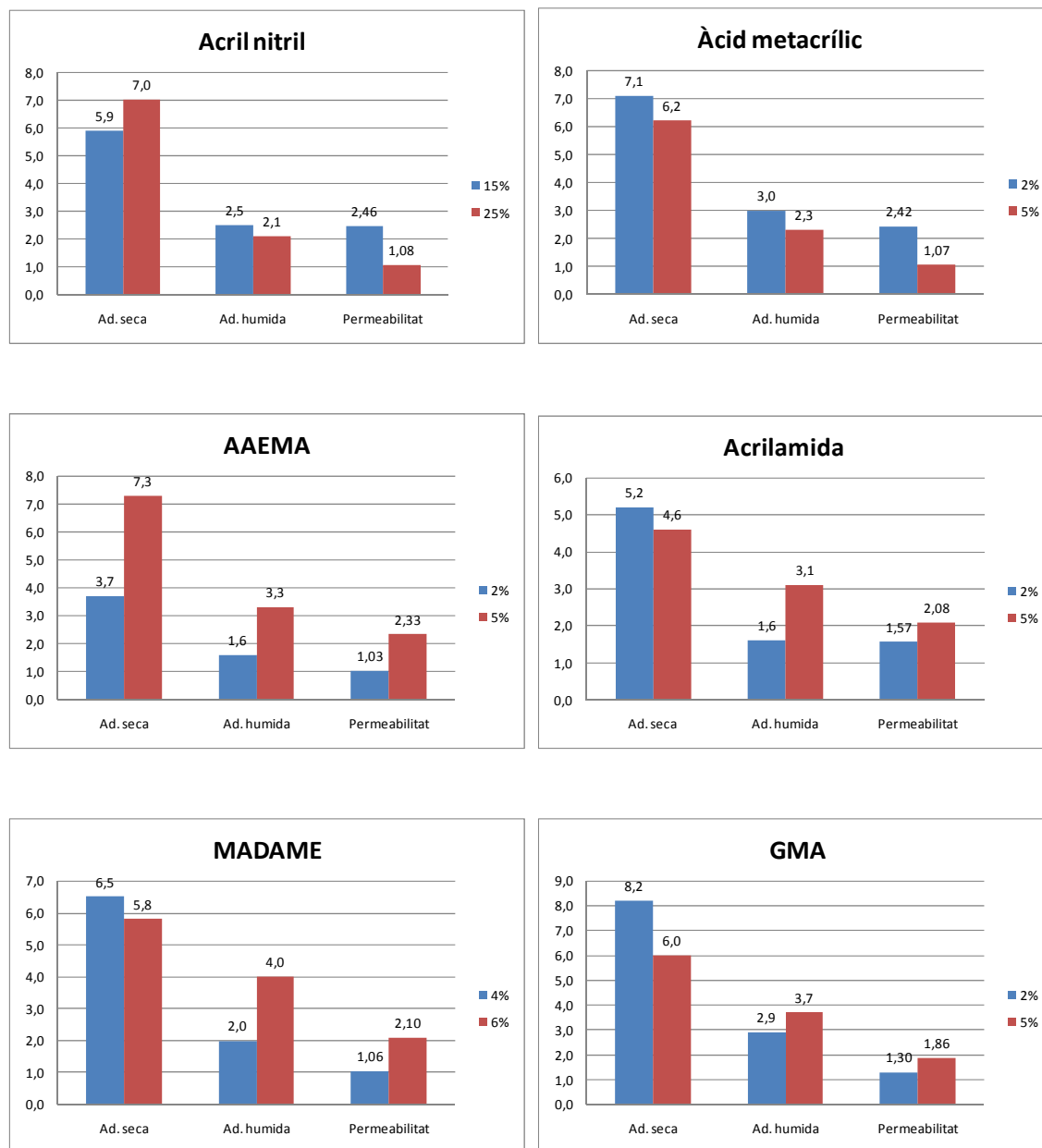
Taula 63 Característiques del film i del acabat de la pell degudes a la concentració de monòmer.

Es pot veure també en els següents gràfics com afecten alguns parametres en els films respecte la concentració de monòmer funcional:



Imatge 48 Valors obtinguts depenent de la concentració de monòmer. % d'absorció d'aigua (1h, 24 h), esgrogueïment (db), duresa Shore, mòdul d'elasticitat (N/mm).

Sobre els acabats tenim les següents comparatives depenent de la concentració de monòmer.



**Imatge 49** Valors obtinguts depenent de la concentració de monòmer sobre acabat de la pell. Adhesió sec (N/cm), adhesió humida (N/cm), permeabilitat al vapor d'aigua (mg/cm<sup>2</sup>h).

### 16.5. Conclusions de l'estudi sobre la concentració de monòmer

S'ha pogut veure que, tal com s'havia vist amb la bibliografia, que petites variacions de monòmer funcional són suficients perquè les característiques de la resina acrílica es vegin afectades. Aquestes canvis s'han vist tant en el film com posteriorment amb l'aplicació de l'acabat.

El que ha estat més difícil ha sigut relacionar dues o més característiques, es a dir veure com les diferents característiques de la resina estan lligades entre sí.

Poder trobar aquestes relacions podria ser interessant per tal de poder predir resultats de les resines abans de la seva síntesi.

Hi ha una gran dificultat a l'hora de trobar "normes" que es puguin extrapolar a tots els grups funcionals.

El que sí que s'ha pogut veure és que en alguns casos sí que es podria veure una relació que a dins d'un mateix monòmer amb el mateix grup funcional s'han vist característiques que afecten clarament tant al film com posteriorment a l'acabat. Per exemple s'ha vist que a l'augmentar el àcid metacrílic en la resina acrílica, aquesta es torna més dura, té un mòdul d'elasticitat més alt, en l'aplicació de la pell s'ha pogut veure que afecta negativament a la flexió continuada, però positivament amb la resistència a l'abrasió de l'acabat. En aquest cas es pot traslladar amb l'augment del monòmer glicidil, de forma que a l'augmentar la quantitat de glicidil en la resina també s'obté una millora destacable en la duresa del film, en el mòdul d'elasticitat, una millora en l'abrasió Taber. En canvi, en el nostre estudi no s'ha vist una millora en la flexió continuada probablement perquè s'han fet els assajos a un n<sup>o</sup> determinat de cicles i no s'ha arribat al límit de la resistència de l'acabat en la flexió continuada, és a dir, el nombre de cicles que aguanta l'acabat realitzat amb glicidil és molt major al que s'ha testat (100.000 cicles).

## 17. INFLUÈNCIA DELS RETICULANTS EN ELS DIFERENTS GRUPS FUNCIONALS

### 17.1. Reticulació

El procés de reticulació és aquell en que un polímer s'augmenten les seves resistències, generalment al desgast.

Les resines són un conjunt de cadenes de polímer. Entre aquestes cadenes existeixen espais buits per on les cadenes laterals que formen els Polimers tenen certa mobilitat. Aquesta mobilitat és la que determina la flexibilitat del polímer.

Si els moviments es bloquegen per mitjà de molècules funcionalitzades que reaccionen amb aquests radicals o cadenes laterals, és el què s'anomena reticulació i s'obté un augment de la rigidesa[109].

La reticulació pot venir donada per radicals de la mateixa molècula pel que es produeix el què s'anomena "Reticulació intramolecular" (intraparticle crosslinking). O quan la reticulació passa entre molècules diferents, és denomina "Reticulació intermolecular" (interparticle crosslinking). Exemples de la reticulació intermolecular són les realitzades amb poliaziridina, poliisociants, complexos metàl·lics, i policarbodiimides. Les reticulacions intramoleculares són les que consisteixen en diferents configuracions de di- tri- monòmers funcionals com poden ser els bisacrylamides el trimetilolpropà triacrilat. On també conclouen en el seu estudi que s'obtenen millors adhesions amb una reticulació entre partícules. Les reticulacions entre partícules tenen lloc tant durant el assecatge del film com posteriorment a l'assecat. [110]

En el present treball, s'estudiaran les reticulacions intermoleculares, utilitzant reticulants externs.

A la vegada les reticulacions es poden dividir en dos grans grups.

- Sense addició de correactiu, que donaria lloc a una autoreticulació.
- Addicionant correactius, que és el que s'anomena reticulació. [111]

Com ja s'ha vist, les característiques físico-químiques d'un film depenen en gran part de la seva composició química i del seu pes molecular.

En quan al pes molecular, existeix un pes molecular crític, per sota del qual el polímer no posseeix les característiques tecnològiques suficients per ser utilitzat com a lligant. Aquest pes crític es una característica variable per cada polímer. Per sobre d'aquest pes

molecular crític, les propietats mecàniques augmenten progressivament, encara que per pesos moleculars molt alts aquest increment ve donat en funció de la Tg [112]. Si es volen augmentar encara més les característiques físico-químiques hem d'arribar al procés de reticulació.

La quantitat de reticulant està limitat a una sèrie de valors. Per sobre d'aquests valors el film es torna fràgil i es trenca.

De certa manera, el percentatge de reticulant depèn en primer lloc del polímer a reticular, en segon lloc del propi reticulant ja sigui més o menys afí a reaccionar sobre les cadenes laterals funcionals pel propi polímer.

Tampoc l'aplicació d'un reticulant pot formular-se com una reacció estequiomètrica, degut a què en un acabat per el cuir intervenen multitud d'altres factors, com poden ser altres resines, auxiliars, ceres, pigments etc. Que poden tenir influència en la reticulació. S'estima que la quantitat de reticulants afegit en els acabats de cuir esta per sota de la estequiometria[113].

Les propietats mecàniques que es veuen més afectades durant un acabat amb la reticulació, es pot dir que la reticulació augmenta el mòdul d'elasticitat, ja que indica que es necessita més força per aconseguir una deformació determinada. La reticulació millora per altra banda el comportament al planxat, ja que evita l'enganxament durant aquesta fase.

### **17.2. Reticulants utilitzats**

En el present treball s'estudiaran els efectes de quatre tipus diferents de reticulants sobre els diferents grups funcionals de les resines realitzades. Sense tenir en compte a priori si els reticulants són els més adients per les resines utilitzades. D'aquesta manera s'intentarà veure d'una forma pràctica com es comporten les resines acríliques davant dels reticulants, tant en el film com en l'acabat de la pell.

Els reticulants escollits són productes utilitzats de forma habitual en l'acabat del cuir i han sigut pensats per tal fi.

Els reticulants utilitzats tenen els següents grups funcionals:

- Aziridina
- Epoxi
- Isocianat
- Carbodiimida



Tal com s'ha dit, tots ells estan vigents dins la de indústria del cuir. Cada un ofereix una sèrie d'avantatges i inconvenients a l'hora de la seva aplicació.

A més, encara que hi ha algun reticulant que esta més extés que els altres, no existeix un reticulant universal ja que a més dels aspectes tècnics i d'aplicació s'han de tenir en compte els aspectes mediambientals cada cop més estrictes.

D'altra banda, els reticulants utilitzats, són productes molt reactius, que durant la seva aplicació, (normalment a pistola) solen generar aerosols que poden ser absorbits per les mateixes persones que manipulen els cuirs, per tant també tenim un aspecte de salut en el treball.

El reticulant ideal hauria de:

- Ser emulsionable o diluïble en aigua, de manera que pugui ser afegit a la barreja de forma diluïda o sense diluir prèviament, sense que precipiti els components de la barreja d'acabat.
- Ha de tenir un "pot-life" adequat. El pot-life és el paràmetre que mesura la "caducitat" de la solució a aplicar. És el temps en que el reticulant esta actiu dins de la solució. Passat aquest temps la solució es pot tornar inservible ja sigui perquè s'espessi, perquè precipiti o perquè la reticulació ja ha tingut lloc. Un pot-life molt curt implica, a més, que les successives capes d'acabat s'han d'aplicar en un curts espai de temps, sense donar temps a realitzar petits retocs en la formulació com poden ser posteriors ajustos de color.  
Per contra un pot-life molt llarg pot donar lloc a que no es poden contrastar els resultats del reticulant fins passat molt temps al que dona lloc a allargaments del temps de producció de l'acabat.
- El reticulant ha de reaccionar a temperatura ambient. En el procés d'acabat del cuir no s'utilitza la temperatura com un factor de reticulació. En tot cas s'utilitza com un medi per assecar la solució aquosa que s'ha depositant sobre la pell. En tot cas el rang de temperatures de treball a l'hora d'assecar el cuir va des de 50-100°C[114].

### 17.3. Característiques, avantatges i inconvenients dels reticulants utilitzats

#### 17.3.1. Aziridina

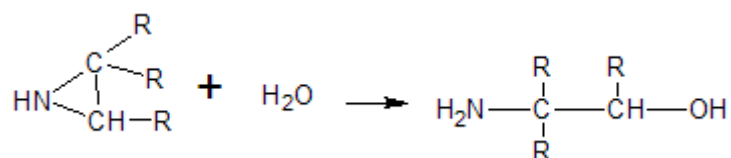
##### 17.3.1.1. Perills per la salut/medi ambient

- Perillós si és empassat.
- Pot causar lesions series als ulls.
- Pot causar reacció al·lèrgica a la pell
- Sospitós de causar defectes genètics.
- Pot causar danys a òrgans en una llarga o repetida exposició al producte.

##### 17.3.1.2. Característiques del reticulant

- Molt efectiu
- Un pot-life entre curt i llarg. Pot estar entre 10 i 20 hores segons informació tècnica del producte, depenent de la naturalesa de la incorporació. Dels grups carboxílics presents y del pH del sistema. la reticulació comença durant el assecat a causa de l'evaporació de l'aigua i de la presència de l'agent neutralitzant, donant com a resultat una baixada de pH. Per norma general el pH ha d'estar entre 9.0-9.5 ja que un pH més baix pot provocar que part de l'aziridina reaccioni prematurament amb l'aigua.

Segons la formula :

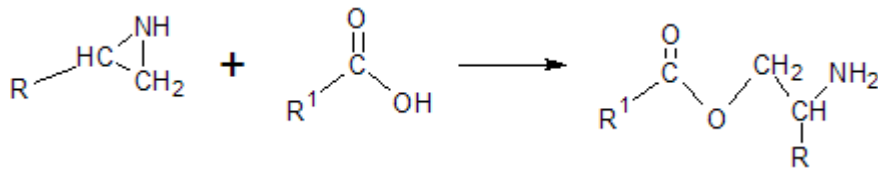


Imatge 50 Obertura de l'anell provocada per la presència d'aigua [115].

- La seva reactivitat es centra en els grups carboxílics. Com que són polifuncionals poden reaccionar amb diferents grups a la vegada creant una unió entre cadenes.
- la seva toxicitat
- engrogiment elevat

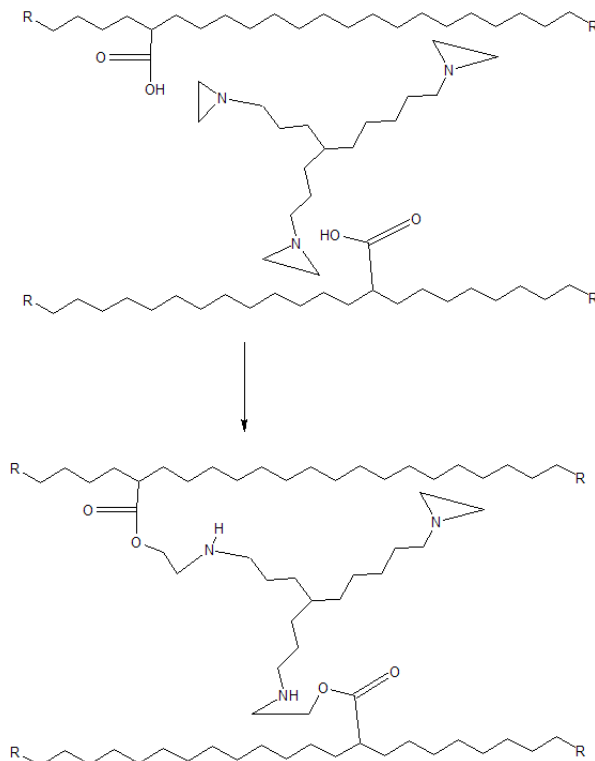
### 17.3.1.3. Mecanismes de reticulació

Reticulen amb els grups carboxílics segons la reacció:



**Imatge 51 Reacció del grup carboxílic amb aziridina[116].**

Com que es tracta d'aziridines polifuncionals, en general estan formades per tres grups aziridina on radica la seva possibilitat de realitzar reticulacions entre cadenes.



**Imatge 52 Reacció de poliaziridina amb grups carboxílics [117].**

També poden reaccionar amb els grups hidroxí però amb major dificultat pel que és possible de fixar amb aprestos cel·lulòsics.

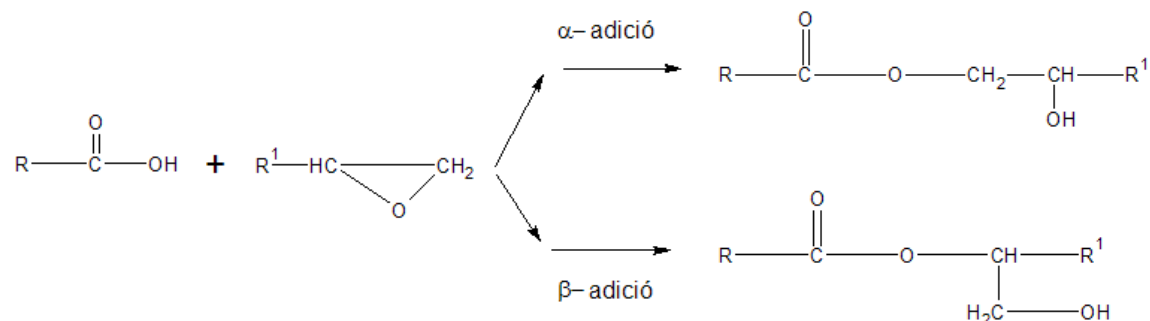
## 17.3.2. Epoxi

### 17.3.2.1. Perills per la salut/medi ambient

- irrita els ulls i la pell
- possibilitat de sensibilització amb la pell
- tòxic pels organismes aquàtics, pot provocar a llarg termini efectes negatius sobre el medi ambient aquàtic

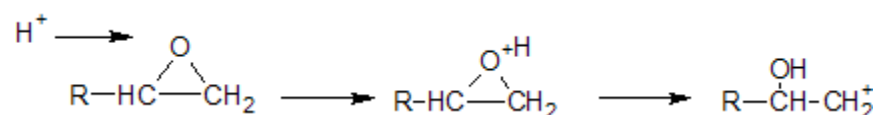
## 17.3.2.2. Característiques del reticulant

- pot reaccionar amb els grups carboxílics, grups anhidre i grups amino. Segons les següents reaccions

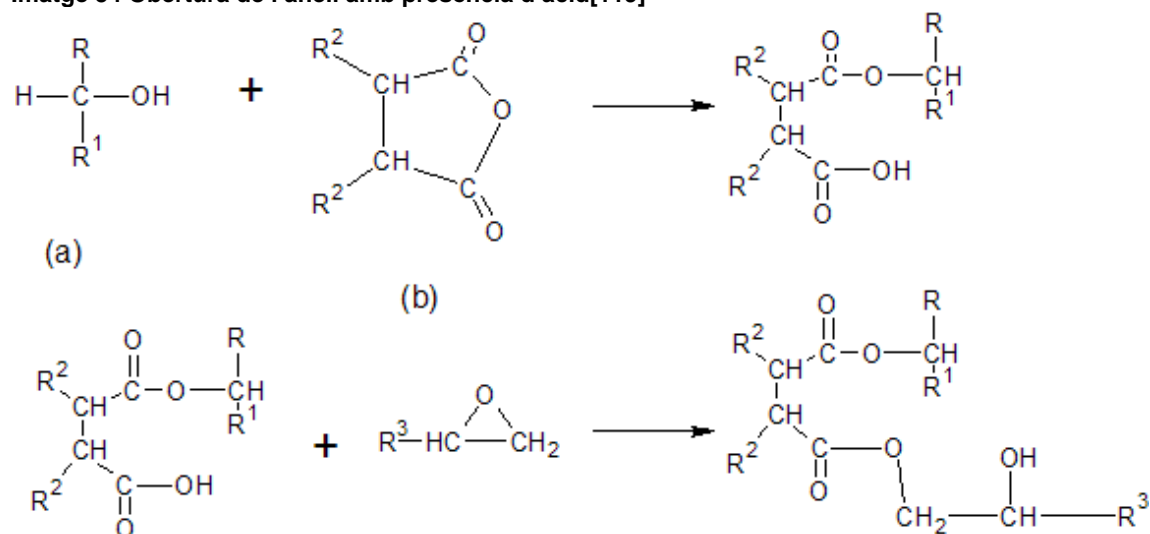


Imatge 53 Reticulació entre grup epoxi i grup carboxílic[118]

L'obertura de l'anell del grup epoxi esta afavorida per la presència d'àcids. Segons la següent reacció:



Imatge 54 Obertura de l'anell amb presència d'àcid[119]

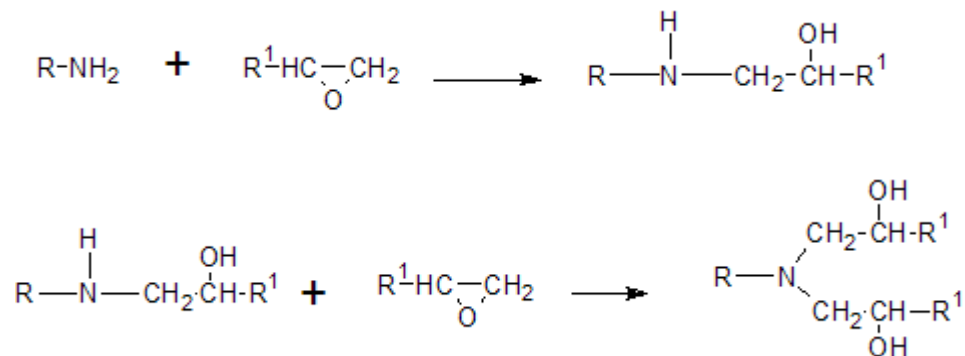


Imatge 55 Reticulació entre grup epoxi i grup anhidre [120]

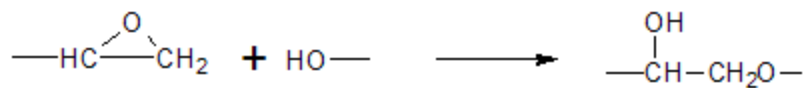
(a) És la base epoxi i (b) és l'anhidre. Primer es produeix la reacció entre el grup hidroxil de la base epoxi amb l'anhidre formant un ester. El grup àcid format pot tornar a reaccionar amb un grup epoxi amb el que es produeix un diester i un nou grup hidroxil que pot tornar a reaccionar amb un altre grup anhidre. Si els grups R i R<sup>1</sup> contenen grups

epoxi poden també reaccionar amb els grups hidroxils ja existents o que es formin amb el que es pot formar una reticulació tridimensional.

110



**Imatge 56** Reacció entre grup epoxi i amines



**Imatge 57** Reacció entre grup epoxi i alcohol [121]

- El pot-life depèn de la composició de la solució i de la temperatura. Entre 48-72hores. El temps de reticulació està comprès entre 4-10 dies. (segons full tècnic del producte).
- Millora el frec humit. Quan es treballa amb resines acríliques en alguns casos es necessita més oferta de reticulant que quan es treballa amb poliuretans. També es necessita més reticulant depenent del tipus de cuir que s'utilitzi.[122]

### 17.3.3. Isocianat

#### 17.3.3.1. Perills per la salut/medi ambient

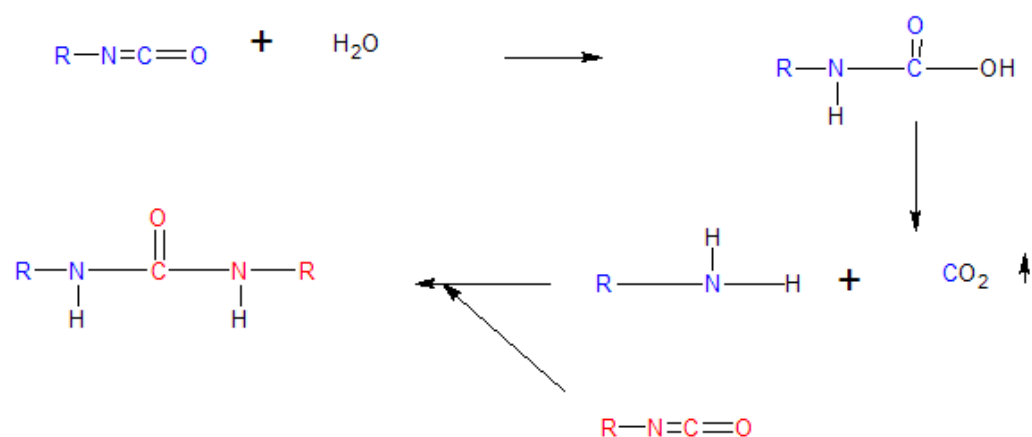
- Pot provocar una reacció al·lèrgica a la pell
- Nociu en cas de inhalació
- Pot irritar les vies respiratòries
- Nociu pels organismes aquàtics, amb efectes nocius persistents.

#### 17.3.3.2. Característiques del reticulant

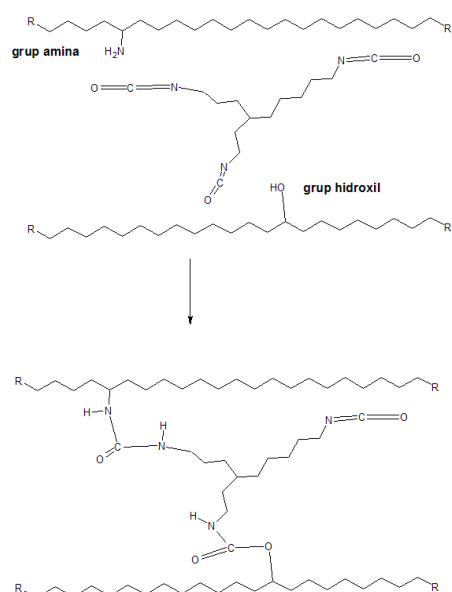
- Pot reaccionar amb el grup hidroxil, i molt menys amb el grup carbonil. En canvi pot reaccionar també amb grups amino i grups amida. Funciona millor amb les resines de poliuretà que amb les resines acríliques (segons full tècnic

del producte), el pot-life és de 6-8 hores, encara que com els altres també depèn de la temperatura i de la naturalesa dels lligants. Les solucions antigues que han augmentat de viscositat és millor no utilitzar-les. La reticulació final s'aconsegueix al cap de 7 dies.[123]

- També pot reaccionar amb l'aigua existent donant una reticulació parcial interpenetrant (IPN) “interpenetrating polymer network”, es a dir, un polímer que comprèn dues o més xarxes que estan entrelaçades al menys parcialment a una escala molecular, però no units covalentment entre si i no poden ser separats a menys que es trenquin els enllaços covalents. [124] Però com a subproducte es forma CO<sub>2</sub> amb la possibilitat de la formació de petites bombolles que poden quedar atrapades en l'acabat i debilitant la formació del film. [125]
- Baixes emissions de VOC



Imatge 58 Reacció isocianat amb aigua

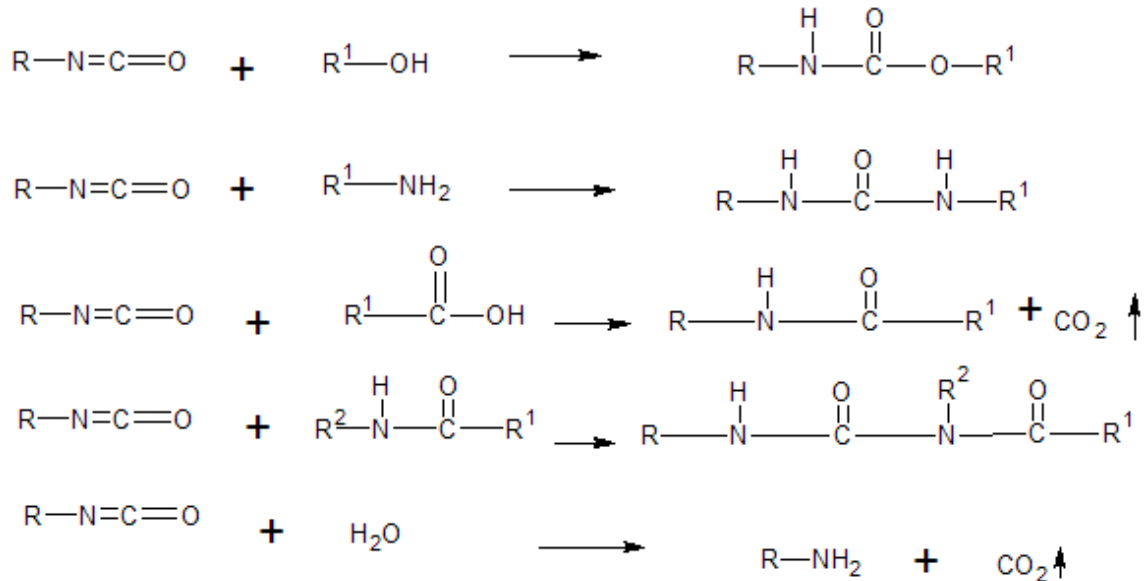


Imatge 59 Reacció reticulació poliisocianat

Les reaccions amb isocianat comencen amb el trencament del doble enllaç localitzat entre el carboni i el nitrogen



**Imatge 60** Reacció d'iniciació del grup isocianat



**Imatge 61** Reaccions entre isocianat i diferents grups funcionals

### 17.3.4. Carbodiimida

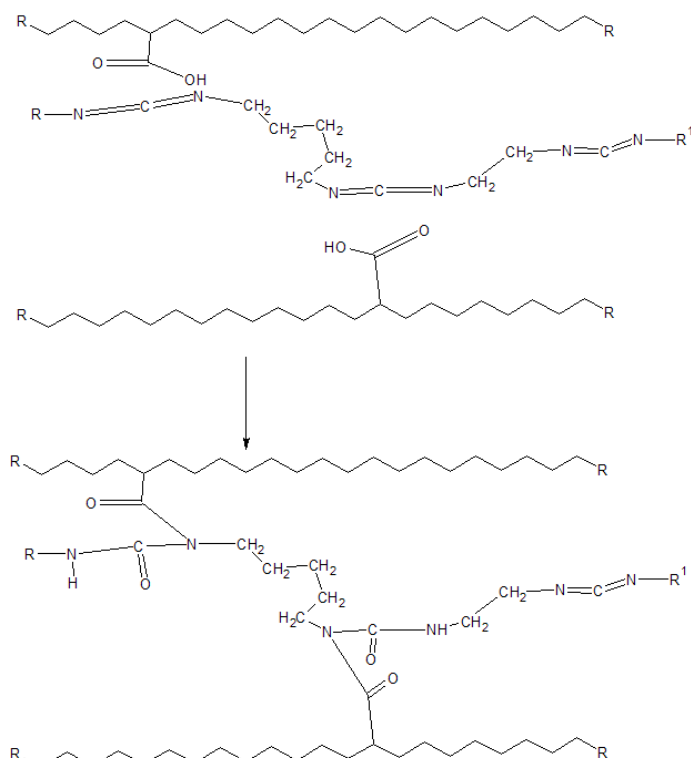
#### 17.3.4.1. Perills per la salut/medi

- Provoca lesions oculars greus
- Nociu per els organismes aquàtics, amb efectes duradors

#### 17.3.4.2. Característiques del reticulant

- Millora la retenció del gravat i augmenta les solideses del frec humit
- Millora l'estabilitat a la hidròlisi
- No és necessari diluir-lo a l'hora d'afegir a la solució d'acabat.
- No aporta VOC's a l'acabat.
- Pot-life molt llarg entre 48-72 hores segons el full tècnic d'aplicació.
- La reticulació és completa al cap de 4-10 dies segons el full tècnic d'aplicació. Encara que estudis marquen que les millors solideses s'obtenen al cap de 30 dies.[126]

- Millora de flexions
- Reacciona amb els grups carboxílics



Imatge 62 Reticulació carbodiimida amb grup carboxílic

**Taula comparativa dels quatre reticulants estudiats**

	Aziridina	Epoxi	Isocianat	carbodiimida
Punts de reacció	Carboxílics	carboxílics, grups anhidre, grups amino, grups hidroxil	Hidroxi, carbonil, amino i amida. Aigua	Grups carboxílics
Pot-life	10-20 h	48-72h	6-8 h	48-72 h
Reticulació completa	3-4 dies	4-10 dies	<7 dies	10-30-dies
Pictogrames perillositat				

Taula 64 Comparativa dels reticulants utilitzats



## 17.4. Reticulació de les resines acríliques estudiades

114

### 17.4.1. Procés de reticulació

La quantitat de reticulant que es pot aplicar:

RETICULANT	RECOMANAT	SOBRE RESINA 25%
Poliaziridina	1-2% Sobre resina acrílica 35%	0.7-1.4%
Epoxi	2-7% Sobre resina acrílica 30%	1.4-5.8%
Poliisocianat	5% Sobre resina 35%	3.5 %
Policarbodiimida	3-5% Sobre resina 40%	1.9-3.1 %

**Taula 65** Concentració de reticulant recomanat pels fulls tècnics de producte.

S'agafen els següents percentatges de reticulant sobre la resina sintetitzada

RETICULANT	SOBRE RESINA 25%
Poliaziridina	1.0%
Epoxi	3.7%
Poliisocianat	3.5 %
Policarbodiimida	2.5 %

**Taula 66** Concentració de reticulant escollit per realitzar l'estudi de reticulacions

## 17.5. Resultats caracterització de films.

### 17.5.1. Propietats organolèptiques

Es comparen els films agafant com a referència la resina sense reticular.

Resina	Color	Duresa	Tacking	Elasticitat
1b0	Una mica groc	Mitja	No	Una mica
1b1	Groc (++)	Dur (+)	No gens (-)	No (-)
1b2	Groc (+)	Dur (++)	Una mica (+)	Una mica (+)
1b3	Groc opac (+)	Dur (+++)	No gens (-)	Gens (--)
1b4	Una mica groc (=)	Mitja (=)	Una mica (+)	Si (++)

Resina	Color	Duresa	Tacking	Elasticitat
2b0	Grogós	Tou	Si bastant	Si bastant
2b1	Grogós (=)	Dur (++)	No (- -)	Una mica(-)
2b2	Grogós (=)	Poc dur (+)	Si bastant (=)	Poc (- -)
2b3	Groc opac (+)	Dur (+++)	No (- -)	Gens (--)
2b4	Groc (+)	Tou (=)	Si bastant (=)	Si bastant (=)

Resina	Color	Duresa	Tacking	Elasticitat
3b0	Lleuger grogós	Mitja	No	Si
3b1	Groc (+)	Mitja (=)	Una mica (+)	No (-)
3b2	Translúcid (-)	Mes tou (-)	Si (++)	Si (+)
3b3	Opac blanc (-)	Mitjà (=)	Una mica (+)	No (-)
3b4	Molt transparent (-)	Més Tou (-)	Una mica (+)	Molt (++)

Resina	Color	Duresa	Tacking	Elasticitat
4b0	Lleuger grogós	Mitja	Si	Si
4b1	Mes groc (++)	Mitja (=)	Si (=)	Si (=)
4b2	Groc (+)	Mitja (=)	Si (=)	Si (=)
4b3	Poc groc, opac (=)	Dur (+)	No (-)	No (-)
4b4	Groc (+)	Tou (-)	Si molt (++)	Molt (++)

Resina	Color	Duresa	Tacking	Elasticitat
5b0	Grogós translúcid	Mitja	Una mica	No
5b1	groc (+)	Mitja (=)	Poc (+)	Si (++)
5b2	Groc (+)	Mitja (=)	Si (++)	Si (++)
5b3	Poc groc translúcid (-)	Dur (++)	No (-)	No (- -)
5b4	Groc (+)	Tou (-)	Si molt (+++)	Si molt (+++)

Resina	Color	Duresa	Tacking	Elasticitat
6b0	Grogós	Mitja	Si	Si
6b1	Grogós (=)	Mitja (=)	Un mica (+)	Si (=)
6b2	Groc (+)	Dur (++)	No (-)	No gaire (-)
6b3	Poc Groc translúcid (-)	Un mica dur (+)	Si (=)	No gaire (-)
6b4	Poc Groc (-)	Tou (-)	Si (=)	Si bastant (+)

Resina	Color	Duresa	Tacking	Elasticitat
7b0	Lleuger groc	Mitja	No	No
7b1	Groc (+)	Dur (+)	No (=)	No (=)
7b2	Lleuger groc (=)	Tou (-)	Si (+)	Bastant (++)
7b3	Poc groc (-)	Dur (++)	No (=)	No gens (- -)
7b4	Bastant Groc (++)	Bastant Tou (- -)	Si (+)	elàstic (+)

Taula 67 Propietats organolèptiques dels diferents films estudiats segons el reticulant aplicat

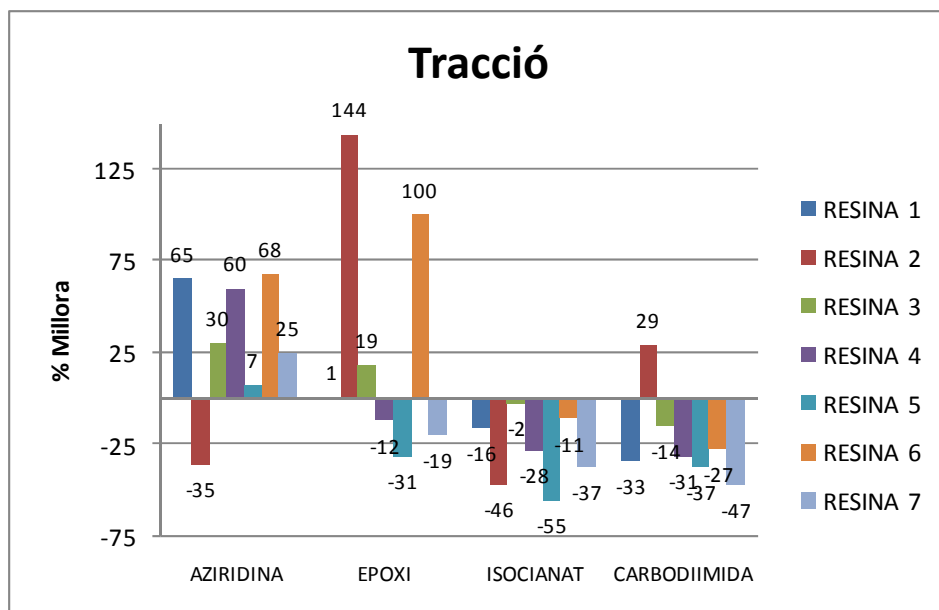
(+), (++) , (+++) valors superiors comparats amb la resina sense reticular

(=) valors iguals que la resina sense reticular

(-), (- -), valors inferiors o molt inferiors comparat amb la resina sense reticular

### 17.5.2. Propietats mecàniques. Tracció, allargament i mòdul

Els resultats aquí exposats s'expressen com a % de increment o decrement respecte a la resina sense reticular.



Imatge 63 Tracció respecte a la resina sense reticular, amb els diferents grups reticulants.

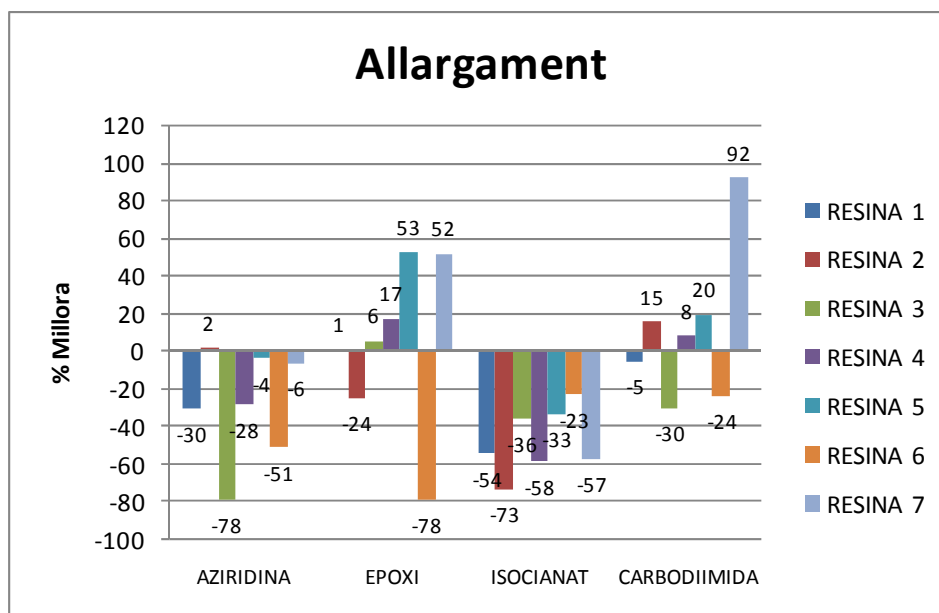
D'aquesta manera podem veure que en general la reticulació amb poliaziridina millora la tracció en 6 de les 7 resines.

En canvi el poliisocianat no millora la tracció de les resines.

Es corrobora que el grup aziridina no te massa efecte sobre les amides i grup nitril. En canvi te reacció amb els grups àcids, grup carbonil (AAEMA)

L'epoxi augmenta molt la tracció amb el grup nitril i el grup amina i una mica amb els grups àcid.

La policarbodiimida augmenta la tracció amb el grup nitril.



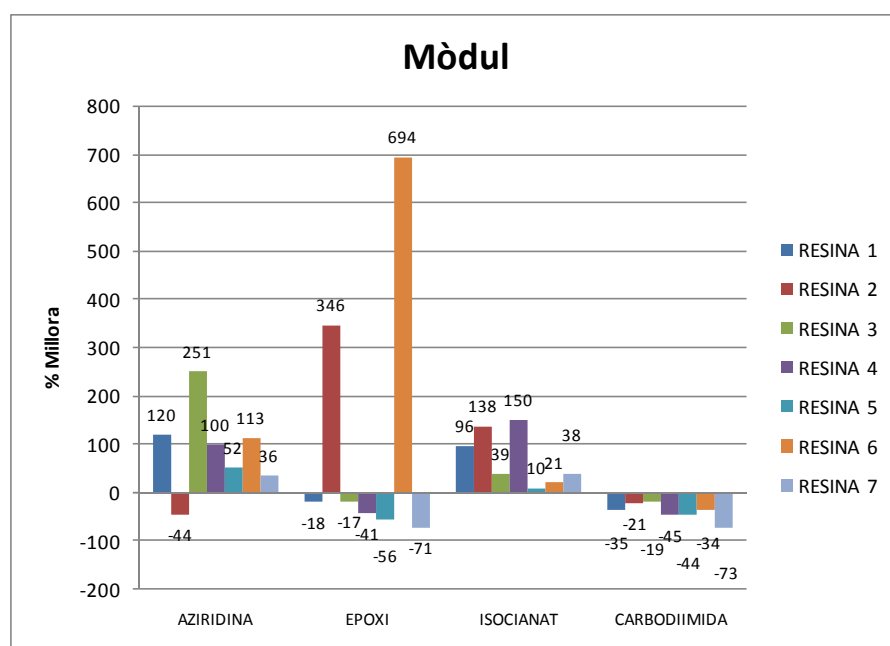
Imatge 64 % Allargament comparatiu a la resina sense reticular.

La poliaziridina fa perdre elasticitat de film amb totes les resines en les que millora la tracció, en canvi on no hi ha millora de tracció tampoc no hi ha pèrdua d'elasticitat. (grup nitril i grup amida)

Amb l'epoxi també passa semblant. En els grups on hi ha una millora de tracció hi ha una pèrdua d'allargament. En els grups nitril i amina. En els altres grups hi ha una millora d'elasticitat.

El poliisocianat hi ha pèrdua d'elasticitat en tots els grups. Encara que tal com s'ha vist no hi ha millora de tracció.

La polycarbodiimida hi ha disminució de l'allargament amb els grup carboxílic i grup amina.



Imatge 65 Mòdul d'elasticitat comparatiu a la resina sense reticular

La poliaziridina millora el mòdul d'elasticitat excepte amb el grup nitril.

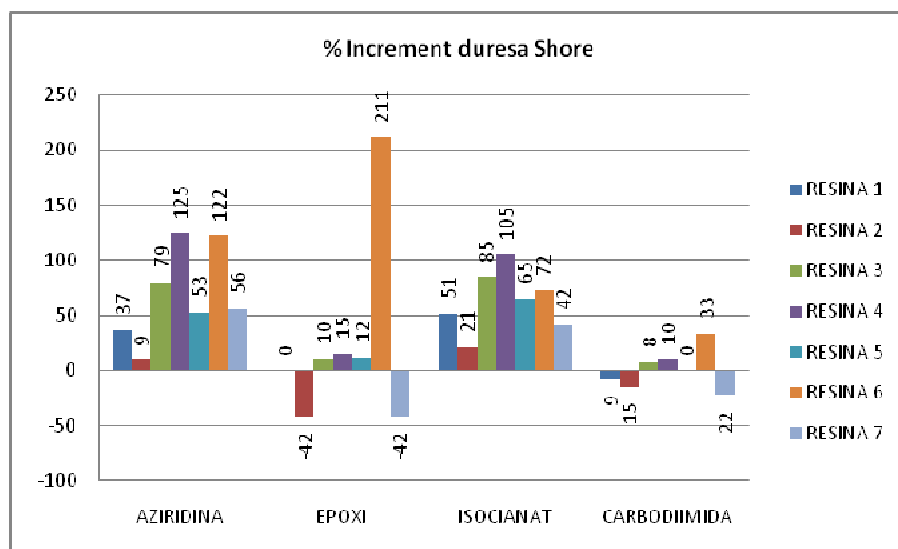
L'epoxi millora de manera molt significativa amb els grups nitril i amina.

El poliisocianat millora lleugerament el mòdul en tots ells excepte amb el grup amida

La polycarbodiimida no millora el mòdul d'elasticitat en cap dels grups funcionals. Es poden veure els valors obtinguts en l'annex pàg. 211.

### 17.5.3. Duresa °Shore

També es fa una comparació de la duresa sobre el film sense reticular. D'aquesta manera es veu on hi ha increments de duresa. Es poden veure els valors obtinguts a l'annex pàg. 227-228.



Imatge 66 Comparativa de la duresa Shore respecte a la resina sense reticular

Es pot veure clarament que la poliaziridina endureix tots els grups funcionals en major mesura els grups carbonil i els grup amina.

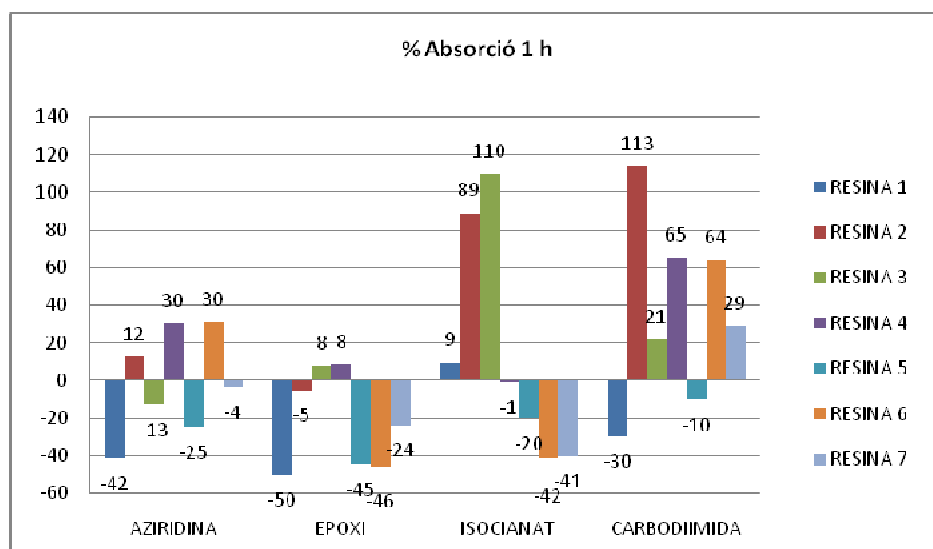
L'epoxi endureix de forma molt acusada el grup amina, no endureix el grup nitril ni el grup epoxi i no té influència amb la resina sense funcionalitzar.

El poliisocianat endureix a tots els grups funcionals però en major mesura el grup carbonil, seguit del grup àcid.

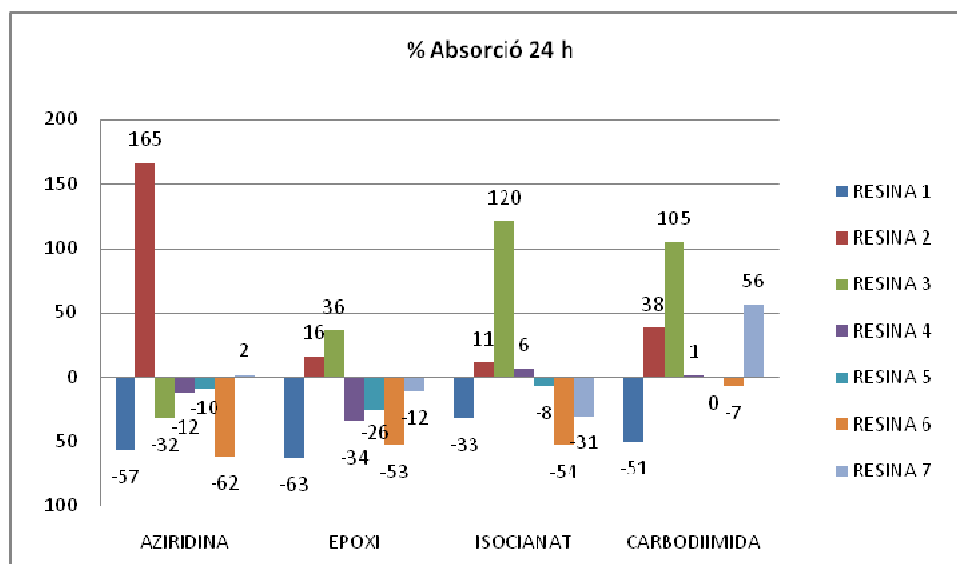
La policarbodiimida te poca influència en l'enduriment només en el grup amina

#### 17.5.4. Absorció d'aigua

Els resultats s'expressen com a percentatge d'increment o decrement respecte a l'absorció d'aigua del film sense reticular. Es poden veure els valors obtinguts a l'annex pàg. 233.



Imatge 67 % Comparació d'absorció d'aigua a 1 h dels diferents reticulants



Imatge 68 Comparació d'absorció d'aigua a les 24 h dels diferents reticulants

A l'absorció del films a una hora es pot veure segons els grups funcionals dels reticulants:

Aziridina: és la que te valors més dispersos en l'absorció d'aigua. Els grups on augmenta l'absorció d'aigua són: nitril, carbonil, amina.

Epoxi: és la que absorbeix menys aigua en comparació dels altres reticulants. Augmenta una mica en els grups carboxílic i carbonil.

Isocianat: te valors molt alts en el grup nitril i carboxílic.

Carbodiimida: en general absorbeix més aigua durant la primera hora respecte a les mateixes resines sense reticular.

Sembla ser que la poliaziridina no té un efecte de millora d'absorció amb el grup nitril. Amb l'epoxi té millores d'absorció en tots els grups excepte el grup nitril i el grup carboxílic. Cap dels tres altres reticulants no sembla que tinguin millora en l'absorció sobre el grup carboxílic ni en el grup nitril.

Al cap de 24 hores es pot observar, segons els diferents grups de reticulants:

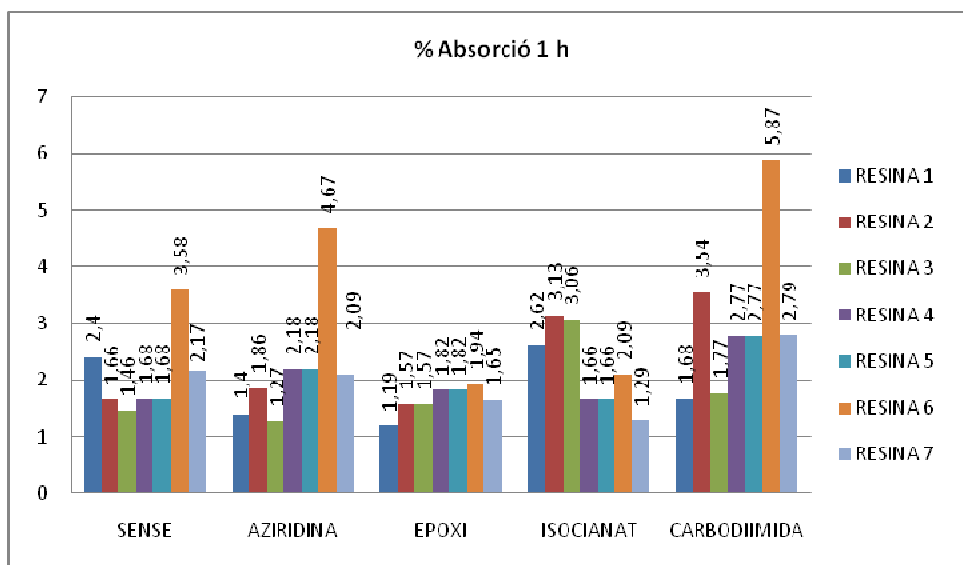
Aziridina: l'absorció disminueix amb tots els grups funcionals excepte amb el grup nitril. També coincideix amb el mateix grup que no augmenta ni en la tracció i és el que menys augmenta en la duresa del film. Sembla que l'aziridina no te millores mecàniques sobre el grup nitril.

Epoxi: finalment és el reticulat que te una millora en l'absorció en la majoria de grups. Excepte amb en el grup nitril i grup carboxílic.

Isocianat: l'absorció és molt més gran en el grup carboxílic.

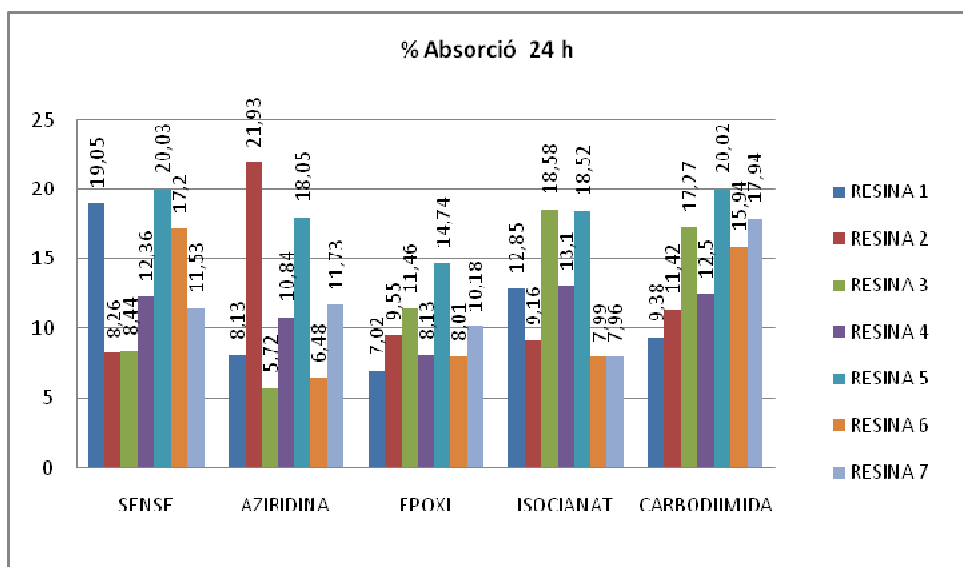
Carbodiimida: l'absorció no millora amb el grup nitril, carboxílic i epoxi. Sembla que la carbodiimida no te millores mecàniques sobre el grup epoxi de la resina 7.

Si tenim en compte el grup funcional:



**Imatge 69 % D'absorció d'aigua a 1 h segons els diferents grups de reticulants.**

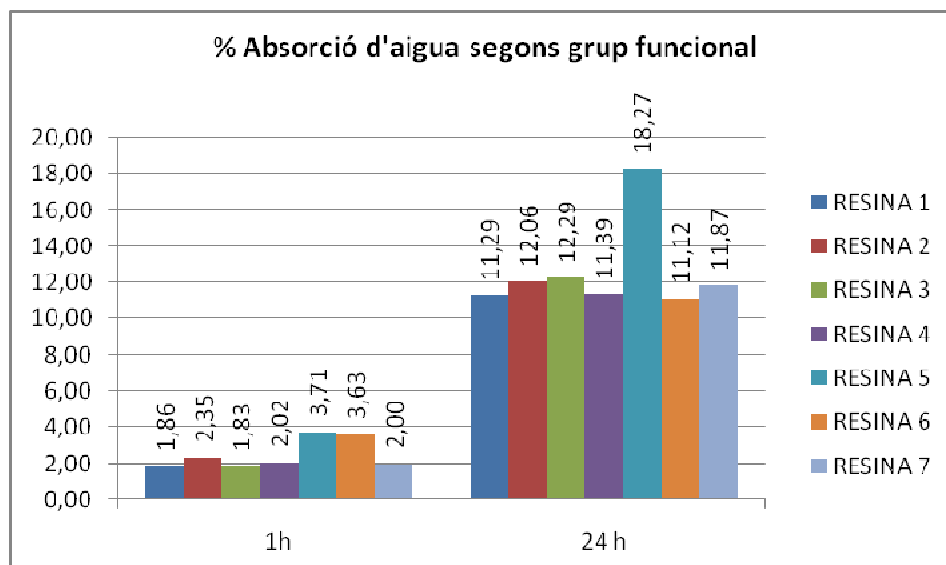
En general el grup amina té una absorció durant la primera hora més alta que els altres grups independentment del reticulat utilitzat. Es podria dir que té una velocitat d'hidratació més alta.



**Imatge 70 % D'absorció d'aigua a 24 h segons els diferents tipus de reticulants utilitzats.**

S'observa que el grup funcional que absorbeix més aigua és l'acrilamida. Per veure-ho millor es fa el promig de tots els valors segons el grup funcional independentment de la reticulació. Es pot veure clarament que la resina que absorbeix

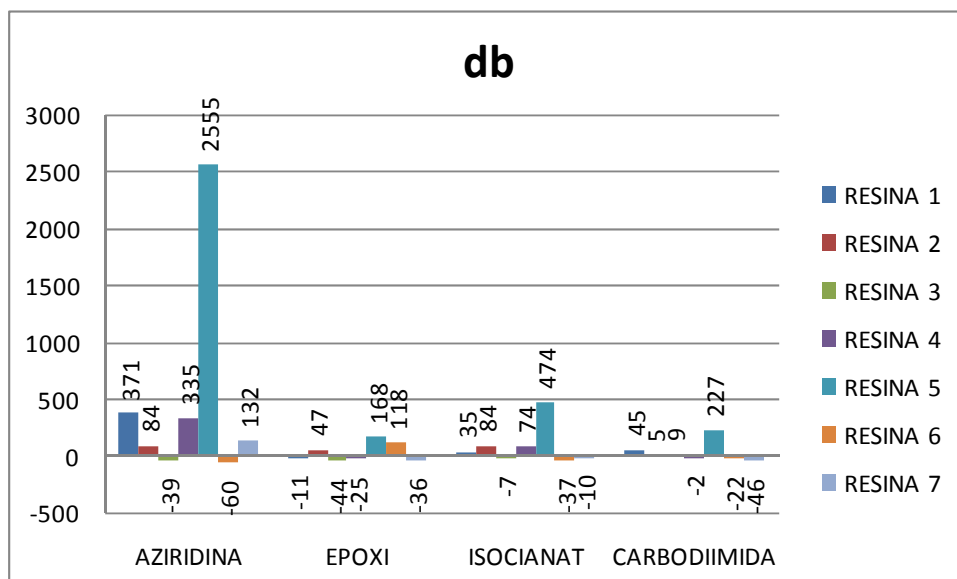
més aigua és la funcionalitzada amb amida. Tots els altres grups funcionals tenen una absorció molt semblant.



Imatge 71 % D'absorció d'aigua promitg segons el grup funcional de la resina acrílica.

### 17.5.5. Engroguiment

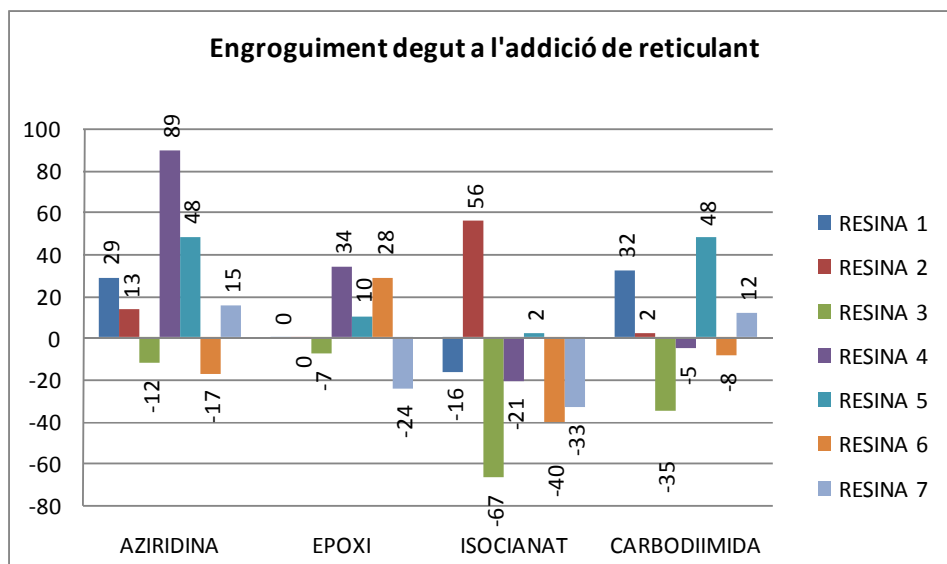
Els resultats s'expressen com a percentatge de db respecte a la resina sense reticular



Imatge 72 Engroguiment expressat com a percentatge respecte a la resina sense reticular.

Es pot veure com l'aziridina és el reticulant que produeix valors d'esgroguiment més elevats. El grup funcional que també té major esgroguiment és el grup amida. També s'ha pogut observar l'esgroguiment degut a l'addició del reticulant. El gràfic està expressat com a percentatge d'engroguiment respecte a la resina sense reticular.





**Imatge 73 Engroguiment degut a l'addició de reticulant.**

Es pot veure que el reticulant que engrogeix més des d'un principi és l'aziridina, el que té menys efecte sobre db són epoxi i carbodiimida. Els valors obtinguts es troben a l'annex pàg. 238.

### 17.5.6. Conclusions sobre els films reticulats

Una vegada fetes les proves amb els films reticulats podem extreure algunes conclusions, En primer lloc la poliaziridina sembla que no tingui cap efecte mecànic sobre el grup nitril ja que no té augments significatius amb la tracció, mòdul d'elasticitat i un lleuger augment en la duresa. Tampoc es veu una disminució en l'allargament a la ruptura. En l'absorció d'aigua tampoc es veu cap millora en aquest grup funcional ja que és el que té una absorció més gran que la resina sense reticular.

Quant es realitza l'acabat es pot veure que el grup nitril tampoc es veuen millores en l'adhesió de l'acabat en sec ni en humit. Tampoc en la resistència a la gota d'aigua això podria ser degut a què no hi ha millores en l'absorció d'aigua en el film. En canvi si que es veu certa millora en el frec humit i en el Taber, segurament és degut a que el film també és més dur. No es veuen millores en la flexió continuada, ja que l'augment en la duresa no ajuda a la flexió continuada.

En canvi el mateix grup nitril té un comportament diferent davant del reticulant isocianat. En el film no hi ha millores mecàniques com la tracció i l'allargament, en canvi hi ha un augment en el mòdul d'elasticitat i un augment en la duresa del film. També hi ha un molt lleuger augment en l'absorció d'aigua Això es tradueix en l'aplicació de l'acabat com una millora en l'adhesió seca i humida, i una lleugera millora en la resistència Taber.

El reticulant d'epoxi sembla que té efectes positius sobre grups nitril com ja hem dit i sobre tot en el grup amina ja que l'increment de la duresa és espectacular amb aquest grup funcional. El que es tradueix en una millora en la resistència Taber.

El poliisocianat encara que és un reticulant que no millora la tracció, té una lleugera millora amb el mòdul d'elasticitat amb la majoria de grups funcionals.

La policarbodiimida sembla que no tingui efectes positius davant del grup epoxi. No es veu millores mecàniques ni augment de la duresa del film. L'absorció tampoc té millores en aquest grup. Amb els altres grups funcionals té millores molt discretes, no augmenta en general les prestacions mecàniques dels diferents grups funcionals i és el reticulant que no augmenta la duresa del film.

En quan a l'esgrogueïment es pot veure que el que té més influència amb l'esgrogueïment fins i tot en la mateixa adició de reticulant és la poliaziridina.

El epoxi és el que té variacions més petites en l'esgrogueïment.

Després de 24 hores a 100°C podem veure que el grup funcional que pateix més esgrogueïment és el grup amida ja que amb tots els reticulants és el grup funcional que engrogueix més. El grup funcional que té menys efecte sobre l'esgrogueïment és el carboxílic.

Amb l'aziridina, l'efecte es potencia molt. Amb els altres grups funcionals, en general també hi ha un efecte d'esgrogueïment.

El reticulant que té menys efecte sobre l'esgrogueïment és la carbodiimida. Encara que els valors de l'epoxi i del poliisocianat tampoc són gaire elevats.

Tal com s'ha vist en alguns treballs publicats L.C.J. Hesselmans *et al.* és molt difícil de veure una correlació entre el comportament del reticulant en el film i el comportament del mateix reticulant en un acabat en la pell on intervingui la resina en qüestió. En l'acabat de la pell intervenen multitud de factors que poden fer variar les característiques finals del reticulació. En primer lloc hi ha el tipus de cuir, hi ha diferents estudis que veuen diferències substancials segons la curtició i la recurtició del cuir tal com va fer A. Bacardit *et al.* en els seus estudis de reticulants. Després hi ha els auxiliars que componen l'acabat, pigments, ceres, rellanants etc., que poden fer canviar les característiques de reticulació de l'acabat.

Es pot veure una certa relació entre l'absorció d'aigua del film i l'adhesió de l'acabat tant en sec com en humit. En la poliaziridina es compleix en tots els grups funcionals, també es pot veure com els films que absorbeixen més aigua, l'acabat té defectes permanents a la gota d'aigua.

En el poliisocianat es compleix en els casos més extrems. On l'absorció és més alta (resina 3, àcid carboxílic) l'adhesió humida és més baixa que la resina sense reticular. En canvi en la resina 6 amina on l'absorció és molt més baixa. L'adhesió és millor que la resina sense reticular.

Sembla també que hi hagi una relació directe entre l'augment entre la duresa del film i la resistència a l'abrasió Taber. Com més alta sigui la duresa millor resistència a l'abrasió. En aquest aspecte cal destacar que la reticulació amb poliisocianat augmenta la duresa °Shore en tots el grups funcionals i és el que te millor comportament a l'abrasió Taber. També aquesta relació també passa en els altres reticulants.

### **17.6. Resultats sobre pell acabada.**

#### **17.6.1. Absorció de la gota d'aigua**

En la següent taula es poden observar el resum dels resultats obtinguts. Es valoren els resultats a les 24h i els paràmetres a valorar són l'aparició de taques i l'inflament permanent de la pell.

	Sense reticulació	Aziridina	Epoxi	Isocianat	Carbodiimida
1b taques	+++	0	+	0	++
1b inflament	+++	0	0	0	0
2b taques	+++	+	++	+	+++
2b inflament	+++	0	0	0	0
3b taques	+++	0	+	0	+
3b inflament	+++	0	0	0	0
4b taques	++	0	0	0	0
4b inflament	++	0	0	0	0
5b taques	++	0	+	0	0
5b inflament	+	0	0	0	0
6b taques	++	+	0	0	0
6b inflament	+	0	0	0	0
7b taques	0	+	+	0	0
7b inflament	0	0	0	0	0

(+++) *molt important, (++) important, (+) lleugerament important, (0) sense defectes*

**Taula 68 Resultats de l'absorció de la gota d'aigua segons el tipus de reticulant utilitzat.**

En general es pot veure com que la pell sense reticular absorbeix la gota d'aigua produint defectes permanents en l'acabat, com poden ser les taques i l'inflament del cuir.

La poliaziridina te bons resultats quasi bé amb tots els grups funcionals, es veuen petits defectes de taques amb el grup nitril, grup amina i grup epòxi.

L'epoxi té bons resultats però comparativament amb els altres reticulants és el que té defectes de taques amb més grups funcionals.

El poliisocianat és el reticulant que millora més tant respecte a l'inflament del cuir com el de taques, excepte el grup nitril.

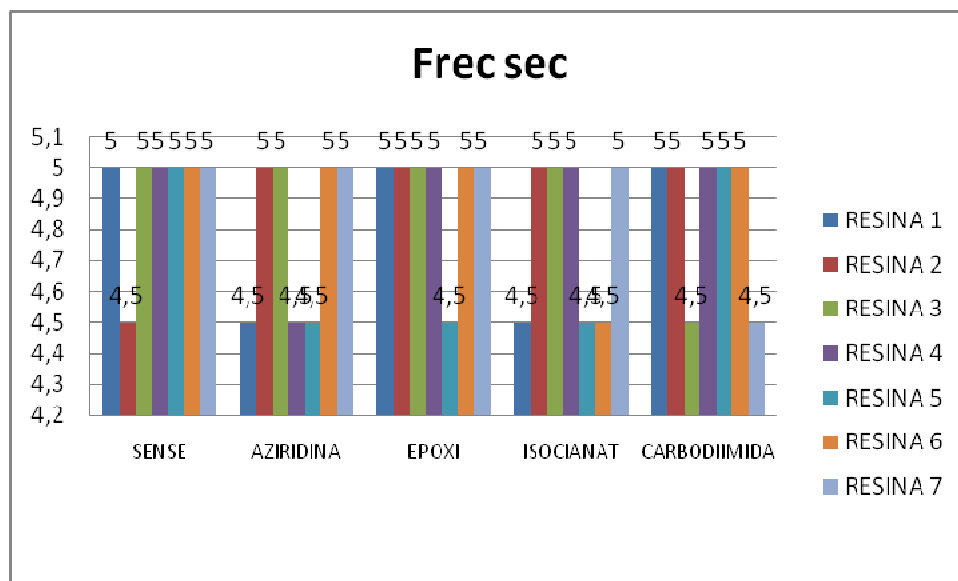
La polycarbodiimida no corregeix les taques amb la resina sense funcionalitzar i amb el grup nitril.

En quant als grups funcionals sembla que el grup nitril millora molt poc o no millora el defecte de les taques de l'acabat ja que amb tots els reticulants es produeixen taques en l'acabat.

### 17.6.2. Solidesa de l'acabat al freq IUF-450

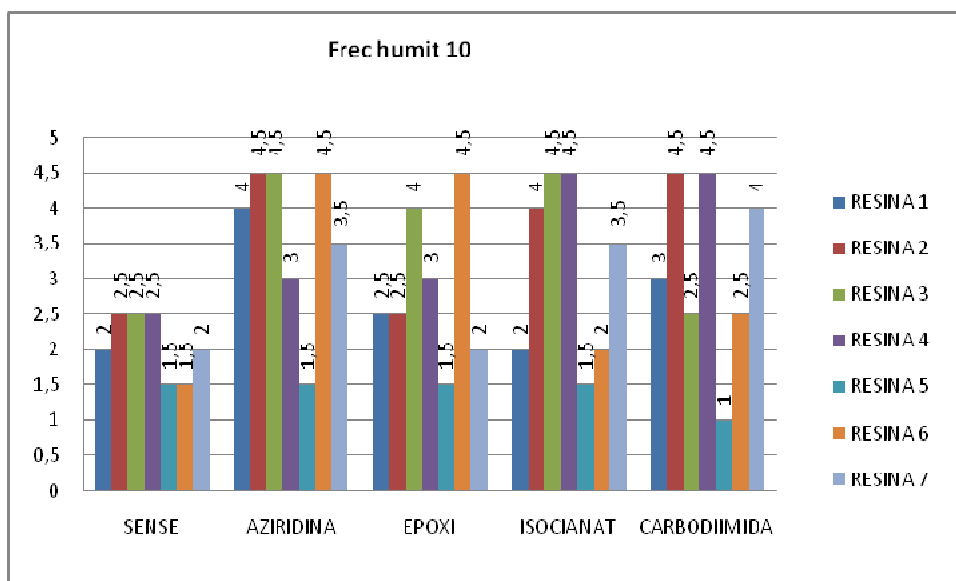
Es realitzen:

- Frec sec 500 cicles
- Frec humit 10 cicles
- Frec humit 20 cicles

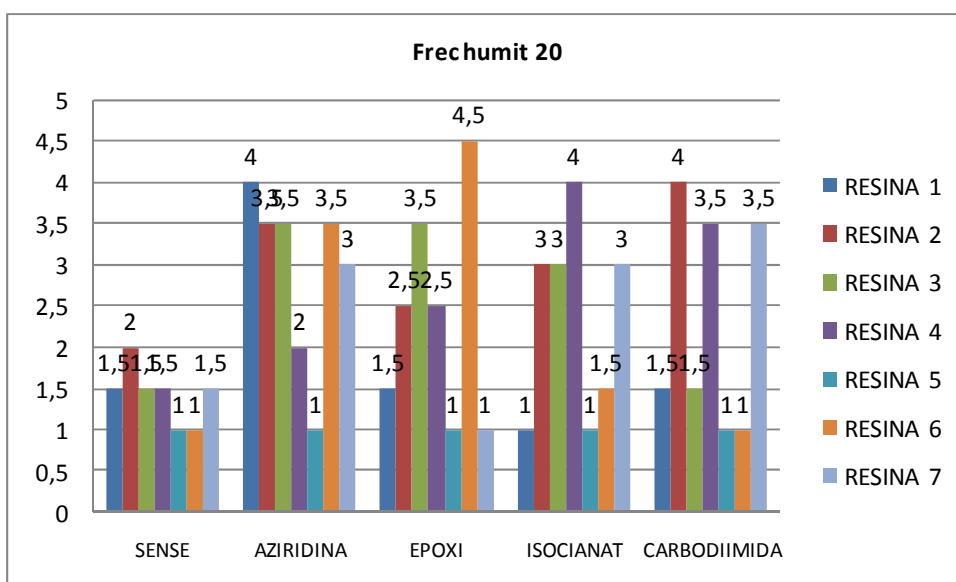


Imatge 74 Resultats obtinguts en el freq sec segons el tipus de reticulant utilitzat

Amb el freq sec les diferències observades no permeten extreure conclusions sobre la reticulació de les resines. S'obtenen valors molt semblants de les resines sense reticular respecte a les resines reticulades.



**Imatge 75 Resultats obtinguts en el frec humit amb 10 cicles i segons el tipus de reticulant utilitzat.**



**Imatge 76 Resultats obtinguts en el frec humit amb 20 cicles i segons el tipus de reticulant utilitzat**

En el frec humit es veuen diferències molt més clares entre la resina sense reticular i la resina reticulada.

La poliaziridina s'obtenen millores amb tots els grups funcionals excepte amb el grup amida (resina n°5). Millores importants en els grups sense funcionalitzar, nitril i carboxílic una mica menys amb el grup amida.

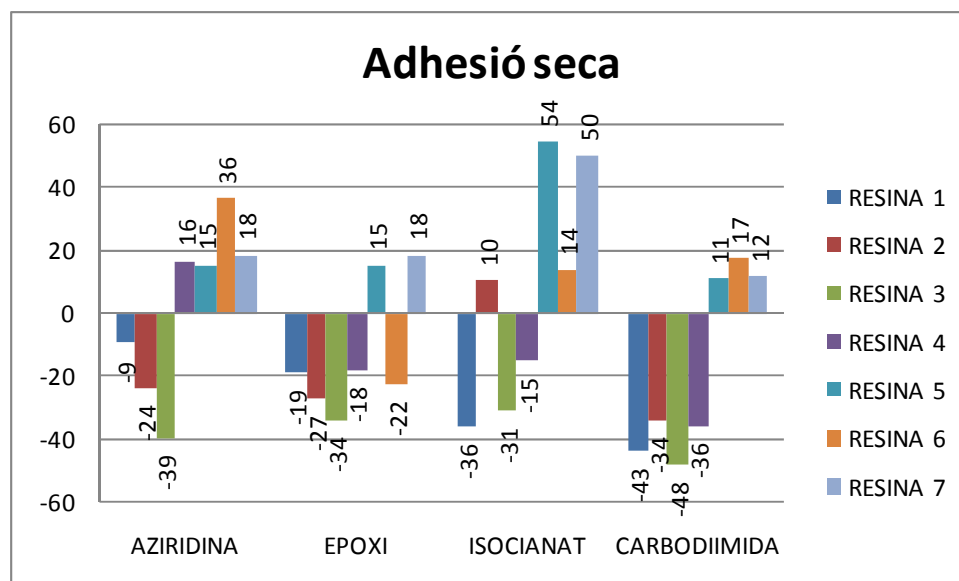
Amb el grup epoxi hi ha millores importants amb el grup carboxil i el grup amino, sense millores significatives amb els grups amida i epoxi.

El poliisocianat té millores importants amb el grup carbonil, també hi ha millores amb els grups nitril, carboxílic i epoxi. No hi ha millores amb els grups sense funcionalitzar i el grup amida.

La policarbodiimida té millores significatives en els grups nitril, ester i epoxi. No hi ha millores significatives amb els grups sense funcionalitzar, carboxílic, amida i amina. És el reticulant que ofereix menys millores amb el frec humit.

### 17.6.3. Adhesió de l'acabat IUF-470

Es realitza tant l'adhesió tant en sec com humit, després d'una hora en aigua.



Imatge 77 Percentatge de millora de l'adhesió en sec respecte a la resina sense reticular.

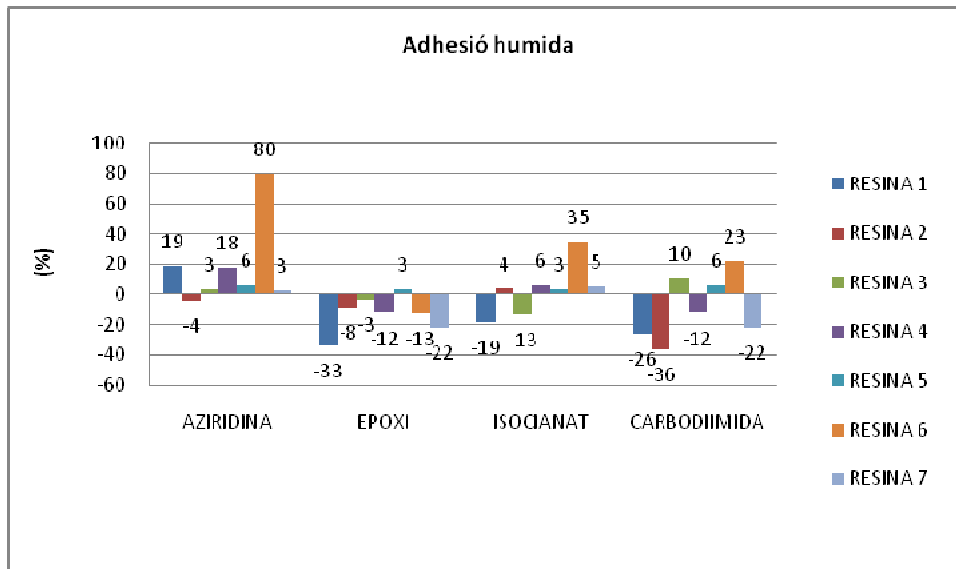
En l'adhesió seca es pot observar que alguns grups funcionals milloren amb els reticulants. La resina sense funcionalitzar no millora amb cap dels reticulants. El grup carboxílic tampoc no millora en cap dels reticulants.

El grup aziridina no millora amb el grup nitril. En canvi si que millora amb els grups carbonil, amida, amina i epoxi.

El grup epoxi millora amb els grups funcionals amida i epoxi.

El poliisocianat millora de forma molt clara sobre el grup amida i el grup epoxi

Amb la policarbodiimida s'obtenen valors més discrets d'adhesió de l'acabat en sec. Només millora de forma molt lleugera amb els grups amida, amina i epoxi.



**Imatge 78** Percentatge de millora de l'adhesió humida respecte a la resina sense reticular

El grup aziridina s'obtenen millores de valors en tots els grups funcionals excepte amb el grup nitril. Cal destacar la millora molt clara sobre el grup amina.

El grup epoxi no millora en general amb els grups funcionals. Hi ha una molt petita millora sobre el grup amida. Tots els altres grups funcionals estan per sota respecte de la resina sense reticular.

El grup isocianat hi ha millores importants sobre el grup amina. No es produeixen millores en la resina sense funcionalitzar i amb el grup carboxílic.

La policarbodiimida només s'obtenen millores amb el grup carboxílic, grup amida i el grup amina.

Respecte a l'adhesió de l'acabat els millors reticulants són la poliaziridina i el poliisocianat. Els altres dos reticulants tenen millores molt pobres respecte a les resines sense reticular.

#### **17.6.4. Solidesa a la flexió continuada IUP-20**

Es realitzen dos tipus d'assajos tant amb la resina sense reticular com amb la resina reticulada en cadascun dels reticulants escollits.

- Flexió seca 100.000 cicles
- Flexió humida 5.000 cicles

	Sense reticulació	Aziridina	Epoxi	Isocianat	Carbodiimida
1b seca	+++	+	++	+	+
1b humida	s.d.	+	s.d.	s.d.	s.d.
2b seca	+	+	+	++	+
2b humida	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.
3b seca	+	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.
3b humida	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.
4b seca	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.
4b humida	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.
5b seca	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	+
5b humida	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.
6b seca	s.d.	s.d.	+	s.d.	s.d.
6b humida	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.
7b seca	s.d.	s.d.	+	+	+
7b humida	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.

s.d.=sense defectes, (+++) molts defectes, (++) alguns defectes, (+) pocs defectes

**Taula 69 Resultats obtinguts en la flexió continuada en sec i en humit.**

En primer lloc es pot observar que la resina sense funcionalitzar, presenta pitjor resistència a la flexió que les resines funcionalitzades. A més, els reticulants aplicats en aquesta resina no milloren substancialment la flexió.

Tampoc es veuen millores amb la resina funcionalitzada amb acrilonitril. No presenta millores amb cap dels reticulants.

Es veu una lleugera millora amb el grup carboxílic ja que la reticulació millora la flexió seca en tots els reticulants.

Es veu també un lleuger empitjorament de la resistència a la flexió amb la reticulació amida-carbodiimida, amina-epoxi i la combinació de la resina epoxi amb epoxi, poliisocianat i policarbodiimida.

En la flexió humida no es veuen tendències clares ja que la majoria d'assajos no mostren defectes significatius.

### 17.6.5. Resistència a la abrasió Taber

Les condicions d'assaig són:

100 cicles CS-100, 1 kg

Es realitza l'assaig tant amb la pell acabada sense reticular com amb la pell acabada i reticulada amb els diferents grups de reticulants.



	Sense reticulació	Aziridina	Epoxi	Isocianat	Carbodiimida
1b	+++	++++	+	++	++++
2b	++++	+	+	++	+
3b	+++++	+	0	+	+
4b	+++	++	++	+	0
5b	++	+	0	0	0
6b	+++	0	0	+	++
7b	0	++	++	+	++

+++++ danys màxims,+ danys mínims, 0 sense punts de ruptura

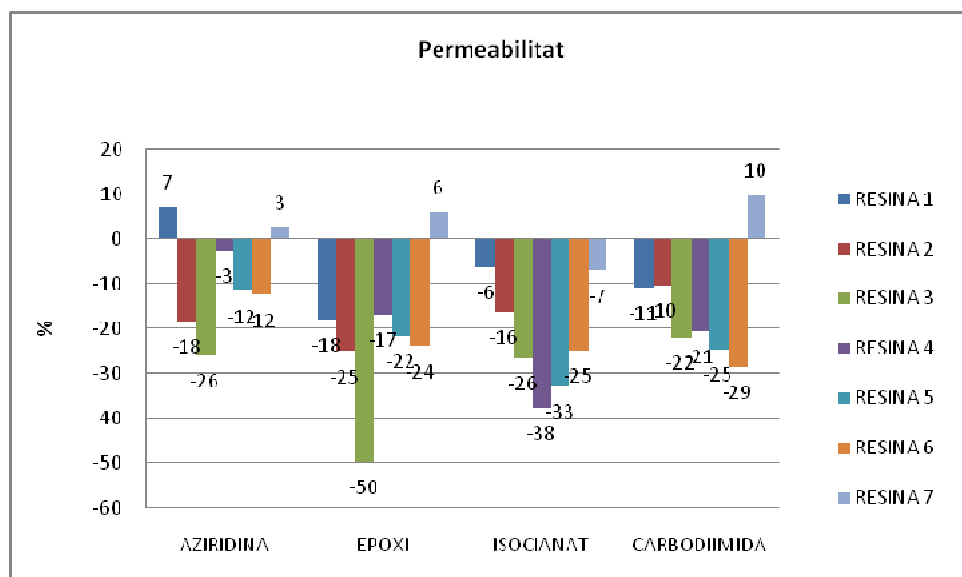
**Taula 70 Resultats obtinguts en l'assaig de l'abradió Taber.**

En general es veuen millores respecte a les resines sense reticular. La resina sense funcionalitzar no s'observen grans millores respecte a la resina sense reticular.

El reticulant que presenta millores destacables és el grup epoxi. Es pot veure com pràcticament no hi ha ruptures amb l'àcid carboxílic, amida i amina.

La polycarbodiimida és el segon reticulant en quan a les millores al desgast. Cal destacar l'absència de ruptures totals en el grup carbonil i grup amida.

### 17.6.6. Permeabilitat al vapor d'aigua IUP-15

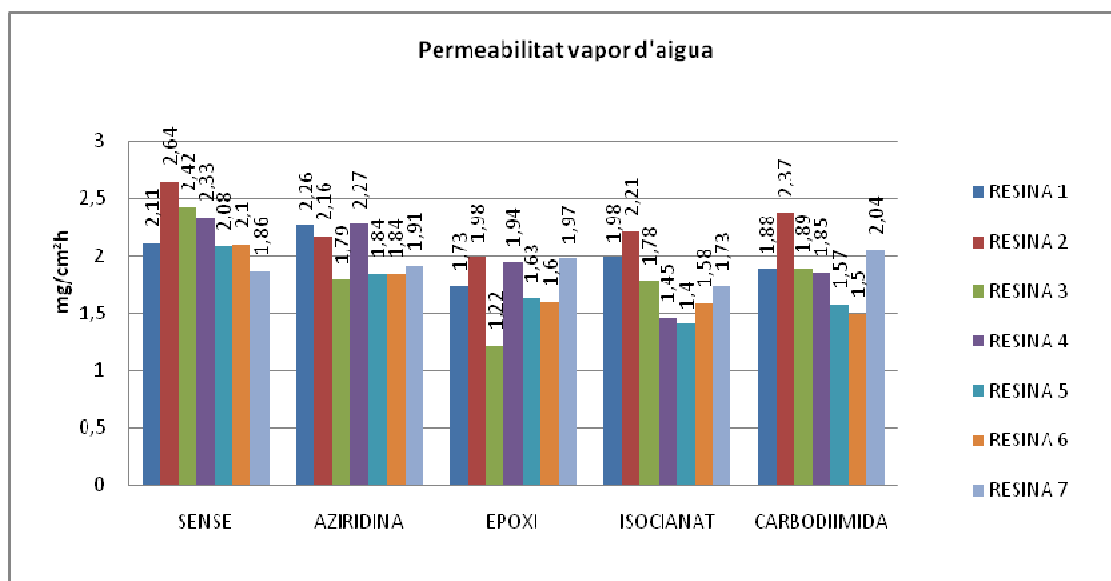


**Imatge 79 Percentatge de millora de la permeabilitat al vapor d'aigua respecte a la resina sense reticular.**

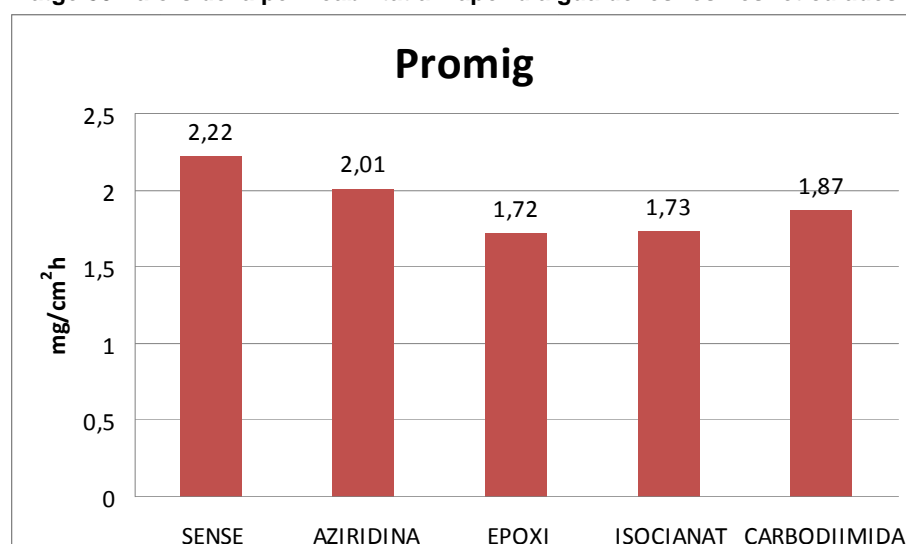
Es pot observar a grans trets que la reticulació perjudica la permeabilitat al vapor d'aigua.

La majoria de reticulants tenen menor absorció.

L'única resina que presenta una lleugera millora amb la reticulació és la resina n° 7 (epoxi).



Imatge 80 Valors de la permeabilitat al vapor d'aigua de les resines reticulades.

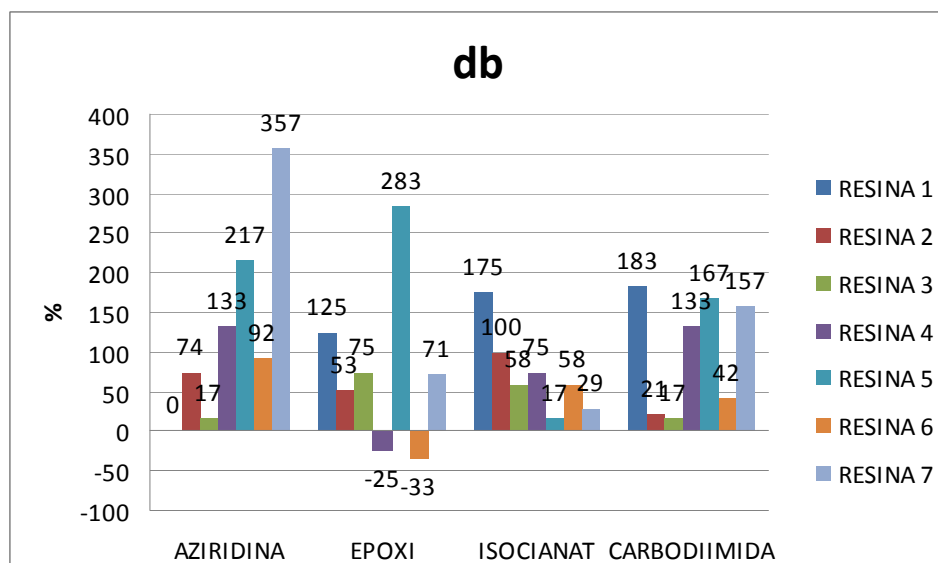


Imatge 81 Valors de la permeabilitat al vapor d'aigua promig segons el tipus de reticulant.

Si fem el promig amb totes les resines, podem observar com l'aziridina és el reticulant que disminueix menys l'absorció al vapor d'aigua respecte a les resines sense reticular. En canvi, el grup epoxi és el que té menys permeabilitat al vapor d'aigua. Els valors es troben a l'annex en el capítol assajos en pell pàg. 276.

### 17.6.7. Engroguiment 24 h a 100 °C

El següent gràfic està expressat com a % d'increment o decrement de l'engroguiment respecte a la resina sense reticular.



**Imatge 82** Valors db expressats com a percentatge respecte a la resina sense reticular.

Si comparem respecte a la resina sense reticular, es pot observar com tots els reticulants tenen un efecte d'esgrogueiment. El reticulant que l'efecte és més acusat és l'aziridina.

Els altres reticulants tenen menys efecte d'engrogueiment encara que la resina 5 d'amida té un comportament més acusat. Els valors obtinguts estan a l'annex pàg. 238.

### 17.6.8. Influència del color final de l'acabat amb els reticulants

Per fer l'estudi dels reticulants i per minimitzar possibles efectes dels altres productes auxiliars s'ha procedit de la següent forma:

S'ha preparat una solució mare on hi havia tots els productes (resina, pigment, cera, caseïna i aigua). S'han extret unes alíquotes. En aquestes alíquotes s'ha afegit la quantitat corresponent de reticulant. I seguidament s'ha aplicat sobre trossos de pell, la mateixa quantitat i amb el mateix procés d'acabat.

Finalment s'han fet tots els tests.

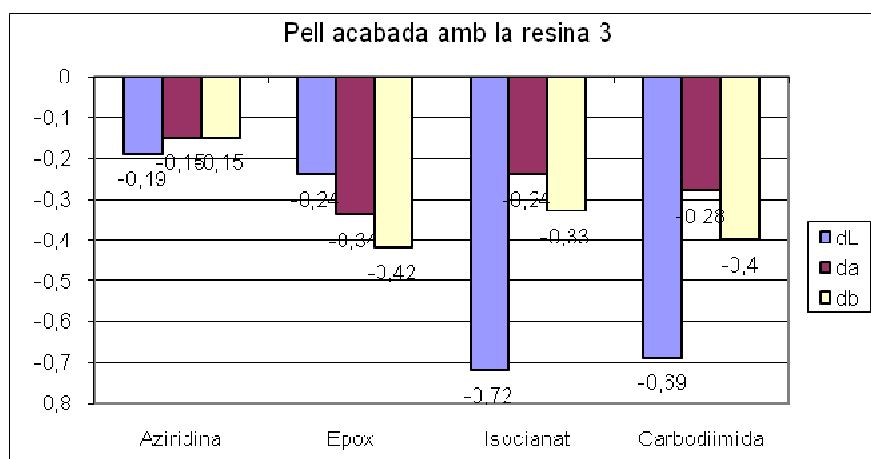
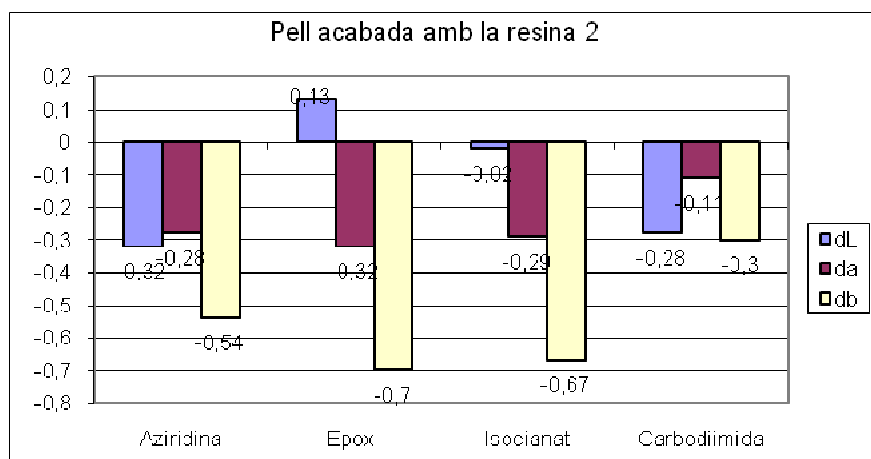
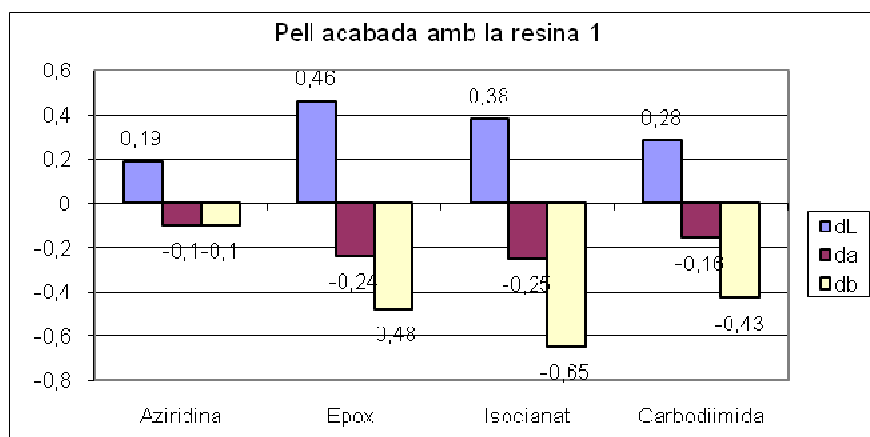
Un dels factors que hem vist que pot tenir certa importància sobre tot en acabats on l'ajust de color sigui molt important per exemple tapisseria automòbil i pells d'alta qualitat pot ser la variació que pot fer del color l'addició del reticulant.

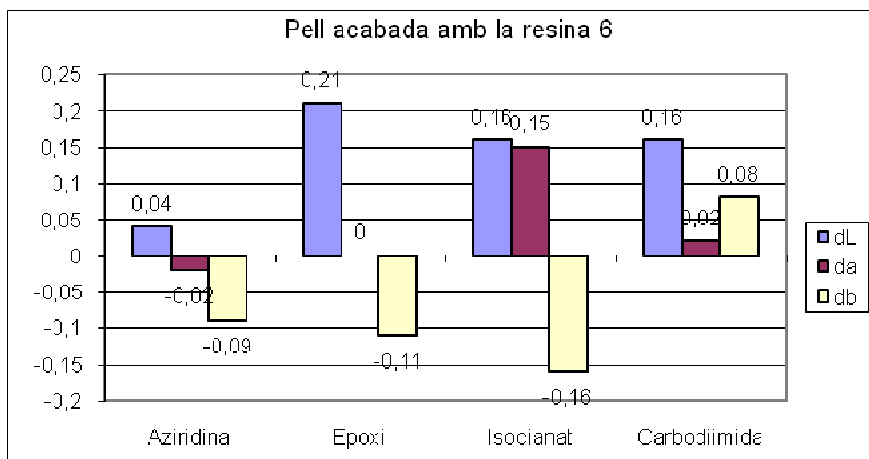
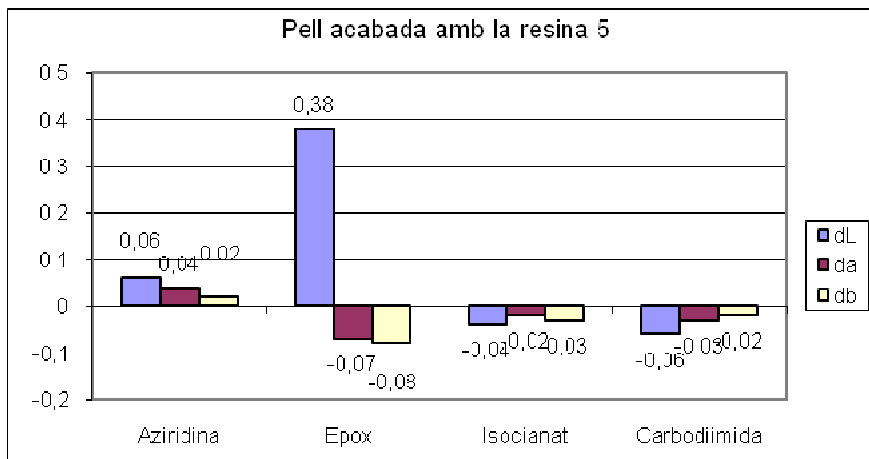
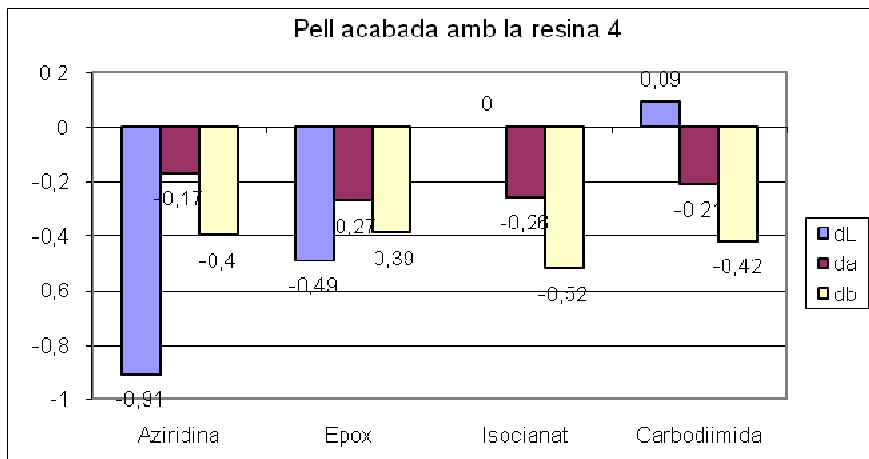
Per aquest motiu s'ha valorat els trossos un cop acabats respecte a la mostra sense reticular.

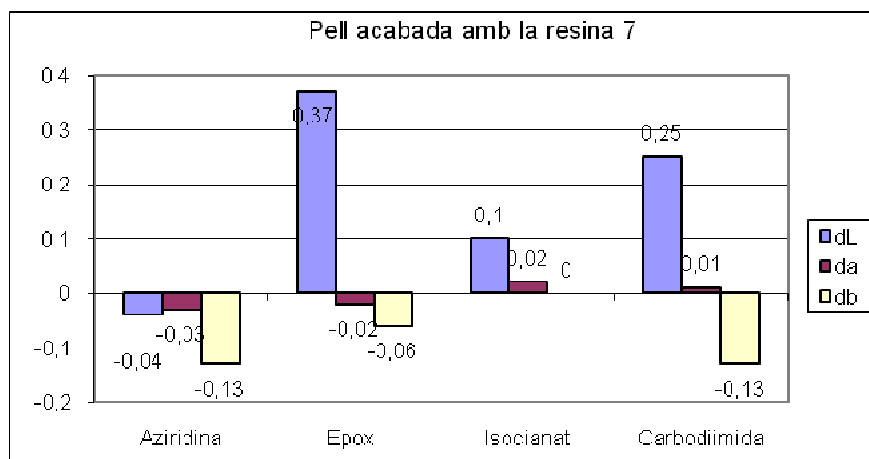
S'han extret els DL, Da i Db de la mostra reticulada respecte a la mostra sense reticular.

Normatives consultades d'automoció (VW 50190, nov. 2000) esmenten que variacions en negre superiors a 0.45 per DL i/o superior a 0.35 per Da, Db en materials per interior de cotxe no estan acceptades, ja que són suficientment grans com per poder observar diferències de color entre les diferents parts de l'interior del cotxe.

S'han obtingut les següents diferències de color degut al reticulant. Els valors complets es troben en l'annex pàg. 245.







Imatge 83 Valors dL, da i db de totes les resines reticulades respecte a la resina sense reticular. Es pot observar la influència del reticulant en l'assaig d'envelliment.

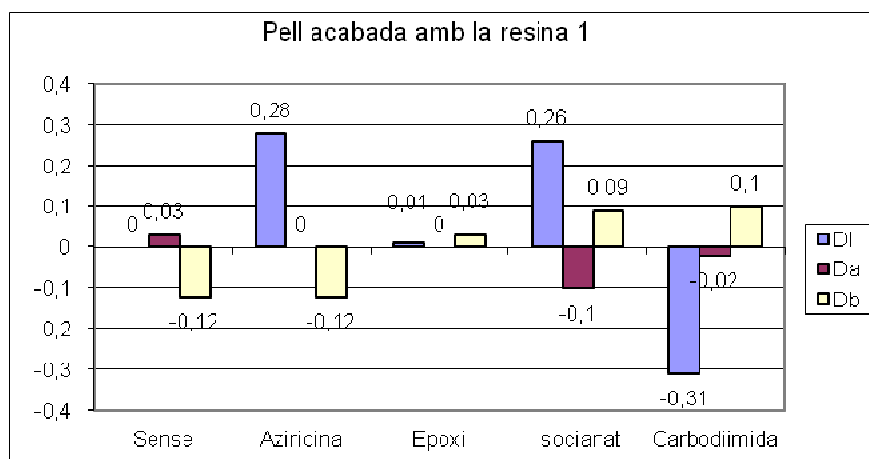
La resina 5, 6 i la 7 és la que tot i patir variacions de color sobretot en la coordinada DI, no són prou importants per suposar un canvi important en el color després d'afegir el reticulant.

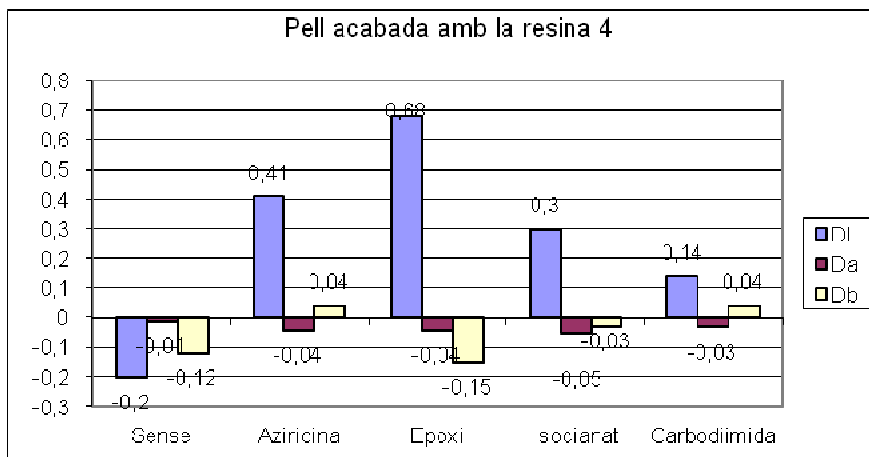
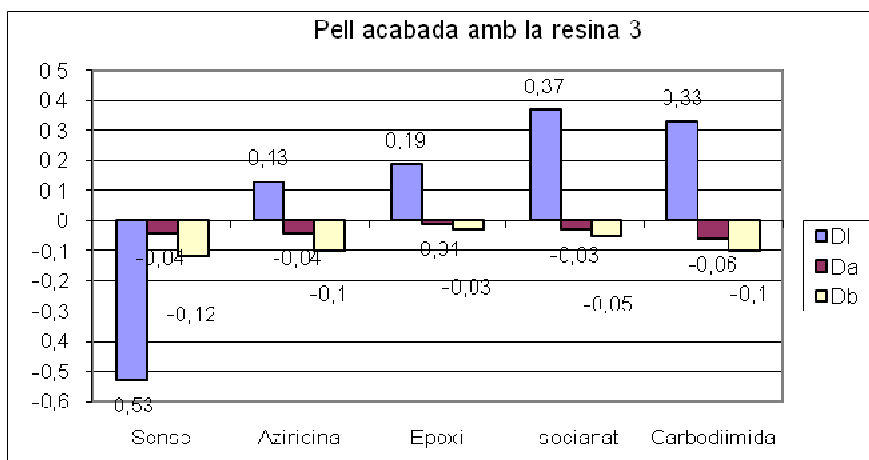
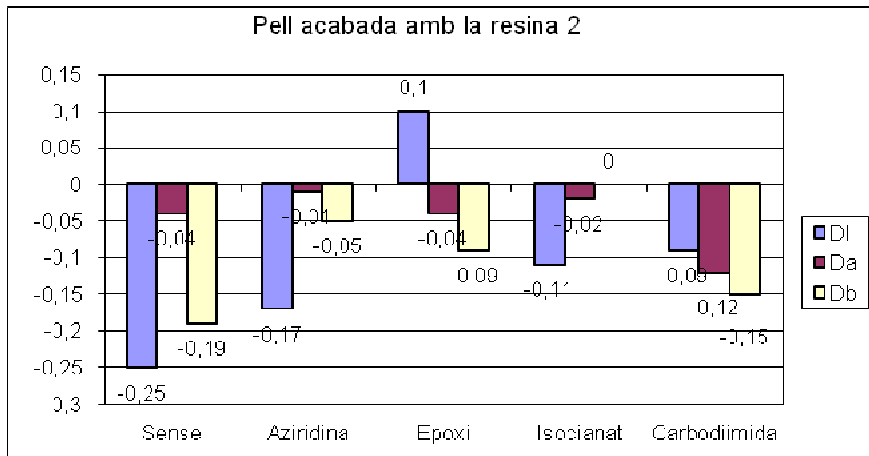
La resina n°2 és la que pateix més variació en la coordinada Db. En les altres resines 1,3 i 4 depèn del reticulant utilitzat que es produeixen variacions importants de color. Per exemple, en la resina funcionalitzada amb àcid metacrílic (resina n° 3) hi ha una variació molt important de DI amb els reticulants de isocianat i carbodiimida, en canvi, en la resina 4 funcionalitzada amb carbonil, (AAEMA), es produeix un canvi molt important de DI amb la reticulació amb poliaziridina.

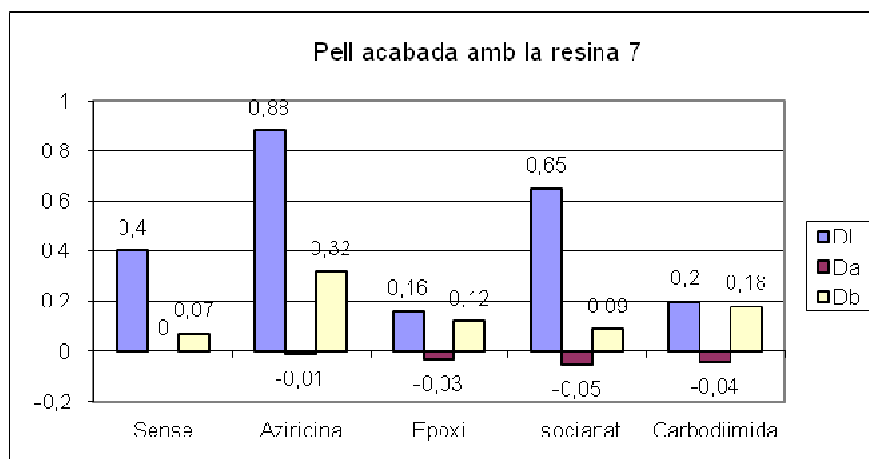
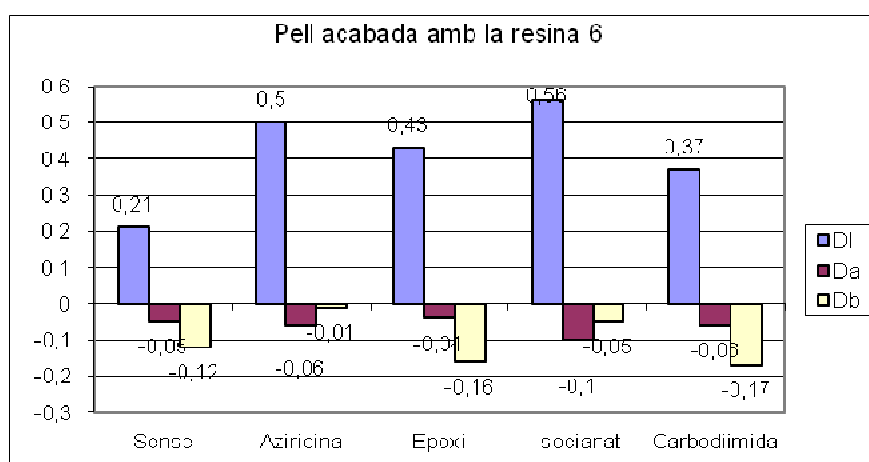
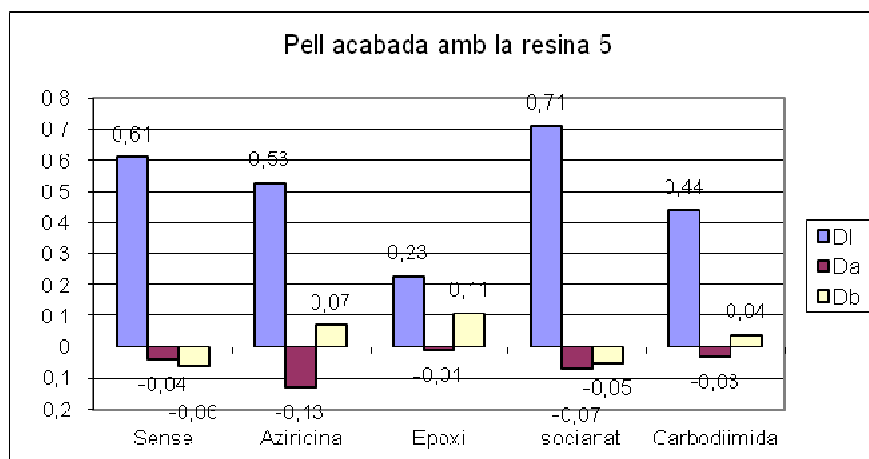
També s'ha fet que aquestes mateixes pells s'han col·locat en un assaig d'envelliment 24 h a 100 °C per veure com varia el color.

S'han buscat també les coordenades DI, Da i Db respecte al mateix acabat abans i després de l'assaig d'envelliment.

Les diferències van ser les següents.







Imatge 84 Variació del color de l'acabat de la pell abans i després de l'assaig d'envelliment.

Pell acabada amb la resina 1 no té gaire variació sobre les coordenades Cielab. En tots els reticulants el seu comportament és bo.



Pell acabada amb la resina 2 encara que les variacions de color són més grans que la resina 1 estarien en uns límits baixos, per tant també es considera que el comportament és bastant bo.

Pell acabada amb la resina 3 es pot observar que hi ha una aclariment en tots els reticulants (DI positiva) però la variació de da i db és mínima.

Pell acabada amb la resina 4 es pot observar que hi ha variacions importants de DI en concret pateix un aclariment del color les variacions son prou importants per tenir-ho en compte. Sobretot amb els reticulants d'epoxi i poliaziridina.

Pell acabada amb la resina 5, les variacions de DI són prou importants per tenir-ho en compte en quasi tots els casos sobretot en poliisocianat i poliaziridina. També es veuen amb la resina sense reticular, es pot pensar que gran part d'aquesta variació es deu a la pròpia resina.

Pell acabada amb la resina 6, hi ha un aclariment en tots els casos, hi ha una part deguda a la pròpia resina, però la resta de reticulants actuen en la mateixa direcció i s'obtenen valors molt alts.

Pell acabada amb la resina nº 7, es pot veure un increment de DI amb la reacció amb poliaziridina com amb poliisocianat, són canvis prou importants per tenir-ho en compte.

### **17.6.9. Conclusions sobre els acabats reticulats en pell**

Una vegada fetes les proves sobre els acabats reticulats podem extreure les següents conclusions:

En general tots els reticulants que s'han utilitzat es comporten de forma adequada en l'aplicació de l'acabat del cuir.

En general s'ha pogut veure que la utilització de reticulant en l'acabat de la pell millora per exemple el comportament d'absorció d'aigua, per contra es veu un empitjorament en el paràmetre de la permeabilitat del vapor d'aigua. Degut en part a la formació de nous enllaços entre les diferents cadenes de polímers que "bloquegen" el pas de l'aigua però també impedeixen que el vapor pugui fluir a través de l'acabat. El reticulant que afecta més en la permeabilitat al vapor d'aigua sembla ser que és l'epoxi i el poliisocianat, aquest últim podria ser degut a la seva capacitat de reticular amb l'aigua present amb el mateix acabat.

Les solideses al fregament han millorat en la majoria de casos. En algun grup funcional no s'han obtingut millores com pot ser el cas de la acrilamida i els diferents reticulants.

També s'ha vist que alguna relació entre grup funcional i reticulant com pot ser en l'acrilnitril-poliiaziridina no hi ha millores en alguns paràmetres. Per tant, també queda palès que els diferents grups funcionals reaccionen amb uns reticulants concrets, sense que hi hagi un reticulant universal per tots els grups funcionals.

Respecte a l'adhesió de l'acabat en sec es pot veure que hi ha dos grups funcionals que incrementen l'adhesió en tots els reticulants. Aquests grups funcionals són: acrilamida i epoxi seguida del grup amino terciari (MADAME) que ho fa en tres dels quatre reticulants. A grans trets es pot pensar que la millora d'adhesió en sec no passa per realitzar un reticulat de la capa de fons, al menys en la majoria de resines sobretot si no està funcionalitzada ja que la resina sense funcionalitzar no presenta cap millora en cap dels reticulants.

En canvi en l'adhesió en humit es pot veure que es produeix una millora molt substancial amb el grup funcional amino terciari (MADAME) ja que millora en tres dels quatre reticulants exceptuant el grup epoxi. S'obtenen millores en la majoria de resines amb els reticulants de poliiaziridina i poliisocianat.

En la flexió continuada s'ha pogut veure que en algun cas s'ha vist millores. Cal destacar que en la majoria de casos s'ha superat les especificacions d'anàlisi de 100.000 cicles en sec i de 5.000 cicles en humit. Per veure diferències s'hauria de realitzar els assajos més agressius.

En la resistència de Taber, en general hi ha un millor substancial de les resines que estan funcionalitzades amb l'abració Taber. Obtenint els millors valors amb l'epoxi.

#### **17.6.10. Conclusions sobre l'estudi de reticulants en grups funcionals**

Una vegada realitzat l'estudi es pot concloure que les diferents resines funcionalitzades presenten millores en presència de reticulants, encara que no s'ha pogut trobar un reticulant universal per tots els grups funcionals, si que s'ha vist que els reticulants utilitzats reaccionen de forma evident en la presència de resines funcionalitzades.

També s'ha pogut veure que millores molt evidents en alguns paràmetres concrets poden ser un empitjorament real en l'aplicació de l'acabat. En aquest cas cal destacar la reacció entre el grup amina (resina nº 6) i l'epoxi ja que en la reacció amb els films es pot veure clarament un augment extraordinari en comparació amb les altres resines de la resistència a la tracció, del mòdul d'elasticitat i de la duresa °Shore, en canvi es pot veure una disminució en la capacitat d'allargament. Llavors en l'aplicació de l'acabat en el cuir es tradueix en un empitjorament en la flexió continuada ja que el film s'ha tornat fràgil i poc

elàstic. En canvi es veu també una millora en l'abradió Taber ja que actua una mica com un acabat vitrificat. Creiem que pot ser la combinació de varis paràmetres en el film que fan que en l'aplicació de l'acabat sigui pitjor que la resina sense reticular. En canvi aquest mateix cas millora de forma molt espectacular el frec humit. En part per que la reticulació també fa disminuir l'absorció d'aigua del mateix film.

Per exemple en la resina 3 amb poliaziridina es pot observar que la disminució de l'allargament a la ruptura té valors iguals que en el cas anterior però l'augment del mòdul d'elasticitat no és tant espectacular com en el cas de resina 6 amb epoxi. La duresa tampoc augmenta tant i al final en el cas de les flexions no es veu un empitjorament dels valors obtinguts sinó el contrari.

En el cas dels frecs també baixa l'absorció d'aigua del film i el frec humit millor de forma significativa.

Per tant, es pot concloure que per assolir les exigències dels articles en cuir cal millorar de forma equilibrada totes les propietats de la resina.

Per un costat s'ha vist que propietats dels films reticulats es poden traslladar a l'aplicació de l'acabat.

També s'ha pogut veure que hi ha alguna interacció entre reticulants i resines funcionalitzades que a priori i segons la bibliografia no presentaven possibles millores com és el cas de la resina d'acrilonitril i resina amina reticulats amb epoxi. Es va poder observar que les propietats mecàniques dels films semblava que hi hagués una millora substancial ja que el mòdul d'elasticitat augmentava de forma significativa, l'elasticitat baixava i en el cas de la resina 6 reticulada amb grup epoxi augmentava la duresa. Va fer pensar que es podria donar un cas de reacció entre el grup epoxi i els grups acrilonitril i amino terciari, per aquest motiu es va decidir realitzar l'estudi de resines reactives amb aquestes dues combinacions.

## 18. RESINES REACTIVES

En aquest capítol estudiarem les reticulacions basades amb la resina epoxi principalment i amb altres grups funcionals reactius.

Reticulacions amb epoxi.

Les resines epoxi no poden reticular per si mateixes, sinó que necessiten d'altres grups funcionals[127]. Per aquest motiu s'ha pensat en la combinació de dues resines acríliques una funcionalitzada amb grup epoxi i l'altre amb altres grups funcionals que prèviament s'han consultat a la bibliografia i que presenten possibilitats reals de reticulació.

Segons la bibliografia el grup funcional epoxi pot reaccionar amb:

Grups carboxílics

Grups anhidre

Grups amino

Les reaccions de reticulació depenen del grup funcional que es trobin.[128]

A l'hora de fer una acabat en la pell, hi ha un paràmetre important, que s'ha de tenir en compte tant a nivell de laboratori com a l'aplicació de l'acabat a nivell de producció.

Aquest concepte és el "pot-life". Aquest paràmetre és el que mesura el temps en què el reticulant pot estar en la solució sense alterar les seves característiques. En certa manera és el temps en que el reticulant es manté estable i sense reaccionar.

Un pot-life curt implica que el reticulant actua de forma ràpida, en el moment de la solució o en el mateix moment que entra amb contacte amb les resines. En molts casos es pot apreciar per un augment de la viscositat de la solució. Aquest pot-life curt pot donar, un cop aplicada la solució sobre la pell, una reticulació ràpida donant problemes d'adhesió entre les diferents capes de l'acabat.

En el nostre cas, com que es tracta de capes de fons, pot provocar que una vegada aplicat el fons, es produeixi una reticulació que no permeti acabar amb les capes posteriors d'aprest.

En canvi un pot-life molt llarg permet aplicacions més còmodes a nivell industrial perquè el temps d'aplicació entre capes pot ser mes llarg i permet ajustar l'acabat sense el factor temps.

Com a inconvenient podem dir que un pot-life molt llarg implica també que les solidesses no s'aconsegueixen fins al cap de molt temps i per tan és difícil de determinar si un acabat esta dins d'especificacions o no, el que augmenta el temps de producció.

Segons estudis ja realitzats les resines epoxi milloren sensiblement la tracció i el mòdul d'elasticitat [129]. S'obtenen millores en la corrosió i resistència als solvents.[130].

En els acabats de la pell hi ha estudis que indiquen que milloren el frec humit i que no tenen influència negativa en la resistència a la flexió continuada [131]. El problema més gran que podem trobar en la reticulació amb resines epoxi és el seu llarg temps de reticulació. En alguns estudis s'indica que els valors màxims de solidesses en l'acabat d'una pell pot ser al voltant de 30 dies [132].

Per escurçar aquest temps es pot treballar amb temperatura, però no es pot oblidar que la temperatura en alguns articles pot afectar de manera negativa a la pell, un clar exemple seria en pells vegetals. [133].

Alguns autors utilitzen les tècniques d'IR/FTIR per determinar el grau de reticulació dels grups epoxi. Per això es fixen en els pics característics del grup funcional epoxi (un doblet que es troba entre 910 i 761  $\text{cm}^{-1}$  [134],[135].

La no prèsenca d'aquets pics, indica que el grup epoxi ha reticulat completament, a més poden aparèixer noves bandes, característiques de la reacció del grup epoxi amb els altres grups funcionals.

### **18.1. Objectiu**

L'objectiu del treball amb resines reactives és fer una barreja de dues resines funcionalitzades que un cop fet l'aplicació puguin reaccionar entre elles formant una reticulació dels polímer i d'aquesta manera poder aconseguir millores en les solidesses de l'acabat.

Crear una sinergia de les dues resines creant una millora de les seves propietats que no s'obtindria de forma separada.

Per aquest motiu es fa una barreja física de dues resines a la proporció de equivalent a equivalent.

Com segons la bibliografia consultada, la reticulació d'aquestes resines a temperatura ambient és lenta o molt lenta. Veurem com són el valors mecànics en un temps inicial i finalment després de sotmetre la resina 24 h a 100 °C on entenem que s'ha produït tota la reticulació.

## 18.2. Composició de les resines

Es realitzen a igualtat de equivalents per cada un dels grups funcionals. Per tant hem de conèixer la concentració y el pes equivalent de cada grup funcional.

RESINA	MAA	P. Eqv	Eqv. 100 sec	AEEMA	P. Eqv	Eqv. 100 sec
3B	2	86	0,02326			
4B				5	214,21	0,02334

100g de resina seca 3B equivalen a 0.02326 equivalents

La reticulació la farem equivalent a equivalent. Llavors 0.02326 equivalents de 3B = 0.02326 eq. 4B

Per saber quants grams de 4B són :

$$0.02326 * \frac{100}{0.02334} = 99.66g \text{ 4B}$$

100 g de 3B +99.66g 4B= 199.66 resina total

Percentualment de 3B tenim un 50% i de 4B 50%

Si en l'acabat utilitzo 200g de resina (3B+4B) Farem servir:

100g de 3B

100 g de 4B

Per veure que els equivalents utilitzats són iguals

$$100g * \frac{0.02326}{100} = 0.02326 \text{ equivalents de resina 3B per kg de fondo preparat}$$

$$100g * \frac{0.02334}{100} = 0.02334 \text{ equivalents de resina 4B per kg de fondo preparat}$$

De la mateixa forma es fan els càlculs per les demés resines funcionals reactives.

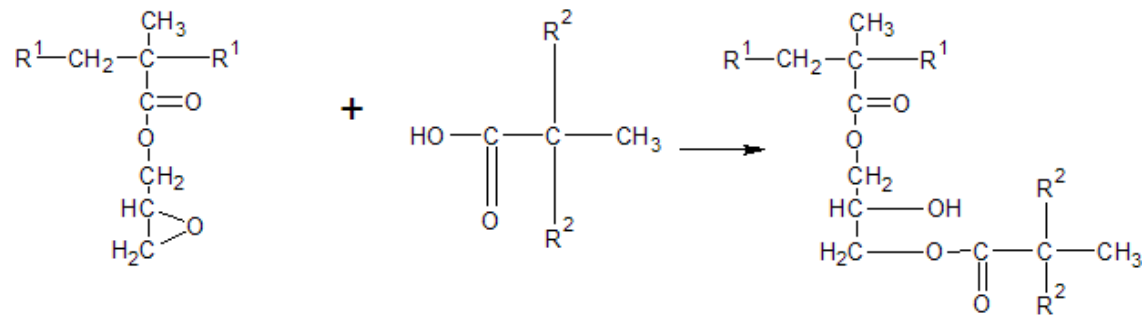
RESINA	Monòmer	% monòmer	P. Eqv	Eqv. 100 sec
3B	MMA	2	86	0.02326
5B	ACRILAMIDA	5	71.18	0.07024
7B	GLICIDIL METACRILAT	5	142.2	0.03516
4B	AAEMA	5	214.21	0.02334
6B	MADAME	6	157.21	0.03817
2B	ACRILNITRIL	15	53.06	0.28270

Taula 71 Dades de monòmer per cada resina

Exemples de reaccions entre resines reactives:

Partiríem de dues resines funcionalitzades en aquest cas Resina N° 3 àcid metacrílic i Resina N°7 glicidil metacrilat.

Tal com s'ha vist a la bibliografia, es pot donar una reacció entre el grup epoxi i el grup àcid tal com indica la següent figura[136]

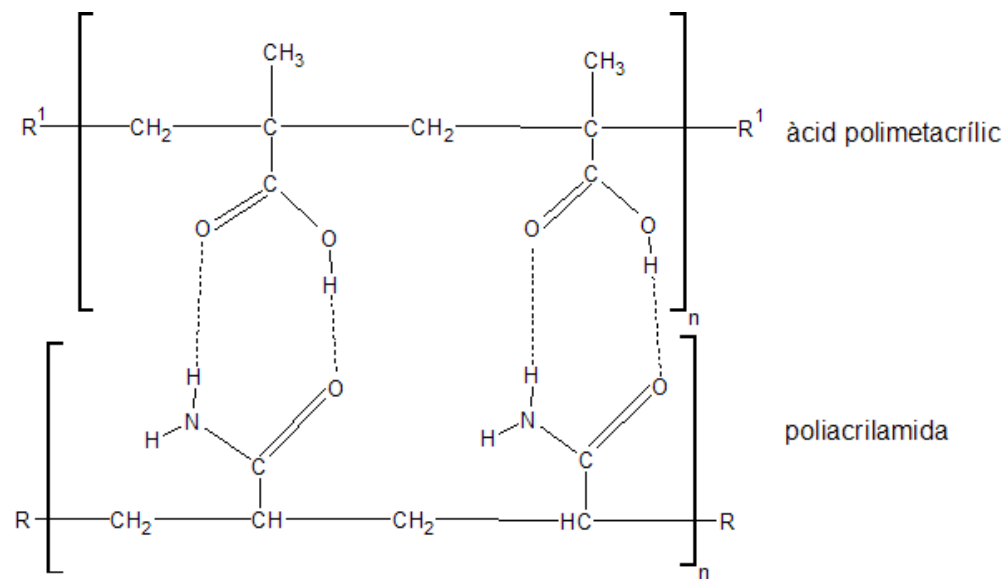


**Imatge 85 Reacció entre grup epoxi i acid carboxílic.**

S'obtidria la resina 3+7

Resina 3+5 (àcid metacrílic + acrilamida)

Per la reacció entre el grup d'àcid metacrílic i l'acrilamida, el funcionament és diferent.



**Imatge 86 Reacció entre àcid polimetacrílic i poliacrilamida.**

En aquest cas es tracta de ponts d'hidrogen que són estables a baixes temperatures. A pH superiors a 5 l'àcid metacrílic està parcialment dissociat i permet aquests ponts d'hidrogen.[137]

Proporcions solucions de resines reactives

2+7	11% 2B	89% 7B
6+7	48% 6B	52% 7B
3+7	60% 3B	40% 7B
3+4	50% 3B	50% 4B
3+5	76% 3B	24% 5B

**Taula 72** Proporcions de les diferents resines per realitzar una solució reactiva

El motiu del perquè s'han escollit aquestes combinacions es:

2+7 s'ha vist que la reticulació de la resina nº2 d'acrilonitril amb epoxi hi ha una millora important en les resistències mecàniques del film. En el frec humit també hi ha una petita millora en la valoració del feltre.

	Resina 2 sense reticular	Resina 2 reticulada amb epoxi
Tracció film	14.51 N/mm	35.38 N/mm
Allargament	578 %	437 %
Mòdul	3.07 N/mm	13.69 N/mm
Frec humit 20 cicles	2	2-3
Taber	Molt deteriorat	Alguna zona arrancada

**Taula 73** Comparativa entre la resina nº2 i la mateixa reticulada amb grup epoxi.

6+7 s'ha pogut observar que la reticulació de la resina 6 funcionalitzada amb amina terciària hi ha millores importants tant mecàniques en el film com en l'acabat en concret en el frec humit i el Taber

	Resina 6 sense reticular	Resina 6 reticulada amb epoxi
Tracció film	13.81 N/mm	27.64 N/mm
Allargament	553 %	119 %
Mòdul	3.06 N/mm	24.51 N/mm
Frec humit 20 cicles	1-2	4-5
Taber	Arrancat 50%	Cap punt de desgast

**Taula 74** Comparativa entre Resina nº6 i la mateixa resina reticulada amb epoxi.



### 18.3. Caracterització del film

#### 18.3.1. Aspectes organolèptics

RESINA	COLOR	DURESA	TACKING	ELASTICITAT
3+4	Lleuger grogós	Tou	Una mica tacking	Si
3+5	Poc grogós	Dur	No	No
3+7	Poc grogós	Dur	Una mica	Una mica
2+7	Poc grogós	Dur	Una mica	Si
6+7	Lleuger grogós	Tou	Si	Si

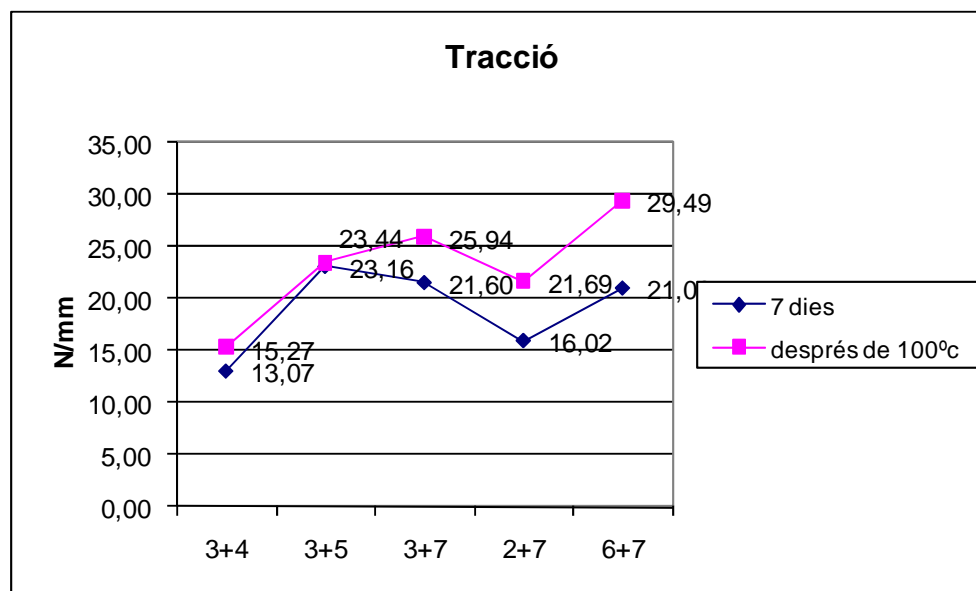
Taula 75 Aspecte organolèptic de les resines reactives

#### 18.3.2. Resistències mecàniques: tracció, allargament i mòdul

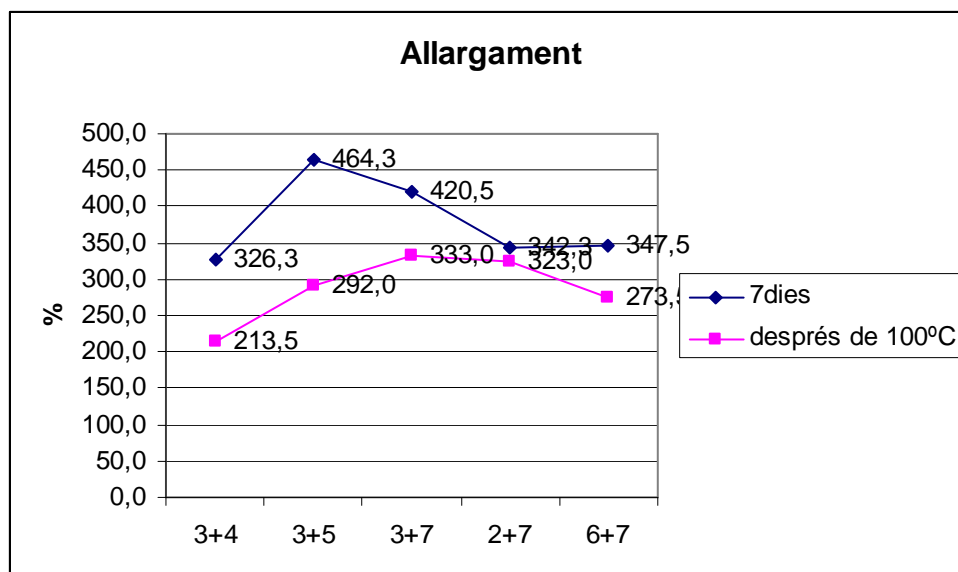
Evolució de les resistències físiques abans i després de la reticulació. Els valors es troben en l'annex pàg. 225.

	Resistència a la tracció		% allargament		Mòdul d'elasticitat	
	Després 7 dies	Després de 24h 100°C	Després 7 dies	Després de 24h 100°C	Després de 7dies	Després de 24h a 100°C
3+4	13,07	15,27	326,25	213,50	4,98	8,66
3+5	23,16	23,44	464,25	292,00	8,49	12,76
3+7	21,60	25,94	420,50	333,00	8,19	10,56
2+7	16,02	21,69	342,25	323,00	7,52	9,52
6+7	21,08	29,49	347,50	273,50	7,98	12,28

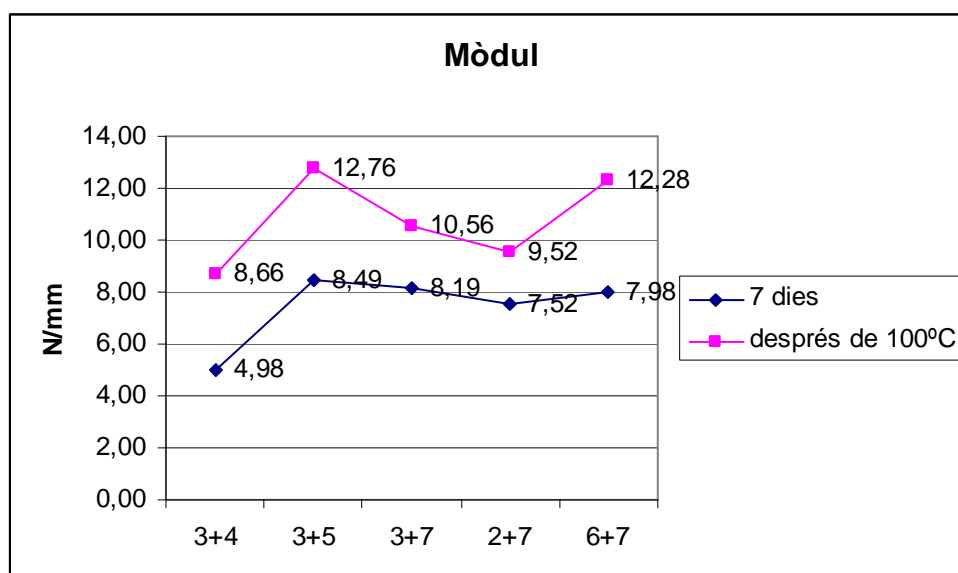
Taula 76 Comparativa de les propietats mecàniques abans i després de la reticulació completa.



Imatge 87 Valors de tracció de les diferents combinacions reactives després de 7 dies i després de 24 h a 100°C.



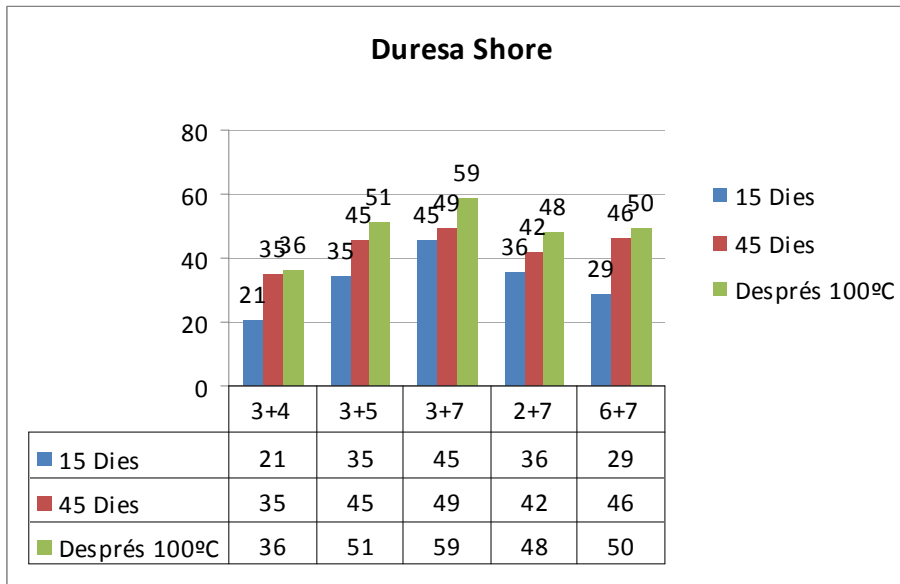
Imatge 88 Valors d'allargament de les diferents combinacions reactives després de 7 dies i després de 24 h a 100 °C.



Imatge 89 Valors obtinguts en mòdul d'elasticitat de les diferents combinacions reactives després de 7 dies i després de 24 h a 100 °C

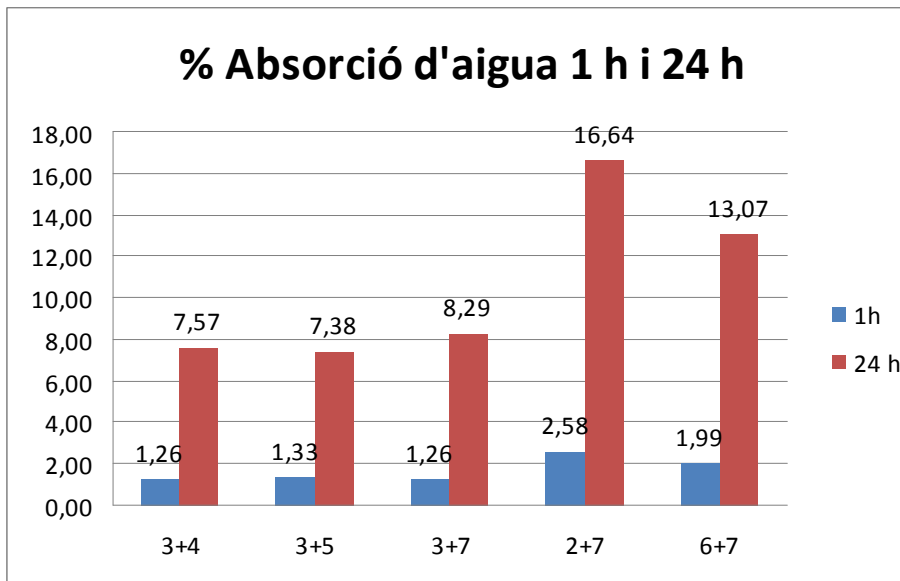
### 18.3.3. Duresa °Shore

Evolució de la duresa °Shore, els valors obtinguts es troben en l'annex pàg. 229.



**Imatge 90** Valors de duresa Shore de les diferents combinacions de resines reactives

### 18.3.4. Absorció d'aigua 1h i 24h



**Imatge 91** Valors d'absorció d'aigua de les combinacions de resines reactives.

Els valors obtinguts es troben a l'annex pàg. 237.

### 18.3.5. Engroguiment

Engroguiment 24h 100 °C

Els valors es troben a l'annex pàg. 240.

	DL	Da	Db
3+4	1,58	-0,99	4,9
3+5	3,67	-0,7	3,82
3+7	-1,45	-0,67	6,06
2+7	-2,6	-0,29	14,4
6+7	-0,52	-0,56	4,84

Taula 77 Paràmetres Cielab després d'envelliment 24h a 100 °C.

### 18.3.6. Espectre infraroig

Els espectres IR de les resines reactives es troben en Annex H pàg. 205. No s'han pogut observar grans canvis entre les resines originals i les combinacions reactives, en part perquè tal com s'ha vist, la tècnica d'infraroig per superfície no es prou sensible per veure concentracions de monòmer tant petites, si es fa l'espectre per transmissió les bandes més importants queden saturades.

El que per exemple si que s'ha vist es que en la combinació de les resines 3+4 (àcid carboxílic + carbonil) i 3+7 (àcid carboxílic + glicidil) es pot veure que la banda típica d'àcid (aprox.  $3400\text{ cm}^{-1}$ ) no es present, el que es pot pensar que l'àcid ha reaccionat completament. En canvi amb la combinació de 3+5 (àcid carboxílic + acrilamida) encara es veu un residual del grup àcid.

Malauradament no s'ha pogut veure la presència de la banda del grup epoxi, però segurament es degut a la falta de sensibilitat de la tècnica emprada.

## 18.4. Assajos amb la pell

L'aplicació final de la resina sobre el cuir forma part de l'objectiu del treball. Les resines han de ser aptes per l'aplicació en capes de fons en l'acabat de cuir, en el cas estudiat es realitza per un article de napa per calçat.

Es parteix de pell adobada al crom rebaixada a 1.2-1.3mm de gruix.

Totes les probes es realitzen sobre un cuir amb una tintura molt clara ja que d'aquesta manera queda més contrastat l'acabat i és més fàcil de veure els defectes de l'acabat en el cuir.

Seguidament es realitza una formulació d'acabat tipus sobre el cuir.

50 Pigment negre	20% Sòlids
200 Combinació de resina reactiva	25% Sòlids
50 Caseïna	20% Sòlids
20 Cera	26% Sòlids
680 Aigua	
	2 aplicacions rotopress 100-110 °C 100 kg 3 aplicacions

**Taula 78 Procés d'acabament en la capa de fons.**

Seguidament es realitza el top final:

#### TOP FINAL

500 Laca nitro	6% sòlids
500 Aigua	
2 Silicona	50 % sòlids
	1 aplicació

**Taula 79 Procés d'acabament de la capa de top.**

Els resultats dels assajos es troben a l'annex pàg. 273.

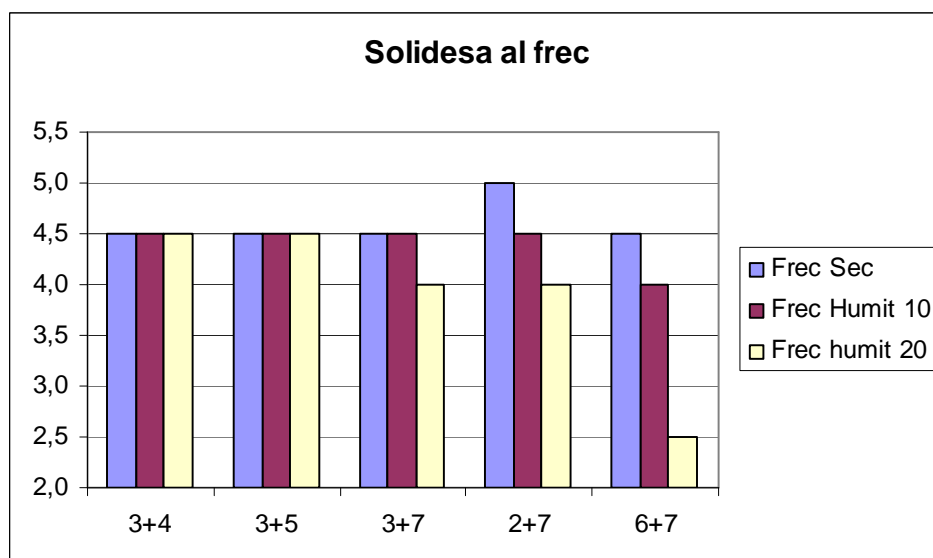
#### 18.4.1. Solidesa a la gota d'aigua

Es realitza l'assaig a la gota d'aigua es valoren visualment els defectes produïts per la gota d'aigua al cap d'una hora i al cap de 24 hores.

	Solidesa a la gota d'aigua a 1 hora	Solidesa a la gota d'aigua a 24 hores
3+4	S'absorbeix en 28'. Totes les gotes absorbides en 1h. Lleugera taca a la zona de contacte. Lleuger inflament. Pèrdua de brillantor.	Lleugera taca a la zona de contacte molt lleuger inflament.
3+5	Totes les gotes absorbides abans de 1 h. Taca una mica marcada. Inflament en una proveta en la zona de contacte. Lleugera pèrdua de brillantor.	Taca lleugerament marcada, molt lleuger inflament a la zona de contacte. Lleugera pèrdua de brillantor.
3+7	Gotes absorbides abans de 1 h. Taca lleugerament marcada a la zona de contacte. Lleuger inflament. Lleugera pèrdua de brillantor.	Taca lleugerament marcada a la zona de contacte. Sense inflament. Molt lleugera pèrdua de brillantor.
2+7	Sense taques ni inflament a la zona de contacte. 1 gota absorbida a 30'.	Sense taques ni inflament a la zona de contacte.
6+7	Lleugera taca però sense inflament a la zona de contacte	Molt lleugera taca però sense inflament a la zona de contacte.

**Taula 80 Resistència a la gota d'aigua 1h i 24 h.**

### 18.4.2. Solidesa al frec

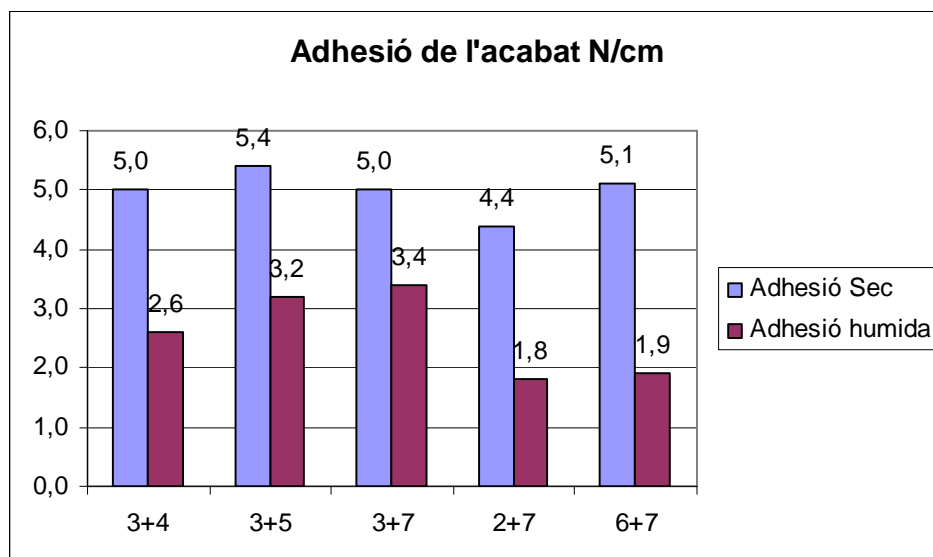


Imatge 92 Valors del frec sec i humit de les diferents combinacions de resines reactives.

Les notes obtingudes en el frec sec són en tots els casos molt bones. En el frec humit s'han obtingut també notes molt bones en els 10 cicles. En l'assaig a 20 cicles en humit s'obtenen valors bons exceptuant la resina 6+7 en què els valors són baixos.

### 18.4.3. Adhesió de l'acabat

Es realitza l'assaig de l'adhesió de l'acabat, tant en sec com en humit.



Imatge 93 Valors de l'adhesió en sec i humit de les diferents combinacions de resines reactives. L'adhesió en sec obtinguda són valors molt bons. En canvi en l'adhesió humida, les resines 2+7 i 6+7 s'obtenen comparativament a les altres adhesions, valors més baixos,

degut probablement a què en l'assaig de l'absorció d'aigua del film són les combinacions que tenen una absorció d'aigua més elevada.

#### 18.4.4. Resistència a la flexió continuada

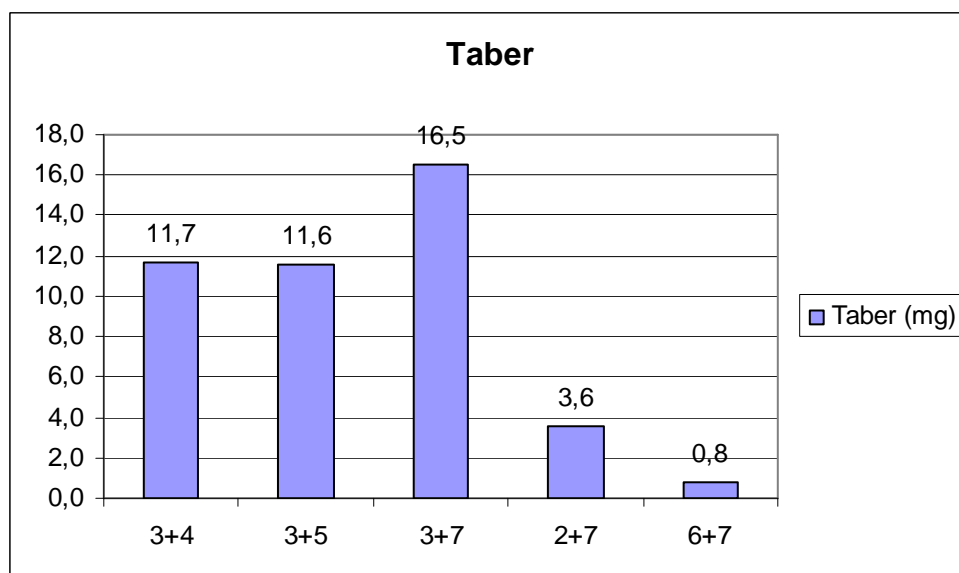
	Flexió sec 100.000 cicles	Flexió en humit 5.000 cicles
3+4	Sense defectes significatius a la zona de flexió	Sense defectes significatius a la zona de flexió
3+5	Sense defectes significatius a la zona de flexió	Sense defectes significatius a la zona de flexió
3+7	Un punt de ruptura en una proveta a la zona de flexió	Un punt de ruptura en una proveta a la zona de flexió
2+7	Sense defectes significatius en la zona de flexió	Sense defectes significatius en la zona de flexió
6+7	Sense defectes significatius en la zona de flexió	Sense defectes significatius en la zona de flexió

**Taula 81 Resultats de la resistència a la flexió continuada en les resines reactives.**

En la flexió en sec i humit s'obtenen valors molt bons en tots els casos excepte en la resina 3+7. que també coincideix que és el film obtingut més dur de tots ells.

#### 18.4.5. Resistència a la abrasió Taber

Els resultats expresen en miligramms d'acabat perduts durant l'assaig.



**Imatge 94 Valors obtinguts en l'assaig d'abrasió al Taber de les diferents combinacions de resines reactives.**

Els miligramms arrancats de l'acabat són també molt baixos sobre tot en les combinacions de les resines 2+7 i 6+7.

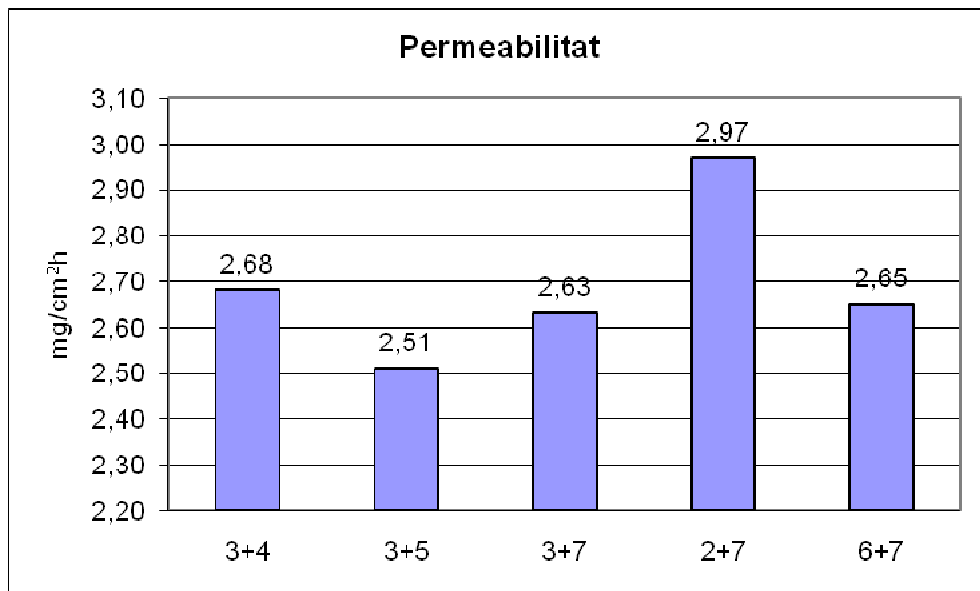
Si es fa una valoració visual i es té en compte els defectes produïts en l'acabat es pot dir que visualment la combinació de resines 3+7 es la que l'acabat es veu més deteriorat.

Resina	Defectes	Posició
3+4	Cap ruptura de l'acabat. Lleuger desgast general de l'acabat	1 millor
3+5	2 zones petites de ruptura total de l'acabat	2
3+7	Desgast important de l'acabat	5 pitjor
2+7	Molts lleugers defectes en la zona exterior	4
6+7	Defectes molt lleugers a la zona exterior.	3

Taula 82 Resultats de la resistència a la abrasió Taber de les resines funcionals reactives.

#### 18.4.6. Permeabilitat al vapor d'aigua

Es realitza l'assaig de la permeabilitat al vapor d'aigua de les diferents combinacions de resines reactives.



Imatge 95 Valors obtinguts en l'assaig de la permeabilitat al vapor d'aigua de les diferents combinacions de resines reactives.

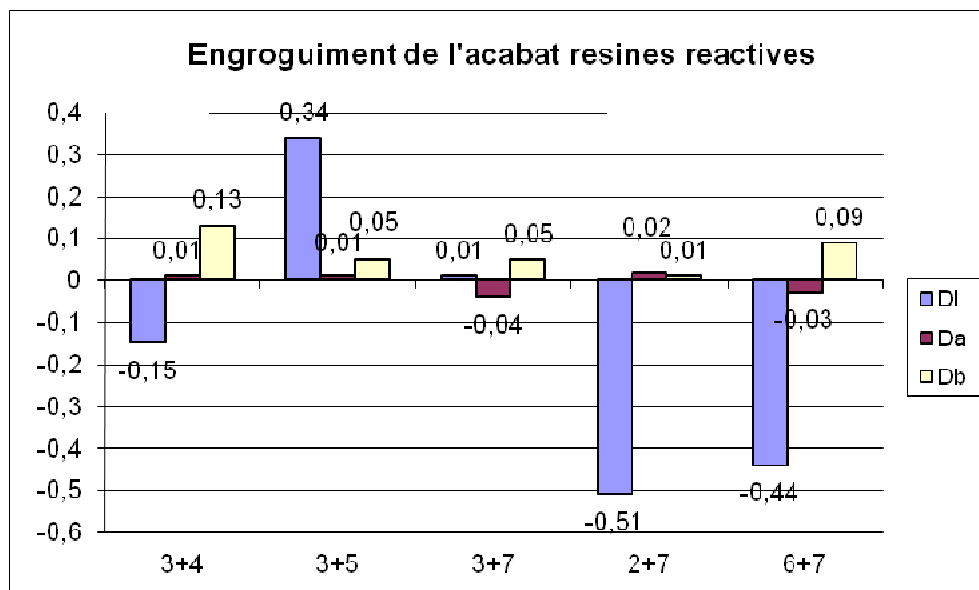
En el cas de la resina 2+7 els valors obtinguts són dels més alts que s'han pogut obtenir en els acabats reticulats.

#### 18.4.7. Engroguiment de l'acabat

La variació de color (Da, Db) de totes les resines reactives és molt baix, en totes ells es pot veure un lleuger engroguiment i una variació de Da pràcticament despreciable. El que indicaria que no hi ha variacions en el matís del color. En canvi la variació de DI és més important sobretot en les combinacions de 2+7 i 6+7. Tot i així els valors obtinguts són



dels mes baixos obtinguts en les resines 3+4, 3+5 i sobretot 3+7. Els valors obtinguts es troben a l'annex pàg. 246.



Imatge 96 Valors Cielab obtinguts en d'envelliment despres de 24 h a 100 °C.

### 18.5. **Conclusions de les resines reactives**

S'ha pogut observar que la barreja de dues resines acríliques funcionalitzades de manera que puguin reticular entre elles, ofereixen una sèrie d'avantatges.

En primer lloc l'estabilitat de la solució és prou alta com per realitzar una aplicació sense que s'espessi la solució ni precipiti, el què indicaria que la reticulació ja ha començat.

En segon lloc la reticulació és prou lenta i pot permetre re-acabar les pells, realitzar petits ajustos molt importants en la producció normal.

També s'ha vist en els assajos la temperatura és primordial a l'hora d'aconseguir una reticulació complerta.

En els assajos sobre el film es pot veure clarament un augment significatiu de la duresa °Shore, de la resistència a la tracció i del mòdul d'elasticitat. Per contra hi ha una disminució significativa sobre l'allargament a la ruptura, que indicaria que hi hagut una reticulació de la resina.

Això es tradueix una vegada aplicat l'acabat sobre la pell en una millora de les resistències del frec humit. Les valoracions obtingudes són molt millors que les que s'han obtingut amb les resines funcionalitzades soles.

En la resistència a la gota d'aigua també s'obté una lleugera millora, ja que l'inflament és menor a grans trets respecte a les resines sense reticular.

La resistència a l'abració també millora respecte a algunes resines. Obtenint-ne menys desgast.

L'adhesió de l'acabat no hi ha pràcticament millores respecte a les resines funcionalitzades.

## 19. CONCLUSIONS FINALS

S'ha vist que les resines acríliques ofereixen un gran ventall de característiques tant degut als propis monòmers que la componen, com els auxiliars que encara que no formin part del propi polímer si que tenen una gran importància tant per oferir estabilitat com també per que hi ha una sèrie de característiques que es veuen afectades per aquests auxiliars.

Després s'ha vist que la composició funcional dels monòmers dins de la resina depèn tant del propi grup funcional com de la concentració.

Tots aquests factors combinats fan que les possibilitats de realitzar resines acríliques diferents sigui molt elevada.

Amb el mètode de síntesi per shots s'ha intentat minimitzar les diferències entre les diferents resines. Aquest mètode evita les diferències produïdes per l'addició dels monòmers.

La reacció és ràpida i eficaç i el resultat és una resina que tal com s'ha vist és apte per la realització de capes de fons en acabats de la pell.

S'ha vist que durant la síntesi té molta importància la concentració de tensioactiu ja sigui per la formació de les micel·les o per donar estabilitat a l'emulsió, també s'ha vist que aquest tensioactiu a elevades concentracions pot actuar com a plastificant del propi film. Afecta també directament a l'aplicació en l'acabat del cuir.

En quan als grups funcionals s'ha vist que a l'afegir petites quantitats de monòmer funcionalitzat, la resina és capaç de tenir característiques mecàniques que acaben de repercutir en l'aplicació de l'acabat.

S'ha treballat amb els grups funcionals més comuns en la síntesi de resines acríliques el que també dona una idea de la quantitat de possibilitats que ofereix el mètode de síntesi.

L'estudi de la concentració de monòmer funcional ha estat clau per veure quines propietats són degudes al grup funcional. S'ha pogut veure clarament que modificant lleugerament la concentració de monòmer funcional, les propietats del film i en conseqüència les propietats de l'acabat de la pell es veien directament afectades.

En l'estudi de la utilització de reticulants s'ha pogut veure que, a grans trets, s'aconsegueixen millores de les prestacions de l'acabat en molts casos. En alguns casos s'ha pogut veure que un excés de reticulació pot donar resultats completament contraris als desitjats, el que limita la utilització indiscriminada de reticulant. El que limita l'ús del reticulant a unes concentracions determinades.

S'ha vist que els reticulants utilitzats més habitualment poden presentar problemes de toxicitat i al·lèrgies a les persones que els manipulen. Les últimes normatives mediambientals com pot ser “der blaue Engel” presenten ja límits als reticulants lliures i a monòmers residuals presents en els propis reticulants i que queden en la pell un cop acabada.

Tot i així l'estudi de reticulants també ha servit per veure possibles reaccions entre grups funcionals que a priori no estaven descrites en la bibliografia i que han format part de l'estudi de resines reactives, en aquesta part són les pròpies resines sintetitzades les que presenten una reacció a posteriori entre elles aprofitant els diferents grups funcionals. De tal forma que es poden aconseguir enllaços entre els diferents cadenes de polímer. Aconseguint-se uns film amb característiques superiors a les dues resines que el componen.

Amb les resines reactives s'han aconseguit valors equivalents als reticulants clàssics. Però per una part no addiciona cap producte extra en l'acabat. Per altra banda la toxicitat és molt més baixa com que no existeixen monòmers lliures ni polímers de pes molecular petit no està tant limitat el seu ús. La manipulació és més senzilla, tampoc s'ha de pensar en pre-diluir el reticulant abans d'afegir a la resina.

En algun cas, com pot ser la variació de color deguda als reticulants s'han aconseguit millors resultats que les resines reticulades de forma tradicional.

Presenten també l'avantatge que la sobre reticulació no existeix. Ja que les resines es poden barrejar entre sí sense que hi hagi perill de produir una sobre reticulació. El que sí que es cert es que la proporció òptima entre les resines funcionals reactives es la proporció mol a mol. En el cas que aquesta relació no es complís, la barreja no presentaria en cap cas el problema de sobre reticulació.

Si bé presenten un pot-life molt llarg s'ha vist que la temperatura també hi juga un paper important ja que pot arribar a escurçar el temps de reticulació. De forma que la pròpia temperatura d'assecat pot esdevenir un factor clau per aconseguir reticulacions òptimes.

L'envelliment d'aquestes resines funcionals reactives són millors que la reticulació amb els reticulants més habituals, presentant un avantatge més.

En general també s'ha pogut veure que les característiques dels films aconseguits en qualsevol dels estudis realitzats es pot traslladar en certa manera a l'aplicació amb el cuir. Això pot permetre que amb un lleuger estudi del propi film es pugui treure alguna conclusió de l'aplicació de l'acabat de la pell.

## **20. RECOMANACIONS**

S'ha trobat molta bibliografia, treballs i investigació sobre resines acríliques, L'aplicació de les resines acríliques és un camp extensament estudiat i que té multituds de sectors d'aplicació.

Tot i la gran quantitat de factors que afecten en l'aplicació d'una resina acrílica en un acabat en la pell no s'han trobat gaires estudis al respecte de com afecten els diferents grups funcionals en la pell. S'ha trobat aplicacions de resines per el sector de la pell però no hi hagut cap estudi que justifiqui l'ús d'uns monòmers en concret per donar a l'acabat del cuir unes característiques específiques, tal i com pot passar en altres punts de la fabricació del cuir com poden ser els recurrents o els engreixos on estan molt més estudiats els seus efectes sobre el cuir. S'ha vist per una banda que el grup funcional dóna part de les característiques a la resina, per altra banda és el responsable de les interaccions entre la resina i la pell.

En posteriors treballs es pot aprofundir més en l'aplicació de diferents grups funcionals en la pell, i estudiar com interactuen amb la substància pell.

Per altra banda es poden realitzar estudis de com aquests mateixos grups funcionals, modificant-ne les proporcions de cadascun dels monòmers per ajustar la resina sintetitzada a la perfecta adaptació amb el cuir. Començar a treballar amb més d'un grup funcional a la vegada.

L'estudi de resines funcionalitzades per la posterior reticulació sense utilitzar reticulants externs obre una porta molt interessant a una sèrie de resines tipus "bicomponent" tal com és fa ja amb altres camps d'aplicació tècnica.

L'estudi de diferents grups funcionals reactius entre ells per la posterior reticulació pot ser un gran camp d'estudi en l'aplicació d'acabats del cuir.

## 21. GLOSARI

Acabat de la pell	<p>És un conjunt d'operacions que es realitzen en el cuir després de estar recurtit, tintat i engreixat.</p> <p>La finalitat de l'acabat de la pell és donar una sèrie de resistències al desgast, envelliment, i durabilitat a l'article. Segons l'article final, les operacions poden variar sempre depenent de l'ús final.</p> <p>Son aplicacions que es donen en superfície, poden ser pigmentades o transparents.</p>
Assignee	<p>Persona a la qual un títol, reclamació, la propietat, interès o dret ha estat transferit. S'aplica generalment a les patents. És el verdader propietari de la patent en qüestió</p>
Capas de fons	<p>Dins de l'acabat del cuir existeixen diferents capas. Cada una d'elles tenen una missió determinada. En les capas de fons es confereixen al cuir cobriment de defectes, així com també el color del cuir per mitja de pigments o colorants. Es poden començar a donar solideses a l'article final.</p>
Capas de top o top final	<p>Són les capas finals de l'acabat. Es confereixen al cuir les resistències finals de l'article així com també el tacte final.</p>
Caseïna	<p>Solució col·loïdal de proteïnes, ajuden a que no s'enganxi l'acabat en la operació de planxat ja que no són termoplàstiques.</p>
Ceres	<p>Productes que afegits a un acabat redueixen l'enganxositat del cuir i a la vegada proporcionen certa cobertura i tacte.</p>
Finalització	<p>Procés en que un radical acaba de ser-ho acabant la seva reactivitat</p>
Grups funcionals	<p>Dins d'un polímer són els responsables de donar les característiques la resina acrílica. Són els punts on hi ha reactivitat davant d'una reticulació, hi ha polaritat o punts de reaccions posteriors, poden ser de diferents naturaleses, àcid, ester, nitril, amino etc.</p>
Iniciació	<p>Procés per el qual un monòmer passa a ser un radical que pot reaccionar amb un altra monòmer començant la cadena polimèrica</p>
Marina	<p>Son els treball via humida que comprenen recurtició tintura i engreix</p>
Laca nitro	<p>Producte nitrocel·lulòsic que dona un tacte suau i sense enganxositat a la superfície de la pell, molt utilitzat en capas de top especialment en calçat</p>
°Shore[138]	<p>Mesura de duresa. És un assaig no destructiu i mesura la duresa superficial del material. Existeixen diferents escales des de A fins a D. cada una de les escales esta numerada de 0 a 100. l'escala A és per els materials plàstics tous i l'escala D és per materials més durs. Com més dur és el material més alt és el número obtingut.</p>
Silicona tacte	<p>Emulsió aquosa de silicona que dona un tacte lliscant a la superfície del cuir, és molt utilitzat per donar matisos de tacte en articles de marroquineria i tapisseria.</p>
Pell crosta "crust"	<p>Pell en estat semi manufacturat després de recurtició, tintura i engreix. Després també de les operacions de secatge.</p>
Pigment	<p>Carrega generalment inorgànica que té com a missió donar cobertura a la pell i a la vegada donar color opac.</p>
Planxat	<p>Operació mecànica que es realitza en l'acabat de la pell per donar</p>

	finura de porus, per segellar la superfície del cuir i uniformitzar la seva absorció. Es pot fer en placa llisa, de porus o efectes varis. Generalment en calent. Es pot realitzar en planxa plana o corró.
Procés de shots	Procés de síntesi de resines en que els monòmers, l'aigua, el tensioactiu i els iniciadors estan simultàniament dins del reactor. Es provoca la reacció única en un espai curt de temps, obtenint-se una pujada de temperatura provocada per la pròpia reacció exotèrmica.
Propagació	Procés en que els radicals creats van augmentant tant en quantitat com en pes molecular
Reticulació	Procés en que les cadenes laterals dels polímers reaccionen entre elles o amb productes externs (reticulants) de forma que augmenten les solideses físiques de l'acabat. Es modifiquen les característiques del polímer normalment el fan més dur i més tenaç.
Ribera	Són els treballs via humida que van des de el remull fins a la curtició
Surfmer[139]	Terme que alguns autors fan servir per denominar a tensioactius que poden ser polimeritzables o que poden formar part de la cadena del polímer.
Tg	Temperatura de transició vitrea. És la temperatura per sota la qual el polímer es comporta com un cristall. Per tant les propietats canvien de forma abrupte. Per sobre d'aquesta temperatura el polímer es torna tou i elàstic
VOC'S	Volatile organic carbon (matèries volàtils que contenen carbó). Estan regulats industrialment per formar part de contaminants relacionats en la formació de ozó troposfèric. Presents i legislats en pintures i resines en general. En articles de cuir per automoció estan limitats a $\leq 100\mu\text{gC/g}$ . [140]

## 22. INDEX D'IMATGES

Imatge 1 Exemple de polimerització per condensació .....	18
Imatge 2 Polimerització per addició .....	18
Imatge 3 Polímer ramificat .....	19
Imatge 4 Polímer atàctic .....	19
Imatge 5 Polímer isotàctic .....	20
Imatge 6 Construcció polímer sindiotàctic .....	20
Imatge 7 Estereoquímica en 3D polímer sindiotàctic .....	20
Imatge 8 Grup vinil[] .....	21
Imatge 9 R1 i R2 són els substituents .....	21
Imatge 10 Dissociació del peròxid de terbutil per mitja de temperatura .....	25
Imatge 11 Finalització per combinació.....	26
Imatge 12 Finalització per desproporció.....	26
Imatge 13 Esquema de diferents processos de fabricació de polímers .....	30
Imatge 14 Equació de Fox .....	37
Imatge 15 Tensió superficial vs concentració de tensoactiu.....	43
Imatge 16 Iniciació .....	46
Imatge 17 Propagació .....	47
Imatge 18 Finalització.....	48
Imatge 19 Esquema de muntatge .....	56
Imatge 20 Films obtinguts .....	58
Imatge 21 % Allargament a la rotura.....	67
Imatge 22 Resistència a la tracció N/mm. ....	67
Imatge 23 Mòdul d'elasticitat 100% (N/mm).....	68
Imatge 24 Duresa Shore de les resines .....	68
Imatge 25 Absorció d'aigua a 1 h .....	69
Imatge 26 Absorció d'aigua a 24 h.....	69
Imatge 27 Aspecte dels film abans i després d'assaig al calor .....	70
Imatge 28 Gràfica dels increments L, a, b .....	71
Imatge 29 Interpretació d' IR.....	71
Imatge 30 Resina amb contingut acrilonitril.....	72
Imatge 31 Exemple de IR de Resina nº 2 banda $2239\text{cm}^{-1}$ corresponent a grup nitril .....	73
Imatge 32 Representació gràfica del freq sec (500 cicles) i freq humit (10 i 20 cicles) .....	74
Imatge 33 Adhesió de l'acabat sec.....	75
Imatge 34 Adhesió de l'acabat humit .....	75
Imatge 35 Permeabilitat del vapor d'aigua $\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}$ .....	77
Imatge 36 Representació de la tracció, allargament i mòdul d'elasticitat .....	84
Imatge 37 Absorció d'aigua a 1 hora i 24 hores segons la concentració de tensoactiu .....	85
Imatge 38 Evolució de l'absorció d'aigua en el temps de segons concentració de tensoactiu .....	86
Imatge 39 Per files: resina 1a, 1b i 1c respectivament.....	86
Imatge 40 Coordenades L, a, b de les resines estudiades .....	87
Imatge 41 Espectre infrarroig del lauril sulfat sòdic empleat en la síntesi de les resines.....	89
Imatge 42 Comparació d'espectres infrarrojos entre lauril sulfat sòdic i resina 1a.....	89
Imatge 43 Percentatge d'absorció d'aigua després d'una hora.....	94
Imatge 44 Percentatge d'absorció d'aigua després de 24 hores. ....	94
Imatge 45 Adhesió de l'acabat en sec de les diferents resines. ....	97
Imatge 46 Adhesió de l'acabat en humit de les diferents resines sintetitzades. ....	97
Imatge 47 Valors obtinguts de la permeabilitat al vapor d'aigua de les diferents resines sintetitzades. ....	99
Imatge 48 Valors obtinguts depenent de la concentració de monòmer. % d'absorció d'aigua (1h, 24 h), esgrogueiment (db), duresa Shore, mòdul d'elasticitat (N/mm).....	101
Imatge 49 Valors obtinguts depenent de la concentració de monòmer sobre acabat de la pell. Adhesió sec (N/cm), adhesió humida (N/cm), permeabilitat al vapor d'aigua ( $\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}$ ).....	102
Imatge 50 Obertura de l'anell provocada per la presència d'aigua [].....	107
Imatge 51 Reacció del grup carboxílic amb aziridina[].....	108
Imatge 52 Reacció de poliaziridina amb grups carboxílics [].....	108
Imatge 53 Reticulació entre grup epoxi i grup carboxílic[].....	109



Imatge 54 Obertura de l'anell amb presència d'àcid[].....	109
Imatge 55 Reticulació entre grup epoxi i grup anhidre [] .....	109
Imatge 56 Reacció entre grup epoxi i amines .....	110
Imatge 57 Reacció entre grup epoxi i alcohol [] .....	110
Imatge 58 Reacció isocianat amb aigua.....	111
Imatge 59 Reacció reticulació poliisocianat .....	111
Imatge 60 Reacció d'iniciació del grup isocianat .....	112
Imatge 61 Reaccions entre isocianat i diferents grups funcionals .....	112
Imatge 62 Reticulació carbodiimida amb grup carboxílic .....	113
Imatge 63 Tracció respecte a la resina sense reticular, amb els diferents grups reticulants. ....	116
Imatge 64 % Allargament comparatiu a la resina sense reticular. ....	116
Imatge 65 Mòdul d'elasticitat comparatiu a la resina sense reticular .....	117
Imatge 66 Comparativa de la duresa Shore respecte a la resina sense reticular .....	118
Imatge 67 % Comparació d'absorció d'aigua a 1 h dels diferents reticulants .....	118
Imatge 68 Comparació d'absorció d'aigua a les 24 h dels diferents reticulants.....	119
Imatge 69 % D'absorció d'aigua a 1 h segons els diferents grups de reticulants. ....	120
Imatge 70 % D'absorció d'aigua a 24 h segons els diferents tipus de reticulants utilitzats. ....	120
Imatge 71 % D'absorció d'aigua promitg segons el grup funcional de la resina acrílica.....	121
Imatge 72 Engrogueiment expresat com a percentatge respecte a la resina sense reticular. ....	121
Imatge 73 Engrogueiment degut a l'addició de reticulant. ....	122
Imatge 74 Resultats obtinguts en el frec sec segons el tipus de reticulant utilitzat .....	125
Imatge 75 Resultats obtinguts en el frec humit amb 10 cicles i segons el tipus de reticulant utilitzat. ....	126
Imatge 76 Resultats obtinguts en el frec humit amb 20 cicles i segons el tipus de reticulant utilitzat .....	126
Imatge 77 Percentatge de millora de l'adhesió en sec respecte a la resina sense reticular. ....	127
Imatge 78 Percentatge de millora de l'adhesió humida respecte a la resina sense reticular .....	128
Imatge 79 Percentatge de millora de la permeabilitat al vapor d'aigua respecte a la resina sense reticular.....	130
Imatge 80 Valors de la permeabilitat al vapor d'aigua de les resines reticulades.....	131
Imatge 81 Valors de la permeabilitat al vapor d'aigua promitg segons el tipus de reticulant. ....	131
Imatge 82 Valors db expresats com a percentatge respecte a la resina sense reticular.....	132
Imatge 83 Valors dL, da i db de totes les resines reticulades respecte a la resina sense reticular. Es pot observar la influència del reticulant en l'assaig de envelliment. ....	135
Imatge 84 Variació del color de l'acabat de la pell abans i després de l'assaig d'envelliment. ....	137
Imatge 85 Reacció entre grup epoxi i acid carboxílic.....	144
Imatge 86 Reacció entre àcid polimetacrílic i poliacrilamida.....	144
Imatge 87 Valors de tracció de les diferents combinacions reactives després de 7 dies i després de 24 h a 100°C.....	146
Imatge 88 Valors d'allargament de les diferents combinacions reactives després de 7 dies i després de 24 h a 100 °C.....	147
Imatge 89 Valors obtinguts en mòdul d'elasticitat de les diferents combinacions reactives després de 7 dies i després de 24 h a 100 °C .....	147
Imatge 90 Valors de duresa Shore de les diferents combinacions de resines reactives .....	148
Imatge 91 Valors d'absorció d'aigua de les combinacions de resines reactives.....	148
Imatge 92 Valors del frec sec i humit de les diferents combinacions de resines reactives.....	151
Imatge 93 Valors de l'adhesió en sec i humit de les diferents combinacions de resines reactives.....	151
Imatge 94 Valors obtinguts en l'assaig d'abradió al Taber de les diferents combinacions de resines reactives. ....	152
Imatge 95 Valors obtinguts en l'assaig de la permeabilitat al vapor d'aigua de les diferents combinacions de resines reactives. ....	153
Imatge 96 Valors Cielab obtinguts en d'envelliment despres de 24 h a 100 °C. ....	154

## 23. INDEX DE TAULES

Taula 1 Recull de les patents consultades.....	17
Taula 2 Exemple de diferents substituents R <sub>1</sub> i R <sub>2</sub> .....	22
Taula 3 Monòmers més utilitzats en resines acríliques [].....	23
Taula 4 Tipus d'iniciació segons els monòmer empleats [].....	24
Taula 5 Energies d'activació de radicals [].....	27
Taula 6 Factors de polimerització.....	34
Taula 7 Factors influents en el pes molecular i tamany de partícules .....	35
Taula 8 Tg de diferents cadenes laterals [], [].....	38
Taula 9 Llargada de cadena lateral [].....	38
Taula 10 Tg de diferents tipus de lligant .....	39
Taula 11 Paràmetres físics dels diferents monòmers utilitzats. [], [].....	51
Taula 12 Fórmula de síntesi de resina acrílica per Shots.....	54
Taula 13 Fórmula de síntesi de resina n° 6 .....	55
Taula 14 Fórmula d'aplicació de resina.....	62
Taula 15 Fórmula de top .....	62
Taula 16 Paràmetres de les resines obtingudes.....	65
Taula 17 Color del film.....	65
Taula 18 Color respecte la resina n° 1.....	65
Taula 19 Duresa al doblegat manual.....	65
Taula 20 Escala de valors .....	66
Taula 21 Elasticitat del film.....	66
Taula 22 Escala de valors .....	66
Taula 23 Tacking .....	66
Taula 24 Escala de valors .....	66
Taula 25 Elasticitat a la ruptura .....	66
Taula 26 Resistència a la tracció.....	67
Taula 27 Absorció d'aigua del film .....	69
Taula 28 Coordinades colorimètriques ΔLab .....	70
Taula 29 Absorció d'aigua.....	73
Taula 30 Solidesa al frec sec i humit .....	74
Taula 31 Adhesió de l'acabat, resultats expressats en N/cm .....	74
Taula 32 Flexió continuada en sec.....	75
Taula 33 Flexió continuada en humit (*) enganxen les dues cares entre si.....	76
Taula 34 Observacions dels resultats de la resistència a l'abradió Taber .....	76
Taula 35 Tracció i allargament a la rotura .....	76
Taula 36 Composició de les resines sintetitzades .....	82
Taula 37 Paràmetres al final de la síntesi.....	82
Taula 38 Característiques organolèptiques de les resines.....	82
Taula 39 Coordinades absolutes cie-Lab comparatives.....	83
Taula 40 Propietats mecàniques dels films.....	83
Taula 41 Valors de duresa Shore obtinguts .....	84
Taula 42 Percentatge d'absorció d'aigua del film.....	85
Taula 43 Absorció d'aigua al llarg del temps.....	85
Taula 44 Variació del color després de 24 h a 100 °C .....	87
Taula 45 Assaig de la gota d'aigua.....	87
Taula 46 Resultats del frecs sec i humit respectivament .....	88
Taula 47 Resultats de l'adhesió de l'acabat sec i humit .....	88
Taula 48 Resistència a la flexió continuada en sec i humit .....	88
Taula 49 Resistència a l'abradió Taber .....	88
Taula 50 Valors de permeabilitat al vapor d'aigua obtinguts .....	88
Taula 51 Composició de resines segons serie A i serie B.....	92
Taula 52 Parametres característics de les resines sintetitzades.....	92
Taula 53 Propietats organolèptiques de les resines sintetitzades.....	93
Taula 54 Comparativa de les propietats mecàniques de les resines sintetitzades.....	93
Taula 55 Comparativa de la duresa Shore de les resines sintetitzades .....	93
Taula 56 Valors de db de les dues sèries .....	95
Taula 57 Comparativa de l'absorció d'aigua de les dues sèries sintetitzades.....	95

Taula 58 comparativa del frec sec i humit de les dues sèries sintetitzades.....	96
Taula 59 Comparativa de l'adhesió de l'acabat en sec i humit de les dues sèries sintetitzades .....	96
Taula 60 Resultats de la flexió continuada de les diferents resines sintetitzades. ....	98
Taula 61 Valoracions de la resistència a l'abradió Taber de les diferents resines sintetitzades.....	98
Taula 62 Valors de permeabilitat al vapor d'aigua obtinguts de les diferents resines. ....	99
Taula 63 Característiques del film i del acabat de la pell degudes a la concentració de monòmer. ....	101
Taula 64 Comparativa dels reticulants utilitzats .....	113
Taula 65 Concentració de reticulant recomanat pels fulls tècnics de producte. ....	114
Taula 66 Concentració de reticulant escollit per realitzar l'estudi de reticulacions .....	114
Taula 67 Propietats organolèptiques dels diferents films estudiats segons el reticulant aplicat.....	115
Taula 68 Resultats de l'absorció de la gota d'aigua segons el tipus de reticulant utilitzat. ....	124
Taula 69 Resultats obtinguts en la flexió continuada en sec i en humit. ....	129
Taula 70 Resultats obtinguts en l'assaig de l'abradió Taber. ....	130
Taula 71 Dades de monòmer per cada resina.....	143
Taula 72 Proporcions de les diferents resines per realitzar una solució reactiva.....	145
Taula 73 Comparativa entre la resina nº2 i la mateixa reticulada amb grup epoxi.....	145
Taula 74 Comparativa entre Resina nº6 i la mateixa resina reticulada amb epoxi. ....	145
Taula 75 Aspecte organolèptic de les resines reactives .....	146
Taula 76 Comparativa de les propietats mecàniques abans i després de la reticulació complerta. ....	146
Taula 77 Paràmetres Cielab després d'envelliment 24h a 100 °C. ....	149
Taula 78 Procés d'acabament en la capa de fons.....	150
Taula 79 Procés d'acabament de la capa de top.....	150
Taula 80 Resistència a la gota d'aigua 1h i 24 h.....	150
Taula 81 Resultats de la resistència a la flexió continuada en les resines reactives. ....	152
Taula 82 Resultats de la resistència a la abradió Taber de les resines funcionals reactives.....	153



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH**

Escola d'Enginyeria d'Igualada



TESI DOCTORAL

**ESTUDI DE LA FUNCIONALITAT DELS  
MONÒMERS EN LA SÍNTESI DE POLÍMERS PER  
L'ACABAT DE LA PELL.**

**ANNEX**

Autor: Jordi Gutiérrez Muntada

Directors: Anna Bacardit Dalmases

Lluís Ollé Otero

Dept. Enginyeria de Projectes i Sistemes

Data: Gener 2017

Tesi presentada per obtenir el títol de Doctor per la Universitat Politècnica de Catalunya



## Annex A. PROCÉS DE LES RESINES ACRÍLIQUES SINTETITZADES.

### Resina nº 1a

	Reactor	%	% sòlids	Sòlids reals	
	1 Aigua	64,18	0	0	pH= 5,7-7,0
afegir	2 Lauril sulfat sòdic	1,05	96	1,008	Agitar 10 min
	3 Butil acrilat	15,00	100	15,00	
	4 Metil metacrilat	10,00	100	10,00	t=25°C
	5 Aigua	0,1	0	0	
	6 Sulfat ferrós	0,0006	100	0,0006	
	7 Aigua	2	0	0	
	8 Persulfat amònic	0,1	100	0,1	
	9 Aigua	2	0	0	
	10 Metabisulfít sòdic	0,07	100	0,07	Esperar que pugi a 70°C
					Mantenir 30 min a 70 °C
	Post reaccio				Refredar a 45 °C
	11 Aigua	0,9	0	0	
	12 Ter-butílid hidroperòxid	0,09	70	0,063	Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua	1,2	0	0	
	14 Brügolitte FF6	0,06	100	0,06	Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butílid hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butílid hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	Ajust de paràmetres				Refredar a 30 °C
	15 Aigua	1,45	0	0	
	16 Hidròxid amònic 25%	0,7	0	0	Corregir pH 7,0-8,0
	Aigua	1	0	0	
	Bactericida	0,1	20	0,02	Afegir bactericida
		100,0006		26,3216	

Taula: 1 Procés de síntesi de la resina 1a

**Resina 1b**

	reactor	%	% sòlids	Sòlids reals	
	1 <b>Aigua</b>	<b>64,73</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	pH= 5,7-7,0
Afegir	2 <b>Lauril sulfat sòdic</b>	<b>1,67</b>	<b>30</b>	<b>0,5</b>	Agitar 10 min
	3 Butil acrilat	15,00	100	15,00	
	4 Metil metacrilat	10,00	100	10,00	T=25°C
	5 Aigua	0,1	0	0	
	6 Sulfat ferrós	0,0006	100	0,0006	
	7 Aigua	2	0	0	
	8 Persulfat amònic	0,1	100	0,1	
	9 Aigua	2	0	0	
	10 Metabisulfit sòdic	0,07	100	0,07	Esperar que pugi a 70°C
					Mantenir 30 min a 70 °C
					Refredar a 45 °C
	11 Aigua	0,9	0	0	
	12 Ter-butil hidroperòxid	0,09	70	0,063	Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua	1,2	0	0	
	14 Brügolitte FF6	0,06	100	0,06	Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butil hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butil hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
					Refredar a 30 °C
	15 Aigua	1,45	0	0	
	16 Hidròxid amònic 25%	0,7	0	0	Corregir pH 7,0-8,0
				0	
	Aigua	1	0	0	
	<b>Bactericida</b>	0,1	20	0,02	Afegir bactericida
		100.0006		25.4636	

Taula: 2 Procés de síntesi de la resina 1b

## Resina 1c

	reactor	%	% sòlids	Sòlids reals	
	1 <b>Aigua</b>	<b>64,97</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	pH= 5,7-7,0
Afegir	2 <b>Lauril sulfat sòdic</b>	<b>0,83</b>	<b>30</b>	<b>0,25</b>	Agitar 10 min
	3 Butil acrilat	15,00	100	15,00	
	4 Metil metacrilat	10,00	100	10,00	T=25 °C
	5 Aigua	0,1	0	0	
	6 Sulfat ferrós	0,0006	100	0,0006	
	7 Aigua	2	0	0	
	8 Persulfat amònic	0,1	100	0,1	
	9 Aigua	2	0	0	
	10 Metabisulfít sòdic	0,07	100	0,07	Esperar que pugi a 70 °C
					Mantenir 30 min a 70 °C
					Refredar a 45 °C
	11 Aigua	0,9	0	0	
	12 Ter-butílic hidròperòxid	0,09	70	0,063	Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua	1,2	0	0	
	14 Brügolitte FF6	0,06	100	0,06	Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butílic hidròperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butílic hidròperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	Ajust de paràmetres				Refredar a 30 °C
	15 Aigua	1,45	0	0	
	16 Hidròxid amònic 25%	0,7	0	0	Corregir pH 7,0-8,0
				0	
	Aigua	1	0	0	
	<b>Bactericida</b>	0,1	20	0,02	Afegir solució bactericida
		99,9906		25,5636	

Taula: 3 Procés de síntesi de la resina 1c



**Resina n° 2a**

	Reactor	%	% sòlids	Sòlids reals	
	1 <b>Aigua</b>	<b>64,18</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	pH= 5,7-7,0
Afegir	2 <b>Lauril sulfat sòdic</b>	<b>1,05</b>	<b>96</b>	<b>1,008</b>	Agitar 10 min
	3 Butil acrilat	15,00	100	15,00	
	4 Metil metacrilat	3,75	100	3,75	T=25 °C
	5 Acrilonitril	6,25	100	6,25	
	5 Aigua	0,1	0	0	
	6 Sulfat ferrós	0,0006	100	0,0006	
	7 Aigua	2	0	0	
	8 Persulfat amònic	0,1	100	0,1	
	9 Aigua	2	0	0	
	10 Metabisulfid sòdic	0,07	100	0,07	Esperar que pugui a 70°C
					Mantenir 30' a 70 °C
	Post reacció				Refredar a 45 °C
	11 Aigua	0,9	0	0	
	12 Ter-butil hidroperòxid	0,09	70	0,063	Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua	1,2	0	0	
	14 Brügolitte FF6	0,06	100	0,06	Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butil hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butil hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	Ajust de paràmetres				Refredar a 30 °C
	15 Aigua	1,45	0	0	
	16 Hidròxid amònic 25%	0,7	0	0	Corregir pH 7,0-8,0
				0	
	Aigua	1	0	0	
	<b>Bactericida</b>	0,1	20	0,02	Afegir bactericida
		100,0006		26,3216	

Taula: 4 Procés de síntesi de la resina 2a

## Resina 2b

	Reactor	%	% sòlids	Sòlids reals	
	1 <b>Aigua</b>	<b>64,73</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	pH= 5,7-7,0
Afegir	2 <b>Lauril sulfat sòdic</b>	<b>1,67</b>	<b>30</b>	<b>0,50</b>	Agitar 10 min
	3 Butil acrilat	15,00	100	15,00	
	4 Metil metacrilat	6,25	100	6,25	T=25 °C
	5 Acrilnitril	3,75	100	3,75	
	5 Aigua	0,1	0	0	
	6 Sulfat ferrós	0,0006	100	0,0006	
	7 Aigua	2	0	0	
	8 Persulfat amònic	0,1	100	0,1	
	9 Aigua	2	0	0	
	10 Metabisulfít sòdic	0,07	100	0,07	Esperar que pugi a 70 °C
					Mantenir 30 min a 70 °C
	Post reacció				Refredar a 45 °C
	11 Aigua	0,9	0	0	
	12 Ter-butil hidroperòxid	0,09	70	0,063	Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua	1,2	0	0	
	14 Brügolitte FF6	0,06	100	0,06	Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butil hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butil hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	Ajust de paràmetres				Refredar a 30 °C
	15 Aigua	1,45	0	0	
	16 Hidròxid amònic 25%	0,7	0	0	Corregir pH 7,0-8,0
				0	
	Aigua	1	0	0	
	<b>Bactericida</b>	0,1	20	0,02	Afegir bactericida
		100,0006		25,8136	

Taula: 5 Procés de síntesi de la resina 2b

**Resina n°3a**

	Reactor	%	% sòlids	Sòlids reals	
	1 <b>Aigua</b>	<b>64,18</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	pH= 5,7-7,0
Afegir	2 <b>Lauril sulfat sòdic</b>	<b>1,05</b>	<b>96</b>	<b>1,008</b>	Agitar 10 min
	3 Butil acrilat	15,00	100	15,00	
	4 Metil metacrilat	8,75	100	8,75	T=25 °C
	5 Àcid metacrílic	1,25	100	1,25	
	5 Aigua	0,1	0	0	
	6 Sulfat ferrós	0,0006	100	0,0006	
	7 Aigua	2	0	0	
	8 Persulfat amònic	0,1	100	0,1	
	9 Aigua	2	0	0	
	10 Metabisulfit sòdic	0,07	100	0,07	Esperar que pugi a 70 °C
					Mantenir 30 min a 70 °C
	Post reacció				Refredar a 45°C
	11 Aigua	0,9	0	0	
	12 Ter-butil hidroperòxid	0,09	70	0,063	Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua	1,2	0	0	
	14 Brügolitte FF6	0,06	100	0,06	Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butil hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butil hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	Ajust de paràmetres				Refredar a 30 °C
	15 Aigua	1,45	0	0	
	16 Hidròxid amònic 25%	0,7	0	0	Corregir pH 7,0-8,0
				0	
	Aigua	1	0	0	
	<b>Bactericida</b>	0,1	20	0,02	Afegir bactericida
		100,0006		26,3216	

Taula: 6 Procés de síntesi de la resina 3a

## Resina 3b

	reactor	%	% sòlids	Sòlids reals	
	1 Aigua	64,73	0	0	pH= 5,7-7,0
Afegir	2 Lauril sulfat sòdic	1,67	30	0,50	Agitar 10 min
	3 Butil acrilat	15,00	100	15,00	
	4 Metil metacrilat	9,50	100	9,50	T=25 °C
	5 Àcid metacrílic	0,50	100	0,50	
	5 Aigua	0,1	0	0	
	6 Sulfat ferrós	0,0006	100	0,0006	
	7 Aigua	2	0	0	
	8 Persulfat amònic	0,1	100	0,1	
	9 Aigua	2	0	0	
	10 Metabisulfit sòdic	0,07	100	0,07	Esperar que pugi a 70 °C
					Mantenir 30 min a 70 °C
	Post reacció				Refredar a 45 °C
	11 Aigua	0,9	0	0	
	12 Ter-butil hidroperòxid	0,09	70	0,063	Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua	1,2	0	0	
	14 Brürolitte FF6	0,06	100	0,06	Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butil hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brürolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butil hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brürolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	Ajust de paràmetres				Refredar a 30 °C
	15 Aigua	1,45	0	0	
	16 Hidròxid amònic 25%	0,7	0	0	Corregir pH 7,0-8,0
				0	
	Aigua	1	0	0	
	Bactericida	0,1	20	0,02	Afegir bactericida
		100,0006		25,8136	

Taula: 7 Procés de síntesi de la resina 3b

**Resina n° 4a**

	Reactor	%	% sòlids	Sòlids reals	
	1 <b>Aigua</b>	<b>64,18</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	pH= 5,7-7,0
Afegir	2 <b>Lauril sulfat sòdic</b>	<b>1,05</b>	<b>96</b>	<b>1,008</b>	Agitar 10 min
	3 Butil acrilat	15,00	100	15,00	
	4 Metil metacrilat	9,50	100	9,50	T=25 °C
	5 AAEMA (Aceto-Acetoxi Etil-Metacrilat)	0,50	100	0,50	
	5 Aigua	0,1	0	0	
	6 Sulfat ferrós	0,0006	100	0,0006	
	7 Aigua	2	0	0	
	8 Persulfat amònic	0,1	100	0,1	
	9 Aigua	2	0	0	
	10 Metabisulfid sòdic	0,07	100	0,07	Esperar que pugi a 70 °C
					Mantenir 30 min a 70 °C
					Refredar a 45 °C
	Post reacció				
	11 Aigua	0,9	0	0	
	12 Ter-butil hidroperòxid	0,09	70	0,063	Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua	1,2	0	0	
	14 Brügolitte FF6	0,06	100	0,06	Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butil hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butil hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	Ajust de paràmetres				Refredar a 30 °C
	15 Aigua	1,45	0	0	
	16 Hidròxid amònic 25%	0,7	0	0	Corregir pH 7,0-8,0
				0	
	Aigua	1	0	0	
	<b>Bactericida</b>	0,1	20	0,02	Afegir bactericida
		100,0006		26,3216	

Taula: 8 Procés de síntesi de la resina 4a

## Resina 4b

	Reactor	%	% sòlids	Sòlids reals	
	1 <b>Aigua</b>	<b>64,73</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	pH= 5,7-7,0
Afegir	2 <b>Lauril sulfat sòdic</b>	<b>1,67</b>	<b>30</b>	<b>0,50</b>	Agitar 10 min
	3 Butil acrilat	15,00	100	15,00	
	4 Metil metacrilat	8,75	100	8,75	T=25 °C
	5 AAEMA (Aceto-Acetoxi Etil-Metacrilat)	1,25	100	1,25	
	5 Aigua	0,1	0	0	
	6 Sulfat ferrós	0,0006	100	0,0006	
	7 Aigua	2	0	0	
	8 Persulfat amònic	0,1	100	0,1	
	9 Aigua	2	0	0	
	10 Metabisulfit sòdic	0,07	100	0,07	Esperar que pugi a 70°C
					Mantenir 30 min a 70 °C
					Refredar a 45 °C
	11 Aigua	0,9	0	0	
	12 Ter-butílid hidroperòxid	0,09	70	0,063	Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua	1,2	0	0	
	14 Brügolitte FF6	0,06	100	0,06	Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butílid hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butílid hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
					Ajust de paràmetres
					Refredar a 30 °C
	15 Aigua	1,45	0	0	
	16 Hidròxid amònic 25%	0,7	0	0	Corregir pH 7,0-8,0
	Aigua	1	0	0	
	<b>Bactericida</b>	0,1	20	0,02	Afegir bactericida
		100,0006		25,8136	

Taula: 9 Procés de síntesi de la resina 4b

176

**Resina n° 5a**

	Reactor	%	%sòlids	Sòlids reals	
	1 <b>Aigua</b>	<b>63</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	pH= 5,7-7,0
Afegir	2 <b>Lauril sulfat sòdic</b>	<b>1,05</b>	<b>96</b>	<b>1,008</b>	Agitar 10 min
	3 Butil acrilat	15,00	100	15,00	
	4 Metil metacrilat	9,50	100	9,5	T=25 °C
	5 Acrilamida 30%	1,67	30	0,50	
	5 Aigua	0,1	0	0	
	6 Sulfat ferrós	0,0006	100	0,0006	
	7 Aigua	2	0	0	
	8 Persulfat amònic	0,1	100	0,1	
	9 Aigua	2	0	0	
	10 Metabisulfit sòdic	0,07	100	0,07	Esperar que pugui a 70 °C
					Mantenir 30 min a 70 °C
	Post reacció				Refredar a 45 °C
	11 Aigua	0,9	0	0	
	12 Ter-butil hidroperòxid	0,09	70	0,063	Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua	1,2	0	0	
	14 Brügolitte FF6	0,06	100	0,06	Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butil hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butil hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	Ajust de paràmetres				Refredar a 30 °C
	15 Aigua	1,45	0	0	
	16 Hidròxid amònic 25%	0,7	0	0	Corregir pH 7,0-8,0
				0	
	Aigua	1	0	0	
	<b>Bactericida</b>	0,1	20	0,02	Afegir bactericida
		99,9906		26,3226	

Taula: 10 Procés de síntesi de la resina 5a

## Resina 5b

	Reactor	%	% sòlids	Sòlids reals	
	1 Aigua	64,73	0	0	pH= 5,7-7,0
Afegir	2 Lauril sulfat sòdic	1,67	30	0,50	Agitar 10 min
	3 Butil acrilat	15,00	100	15,00	
	4 Metil metacrilat	8,75	100	8,75	T=25 °C
	5 Acrilamida 30%	4,17	30	1,25	
	5 Aigua	0,1	0	0	
	6 Sulfat ferrós	0,0006	100	0,0006	
	7 Aigua	2	0	0	
	8 Persulfat amònic	0,1	100	0,1	
	9 Aigua	2	0	0	
	10 Metabisulfít sòdic	0,07	100	0,07	Esperar que pugi a 70 °C
					Mantenir 30 min a 70 °C
	Post reacció				Refredar a 45 °C
	11 Aigua	0,9	0	0	
	12 Ter-butílid hidroperòxid	0,09	70	0,063	Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua	1,2	0	0	
	14 Brügolitte FF6	0,06	100	0,06	Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butílid hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	11 Aigua				
	12 Ter-butílid hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13 Aigua				
	14 Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	Ajust de paràmetres				Refredar a 30 °C
	15 Aigua	1,45	0	0	
	16 Hidròxid amònic 25%	0,7	0	0	Corregir pH 7,0-8,0
				0	
	Aigua	1	0	0	
	Bactericida	0,1	20	0,02	
		100,0006		25,8136	

Taula: 11 Procés de síntesi de la resina 5b



**Resina nº 6a**

	Reactor	%	% sòlids	Sòlids reals	
1	<b>Aigua</b>	<b>67,17</b>		-	<b>pH= 5,7-7,0</b>
2	<b>Lauril sulfat sòdic</b>	<b>1,05</b>	<b>96</b>	<b>1,008</b>	<b>Agitar 10 min</b>
3	<b>Aigua</b>	<b>0,40</b>	-	-	<b>Important</b>
4	<b>Hidròxid Amònic</b>	<b>0,10</b>	-	-	<b>pH: 9,0-9,5</b>
5	Butil acrilat	15,00	100	15,000	
6	Metil metacrilat	9,50	100	9,500	
7	<b>Metacrilat de Dimetil Amino Etil (MADAME)</b>	1,00	100	1,000	T=25 °C
8	Aigua	1,50	-	-	
9	Persulfat Amònic	0,15	100	0,150	Esperar que pugi a 70 °C
					Mantenir 15 min a 70 °C
	Post reacció				Afegir
10	Aigua	0,300	-	-	
11	Ter butil hidroperòxid	0,03	70	0,021	Mantenir 15 min a 70 °C
					Refredar a 55 °C
					Afegir
12	Aigua	0,30	-	-	
13	Ter butil hidroperòxid	0,03	70	0,021	
14	Aigua	0,20	-	-	
15	Metabisulfit sòdic	0,02	100	0,020	
	Ajust de paràmetres				Refredar a 30 °C
16	Aigua	1,45	-	-	Important
17	Hidròxid Amònic 25%	0,70	-	-	Corregir pH: 9,0-100
18	Aigua	1,00	-	-	
19	<b>Bactericida</b>	0,10	20	0,020	Afegir bactericida
		100,00		26,740	

**Taula: 12 Procés de síntesi de la resina 6a**

## Resina 6b

	Reactor	%	% sòlids	Sòlids reals	
1	<b>Aigua</b>	<b>68,22</b>	-	-	pH= 5,7-7,0
2	<b>Lauril sulfat sòdic</b>	<b>1,67</b>	<b>30</b>	<b>0,500</b>	Agitar 10 min
3	<b>Aigua</b>	<b>0,40</b>	-	-	Afegir 3/4 o part fins pH
4	<b>Hidròxid Amònic</b>	<b>0,10</b>	-	-	pH: 9,0-9,5 important
5	Butil acrilat	15,00	100	15,000	
6	Metil metacrilat	8,50	100	8,500	
7	<b>Metacrilat de Dimetil Amino Etil (MADAME)</b>	1,50	100	1,500	T=25 °C
8	Aigua	1,50	-	-	
9	Persulfat Amònic	0,15	100	0,150	Esperar que pugi a 70 °C
					Mantenir 15 min a 70 °C
	Post reacció				Afegir
10	Aigua	0,30	-	-	
11	Ter-butil hidroperòxid	0,03	70	0,021	Mantenir 15 min a 70 °C
					Refredar a 55 °C
					Afegir
12	Aigua	0,30	-	-	
13	Ter-butil hidroperòxid	0,03	70	0,021	
14	Aigua	0,20	-	-	
15	Brügolitte FF6	0,02	100	0,020	
	Ajust de paràmetres				Refredar a 30 °C
16	Aigua	1,45	-	-	Important
17	Hidròxid Amònic 25%	0,70	-	-	Corregir pH 9,0-10,0
18	Aigua	1,00	-	-	
19	<b>Bactericida</b>	0,10	20	0,020	Afegir solució bactericida
		100,0		25,732	

Taula: 13 Procés de síntesi de la resina 6b

**Resina n° 7a**

	Reactor	%	% Sòlids	Sòlids reals		
Afegir	1	<b>Aigua</b>	<b>64,18</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	pH= 5,7-7,0
	2	<b>Lauril sulfat sòdic</b>	<b>1,05</b>	<b>96</b>	<b>1,008</b>	Agitar 10 min
	3	Butil acrilat	15,00	100	15,00	
	4	Metil metacrilat	9,50	100	9,50	T=25 °C
	5	Glicidil Metacrilat	0,50	100	0,50	
	5	Aigua	0,1	0	0	
	6	Sulfat ferrós	0,0006	100	0,0006	
	7	Aigua	2	0	0	
	8	Persulfat amònic	0,1	100	0,1	
	9	Aigua	2	0	0	
	10	Metabisulfít sòdic	0,07	100	0,07	Esperar que pugi a 70 °C
						Mantenir 30 min a 70 °C
		Post reacció				Refredar a 45 °C
	11	Aigua	0,9	0	0	
	12	Ter-butil hidroperòxid	0,09	70	0,063	Afegir 1/3 agitar 1 min
	13	Aigua	1,2	0	0	
	14	Brügolitte FF6	0,06	100	0,06	Afegir 1/3 agitar 15 min
	11	Aigua				
	12	Ter-butil hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13	Aigua				
	14	Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	11	Aigua				
	12	Ter-butil hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13	Aigua				
	14	Brügolitte FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
		Ajust de paràmetres				Refredar a 30 °C
	15	Aigua	1,45	0	0	
	16	Hidròxid Amònic 25%	0,7	0	0	Corregir pH 7,0-8,0
					0	
		Aigua	1	0	0	
		<b>Bactericida</b>	0,1	20	0,02	Afegir bactericida
			100,0006		26,3216	

Taula: 14 Procés de síntesi de la resina 7a

## Resina 7b

	Reactor	%	% sòlids	Sòlids reals		
Afegir	1	<b>Aigua</b>	<b>64,73</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	pH= 5,7-7,0
	2	<b>Lauril sulfat sòdic</b>	<b>1,67</b>	<b>30</b>	<b>0,50</b>	Agitar 10 min
	3	Butil acrilat	15,00	100	15,00	
	4	Metil metacrilat	8,75	100	8,75	T=25 °C
	5	Glicidil Metacrilat	1,25	100	1,25	
	5	Aigua	0,1	0	0	
	6	Sulfat ferrós	0,0006	100	0,0006	
	7	Aigua	2	0	0	
	8	Persulfat amònic	0,1	100	0,1	
	9	Aigua	2	0	0	
	10	Metabisulfid sòdic	0,07	100	0,07	Esperar que pugi a 70 °C
						Mantenir 30 min a 70 °C
		Post reacció				Refredar a 45 °C
	11	Aigua	0,9	0	0	
	12	Ter-butil hidroperòxid	0,09	70	0,063	Afegir 1/3 agitar 1 min
	13	Aigua	1,2	0	0	
	14	Brügelite FF6	0,06	100	0,06	Afegir 1/3 agitar 15 min
	11	Aigua				
	12	Ter-butil hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13	Aigua				
	14	Brügelite FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
	11	Aigua				
	12	Ter-butil hidroperòxid				Afegir 1/3 agitar 1 min
	13	Aigua				
	14	Brügelite FF6				Afegir 1/3 agitar 15 min
		Ajust de paràmetres				Refredar a 30 °C
	15	Aigua	1,45	0	0	
	16	Hidròxid Amònic 25%	0,7	0	0	Corregir pH 7,0-8,0
					0	
		Aigua	1	0	0	
		<b>Bactericida</b>	0,1	20	0,02	
			100,0006		25,8136	

Taula: 15 Procés de síntesi de la resina 7b

**Annex B. ESPECIFICACIONS PER A DIFERENTS ARTICLES DE CUIR [141], [142]**

En la següent taula es fa un petit recull de les directius i recomanacions de les especificacions de diferents articles de cuir confeccionades per GERIC (grup Europeu d'Instituts d'Investigació del cuir). Aquestes directrius poden diferir lleugerament de les especificacions exigides per cada client en concret. Només es mostren les especificacions que afecten directament amb l'acabat i en els test que s'han realitzat en aquest treball.

		Norma	Valor
Empenya calçat	Flexió continuada sec	IUP-20	> 50.000 flexions
	Flexió continuada humit	IUP-20	> 20.000 Flexions
	Adhesió de l'acabat sec	IUF-470	> 2.5 N/cm
	Frec sec 50 cicles	IUF-450	Sense deteriorament
	Frec humit 50 cicles	IUF-450	Sense deteriorament
	Solidesa gota d'aigua	IUF-420	Sense defectes ni modificació del color
	Permeabilitat vapor d'aigua	IUP-15	≥ 1.0 mg/cm <sup>2</sup> h

**Taula: 16 Especificacions per empenya de calçat**

		Norma	Valor
Cuir per folre	Flexió continuada sec	IUP-20	----
	Flexió continuada humit	IUP-20	----
	Adhesió de l'acabat sec	IUF-470	----
	Frec sec 100 cicles	IUF-450	Nota 4
	Frec humit 50 cicles	IUF-450	Nota 4
	Solidesa gota d'aigua	IUF-420	----
	Permeabilitat vapor d'aigua	IUP-15	≥ 1.0 mg/cm <sup>2</sup> h

**Taula: 17 Especificacions per cuir per folre**

		Norma	Valor
Cuir tapisseria domèstica pigmentada [143]	Flexió continuada sec	IUP-20 // ISO 5402	50.0000 Sense defectes
	Flexió continuada humit	IUP-20	-----
	Adhesió de l'acabat sec	IUF-470// ISO 11644	≥ 2.0 N/cm
	Frec sec 500 cicles	IUF-450 // ISO 11640	NOTA ≥ 4
	Frec humit 250 cicles	IUF-450 // ISO 11640	NOTA ≥ 3-4
	Solidesa gota d'aigua	IUF-420 // ISO 15700	≥3 Sense marques permanents
	Permeabilitat vapor d'aigua	IUP-15	-----

Taula: 18 Especificacions per cuir per tapisseria domèstica

		Norma	Valor
Cuir per marroquineria	Flexió continuada sec	IUP-20	≥ 20.000 flexions
	Flexió continuada humit	IUP-20	-----
	Adhesió de l'acabat sec	IUF-470	-----
	Frec sec 100 cicles	IUF-450	Nota 4
	Frec humit 25 cicles	IUF-450	Nota 4
	Solidesa gota d'aigua	IUF-420	Sense defectes ni modificació del color
	Permeabilitat vapor d'aigua	IUP-15	≥ 1.0 mg/cm <sup>2</sup> h
	Taber	1 kg, 100cicles cs-10	Sense deteriorament

Taula: 19 Especificacions per cuir per marroquineria

		Norma	Valor
Cuir per confecció	Flexió continuada sec	IUP-20	> 50.000 flexions
	Flexió continuada humit	IUP-20	-----
	Adhesió de l'acabat sec	IUF-470	> 2.5 N/cm
	Frec sec 50 cicles	IUF-450	≥ nota 3
	Frec humit 20 cicles	IUF-450	≥ nota 3
	Solidesa gota d'aigua	IUF-420	-----
	Permeabilitat vapor d'aigua	IUP-15	-----

Taula: 20 Especificacions per cuir de confecció

		Norma	Valor
Tapisseria automoció segons TL-52064:2009	Flexió continuada sec	IUP-20	100.000 flexions sense defectes
	Flexió continuada humit	IUP-20	- - - -
	Adhesió de l'acabat sec	IUF-470	≥ 4.0 N/cm
	Frec sec 2000 cicles	IUF-450	Nota ≥4-5
	Frec humit 500 cicles	IUF-450	Nota ≥ 4-5
	Solidesa gota d'aigua	Després de assecar-se (4h)	Sense defectes ni modificació del color
	Permeabilitat vapor d'aigua	IUP-15	≥ 1.0 mg/cm <sup>2</sup> h
	Taber CS-10 1kg 500 cicles		Sense defectes

**Taula: 21 Especificacions per cuir d'automoció segons TL-52064:2009**

## Annex C. CÀLCUL TEÒRIC DE LES T<sub>g</sub> DE LES RESINES SINTETITZADES.

	Nº CAS	Pes mol	Tg	Grup funcional	Densitat
Butil acrilat	141-32-2	128.17	-54	- - -	0.89
Metil metacrilat	80-62-6	100.12	105	- - -	0.93
Acrlonitril	107-13-1	53.06	125	-CN	0.8
Àcid metacrílic	79-41-4	89.09	228	-COOH	1.01
AAEMA	21282-97-3	214.22	18	CO	1.12
Acrlamida	79-06-1	71.08	165	NH <sub>2</sub>	1.12
MADAME	2867-47-2	157.21	19	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.93
Glicidil metacrilat	106-91-2	142.15	46	Epoxi	1.07

Taula: 22 Valors de T<sub>g</sub> dels diferents grups funcionals

## Resina nº 1a

Monòmer	Tant per 1	Tg °C	Tg °K	w/Tg	1/Tg	Tg °K	Tg °C
Butil acrilat	0.6	-54	219	0.00274			
Metil metacrilat	0.4	105	378	0.00106			
Resina					0.00381	263.3	-9.70

Taula: 23 Càlcul de la T<sub>g</sub> teòrica de la resina nº 1a

## Resina nº 2a

Monòmer	Tant per 1	Tg °C	Tg °K	w/Tg	1/Tg	Tg °k	Tg °C
Butil acrilat	0.6	-54	219	0.00274			
Metil metacrilat	0.15	105	378	0.00040			
Acrlnitril	0.25	125	398	0.00063			
Resina					0.00376	265.63	-7.37

Taula: 24 Càlcul de la T<sub>g</sub> teòrica de la resina nº 2a

## Resina nº 3a

Monòmer	Tant per 1	Tg °C	Tg °K	w/Tg	1/Tg	Tg °K	Tg °C
Butil acrilat	0.6	-54	219	0.00274			
Metil metacrilat	0.35	105	378	0.00093			
Àcid metacrílic	0.05	228	501	0.00010			
Resina					0.00377	265.57	-7.42

Taula: 25 Càlcul de la T<sub>g</sub> teòrica de la resina nº 3a

## Resina nº 4a

Monòmer	Tant per 1	Tg °C	Tg °K	w/Tg	1/Tg	Tg °K	Tg °C
Butil acrilat	0.6	-54	219	0.00274			
Metil metacrilat	0.38	105	378	0.00101			
AAEMA	0.02	18	291	0.00007			
Resina					0.00381	262.21	-10.79

Taula: 26 Càlcul de la T<sub>g</sub> teòrica de la resina nº 4a



Resina n° 5a

Monòmer	Tant per 1	Tg °C	Tg °K	w/Tg	1/Tg	Tg °K	Tg °C
Butil acrilat	0.6	-54	219	0.00274			
Metil metacrilat	0.38	105	378	0.00101			
Acrilamida	0.02	165	438	0.00005			
Resina					0.00379	263.80	-9.20

Taula: 27 Càlcul de la Tg teòrica de la resina n° 5a

Resina n° 6a

Monòmer	Tant per 1	Tg °C	Tg °K	w/Tg	1/Tg	Tg °K	Tg °C
Butil acrilat	0.6	-54	219	0.00274			
Metil metacrilat	0.36	105	378	0.00095			
MADAME	0.04	19	292	0.00014			
Resina					0.003829	261.16	-11.84

Taula: 28 Càlcul de la Tg teòrica de la resina n° 6a

Resina n° 7a

Monòmer	Tant per 1	Tg °C	Tg °K	w/Tg	1/Tg	Tg °K	Tg °C
Butil acrilat	0.6	-54	219	0.00274			
Metil metacrilat	0.38	105	378	0.00101			
Glicidil Me.	0.02	46	319	0.00006			
Resina					0.00381	262.62	-10.38

Taula: 29 Càlcul de la Tg teòrica de la resina n° 7a

Tg de les dues sèries sintetitzades (°C)

Resina	Composició	Sèrie A 4% lauril	Sèrie B 2% lauril
1	Butil acrilat Metil metacrilat	-9.70	-9.70
2	Butil acrilat Metil metacrilat Acrilnitril	-7.37	-8.31
3	Butil acrilat Metil metacrilat Àcid metacrílic	-7.43	-8.79
4	Butil acrilat Metil metacrilat AAEMA	-10.79	-12.41
5	Butil acrilat Metil Acrilamida	-9.20	-8.44
6	Butil acrilat Metil MADAME	-11.84	-12.90
7	Butil acrilat Metil Glicidil metacrilat	-10.38	-11.38

Taula: 30 Comparativa de la Tg teòrica de les dues sèries de resines sintetitzades

## Annex D. CÀLCUL DEL SALT TÈRMIC EN LA SÍNTESI PER SHOTS DE LES RESINES SERIE A.

	Nº CAS	Pes mol	Tg °C	Calor polimerització	Calor específic
Butil acrilat	141-32-2	128.17	-54	15000 cal/mol	0.47
Metil metacrilat	80-62-6	100.12	105	13000 cal/mol	0.45
Acrilonitril	107-13-1	53.06	125	17300 cal/mol	0.50
Àcid metacrílic	79-41-4	89.09	228	15500 cal/mol	0.47 (*)
AAEMA	21282-97-3	214.22	18	15000 cal/mol	0.47 (*)
Acilamida	79-06-1	71.08	165	19800 cal/mol	0.50
MADAME	2867-47-2	157.21	19	15800 cal/mol	0.47 (*)
Glicidil metacrilat	106-91-2	142.15	46	15800 cal/mol	0.47 (*)

Taula: 31 Calor de polimerització dels diferents monòmers utilitzats

(\*) valors estimats. La influència en el càlcul del salt tèrmic es molt baix. El calor específic dels monòmers esta entre 0.5-0.7

### Salt tèrmic de la resina nº 1

Butil acrilat (BA)                    15% sobre resina  
 Metil metacrilat (MMA)        10% sobre resina  
 Aigua                                    68% sobre resina

Es desprècia 1% lauril sulfat sòdic  
 Calor després de la reacció  $Q_T$

$$Q_T = \text{Mols BA} * \text{calor polimerització} + \text{mols MMA} * \text{calor polimerització}$$

$$15/128.17 \text{ mol BA} * 15000 + 10/100.102 * 13000 = 3053.92 \text{ cal}$$

$$\text{Calor específic de la solució } C_T = g \text{ BA} * C_{e\text{BA}} + g \text{ MMA} * C_{e\text{MMA}} + g \text{ aigua} * C_{e\text{aigua}}$$

$$15*0.47 + 10*0.45 + 68*1 = 79.55$$

$$\text{Salt tèrmic } \Delta T = Q_T / C_T$$

$$3053.92 / 79.55 = 38.4 \text{ °C}$$

Si es comença la reacció a 25 °C la temperatura final es de  $25 + 38.4 \text{ °C} = 63.4 \text{ °C}$

### Salt tèrmic de la resina n° 2

188

Butil acrilat (BA)	15% sobre resina
Metil metacrilat (MMA)	3.75% sobre resina
Acril nitril (AN)	6.25 % sobre resina
Aigua	68% sobre resina

Es desprècia 1% lauril sulfat sòdic  
Calor després de la reacció  $Q_T$

$Q_T = \text{Mols BA} * \text{calor polimerització} + \text{mols MMA} * \text{calor polimerització} + \text{mols AN} * \text{calor polimerització}$

$$15/128.17 * 15000 + 3.75/100.12 * 13000 + 6.25/53.06 * 17300 = 4280.18 \text{ cal}$$

Calor específic  $C_T = g \text{ BA} * C_{e\text{BA}} + g \text{ MMA} * C_{e\text{MMA}} + g \text{ AN} * C_{e\text{AN}} + g \text{ aigua} * C_{e\text{aigua}}$

$$15*0.47 + 3.75*0.45 + 6.25*0.5 + 68*1 = 79.86$$

Salt tèrmic  $\Delta T = Q_T / C_T$   
 $4280.18 / 79.86 = 53.6 \text{ }^\circ\text{C}$

Si es comença la reacció a  $25^\circ\text{C}$  la temperatura final es de  $25 + 53.6 \text{ }^\circ\text{C} = 78.6 \text{ }^\circ\text{C}$

### Salt tèrmic de la resina n° 3

Butil acrilat (BA)	15% sobre resina
Metil metacrilat (MMA)	8.75% sobre resina
Àcid metacrílic (AM)	1.25 % sobre resina
Aigua	68% sobre resina

Es desprècia 1% lauril sòdic  
Calor després de la reacció  $Q_T$

$Q_T = \text{Mols BA} * \text{calor polimerització} + \text{mols MMA} * \text{calor polimerització} + \text{mols AM} * \text{calor polimerització}$

$$15/128.17 * 15000 + 8.75/100.12 * 13000 + 1.25/89.09 * 15500 = 3109.10 \text{ cal}$$

Calor específic  $C_T = g \text{ BA} * C_{e\text{BA}} + g \text{ MMA} * C_{e\text{MMA}} + g \text{ AM} * C_{e\text{AM}} + g \text{ aigua} * C_{e\text{aigua}}$

$$15*0.47 + 8.75*0.45 + 1.25*0.47 + 68*1 = 79.58$$

Salt tèrmic  $\Delta T = Q_T / C_T$   
 $3109.10 / 79.58 = 39.1 \text{ }^\circ\text{C}$

Si es comença la reacció a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  la temperatura final es de  $25 + 39.1 \text{ }^\circ\text{C} = 64.1 \text{ }^\circ\text{C}$

### Salt tèrmic de la resina nº 4

Butil acrilat (BA)	15% sobre resina
Metil metacrilat (MMA)	9.5% sobre resina
AAEMA	2.0 % sobre resina
Aigua	68% sobre resina

Es desprècia 1% lauril sòdic

Calor després de la reacció  $Q_T$

$Q_T = \text{Mols BA} * \text{calor polimerització} + \text{mols MMA} * \text{calor polimerització} + \text{mols AAEMA} * \text{calor polimerització}$

$$15/128.17 * 15000 + 9.5/100.12 * 13000 + 2.0/214.22 * 15500 = 3133.71 \text{ cal}$$

Calor específic  $C_T = g \text{ BA} * C_{e\text{BA}} + g \text{ MMA} * C_{e\text{MMA}} + g \text{ AAEMA} * C_{e\text{AAEMA}} + g \text{ aigua} * C_{e\text{aigua}}$

$$15*0.47 + 9.5*0.45 + 2.0*0.47 + 68*1 = 80.27$$

Salt tèrmic  $\Delta T = Q_T / C_T$

$$3133.71 / 80.27 = 39.0 \text{ }^\circ\text{C}$$

Si es comença la reacció a 25 °C la temperatura final es de 25 + 39.0 °C = 64.0 °C

### Salt tèrmic de la resina nº 5

Butil acrilat (BA)	15% sobre resina
Metil metacrilat (MMA)	9.5% sobre resina
Acrilamida	0.5 % sobre resina
Aigua	67% sobre resina

Es desprècia 1% lauril sòdic

Calor després de la reacció  $Q_T$

$Q_T = \text{Mols BA} * \text{calor polimerització} + \text{mols MMA} * \text{calor polimerització} + \text{mols acrilamida} * \text{calor polimerització}$

$$15/128.17 * 15000 + 9.5/100.12 * 13000 + 0.5/71.08 * 19800 = 3128.28 \text{ cal}$$

Calor específic  $C_T = g \text{ BA} * C_{e\text{BA}} + g \text{ MMA} * C_{e\text{MMA}} + g \text{ acrilamida} * C_{e\text{acrilamida}} + g \text{ aigua} * C_{e\text{aigua}}$

$$15*0.47 + 9.5*0.45 + 0.5*0.5 + 67*1 = 78.58$$

Salt tèrmic  $\Delta T = Q_T / C_T$

$$3128.28 / 78.58 = 39.81 \text{ }^\circ\text{C}$$

Si es comença la reacció a 25 °C la temperatura final es de 25 + 39.81 °C = 64.8 °C

### Salt tèrmic de la resina n° 6

190

Butil acrilat (BA)	15% sobre resina
Metil metacrilat (MMA)	9.5% sobre resina
Acrilamida	1.0 % sobre resina
Aigua	69% sobre resina

Es desprècia 1% lauril sòdic

Calor després de la reacció  $Q_T$

$$Q_T = \text{Mols BA} * \text{calor polimerització} + \text{mols MMA} * \text{calor polimerització} + \text{mols MADAME} * \text{calor polimerització}$$

$$15/128.17 * 15000 + 9.5/100.12 * 13000 + 1.0/157.21 * 15800 = 3089.50 \text{ cal}$$

$$\text{Calor específic } C_T = g \text{ BA} * C_{e_{ba}} + g \text{ MMA} * C_{e_{MMA}} + g \text{ MADAME} * C_{e_{MADAME}} + g \text{ aigua} * C_{e_{aigua}}$$

$$15*0.47 + 9.5*0.45 + 1.0*0.47 + 67*1 = 78.80$$

$$\text{Salt tèrmic } \Delta T = Q_T / C_T$$

$$3089.50 / 78.80 = 39.21 \text{ }^\circ\text{C}$$

Si es comença la reacció a 25 °C la temperatura final es de 25 + 39.2 °C = 64.2 °C

### Salt tèrmic de la resina n° 7

Butil acrilat (BA)	15% sobre resina
Metil metacrilat (MMA)	9.5% sobre resina
Glicidil metacrilat (GMA)	0.5 % sobre resina
Aigua	68% sobre resina

Es desprècia 1% lauril sòdic

Calor després de la reacció  $Q_T$

$$Q_T = \text{Mols BA} * \text{calor polimerització} + \text{mols MMA} * \text{calor polimerització} + \text{mols GMA} * \text{calor polimerització}$$

$$15/128.17 * 15000 + 9.5/100.12 * 13000 + 0.5/142.15 * 15800 = 3044.57 \text{ cal}$$

$$\text{Calor específic } C_T = g \text{ BA} * C_{e_{ba}} + g \text{ MMA} * C_{e_{MMA}} + g \text{ GMA} * C_{e_{GMA}} + g \text{ aigua} * C_{e_{aigua}}$$

$$15*0.47 + 9.5*0.45 + 0.5*0.47 + 68*1 = 79.56$$

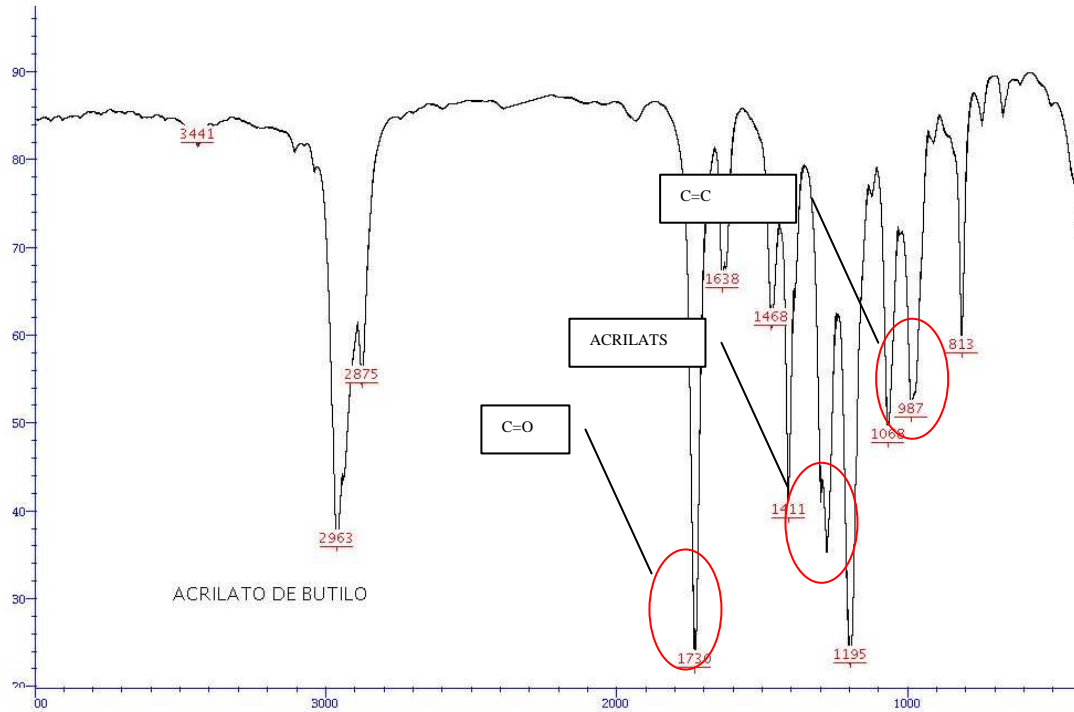
$$\text{Salt tèrmic } \Delta T = Q_T / C_T$$

$$3044.57 / 79.56 = 38.3 \text{ }^\circ\text{C}$$

Si es comença la reacció a 25 °C la temperatura final es de 25 + 38.3 °C = 63.3 °C

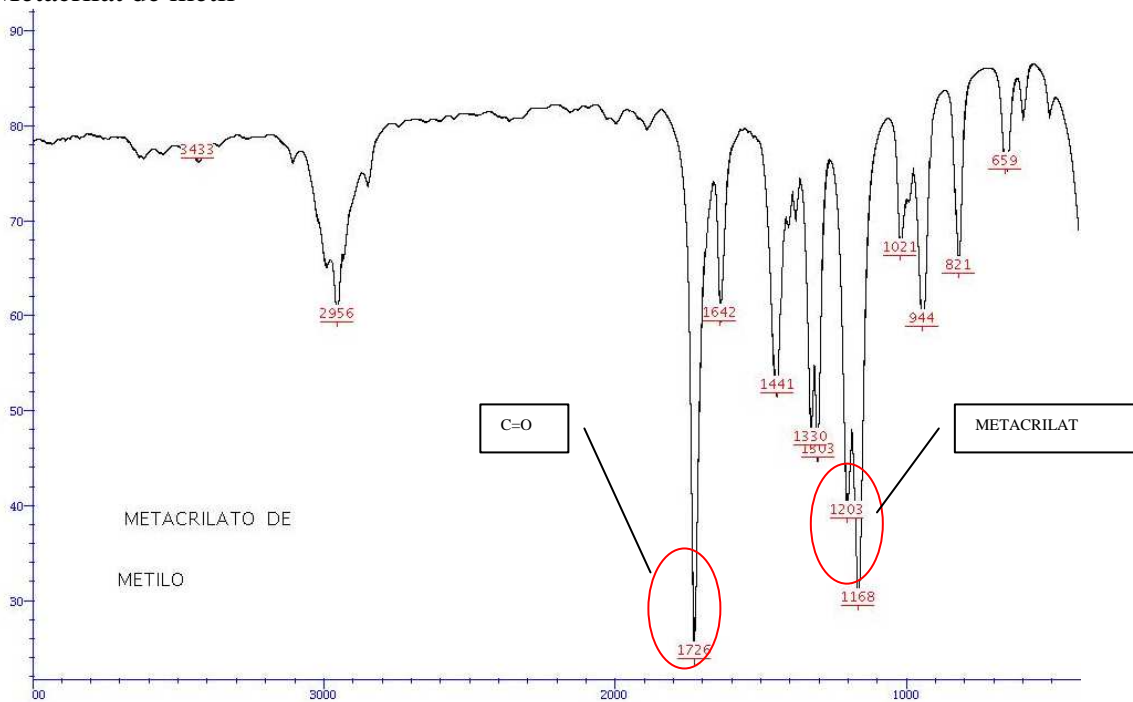
## Annex E. ESPECTRES IR DELS MONÒMERS [144], [145]

Acrilat de butil



Imatge: 1 Espectre infraroig del monòmer d'acrilat de butil

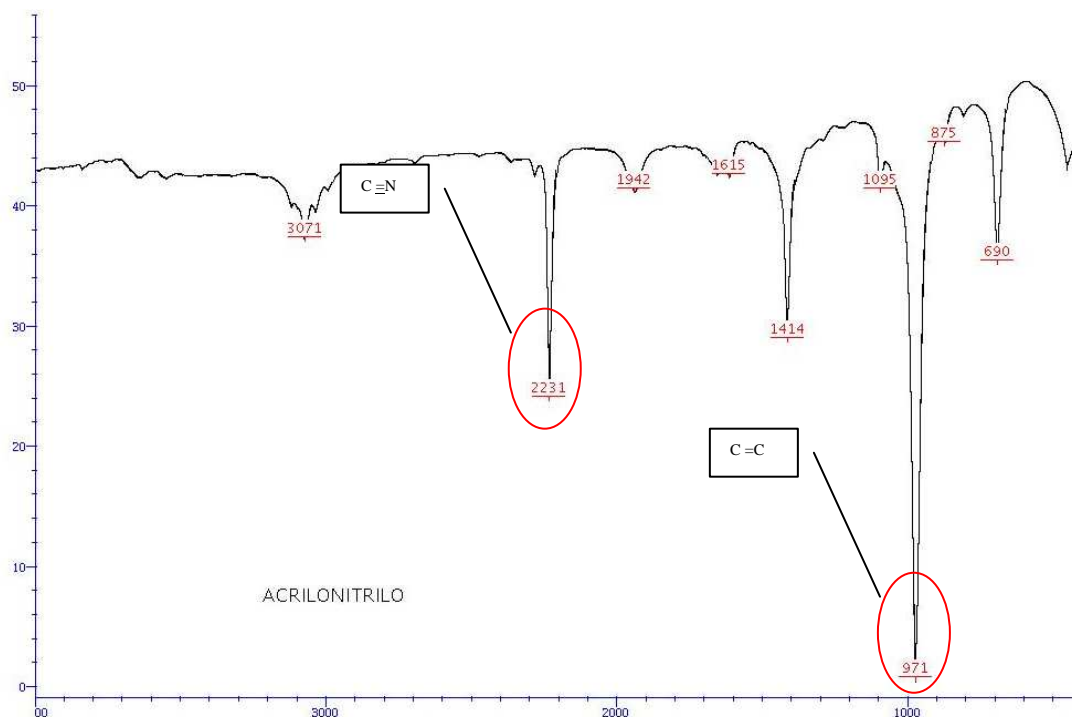
Metacrilat de metil



Imatge: 2 Espectre infraroig del monòmer de metil metacrilat

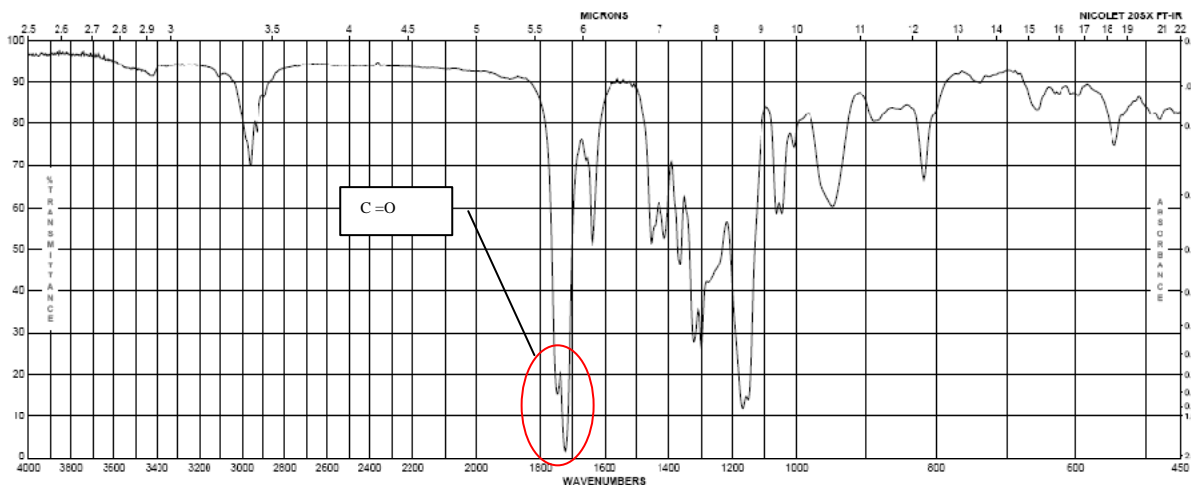
### Acrilonitril

192



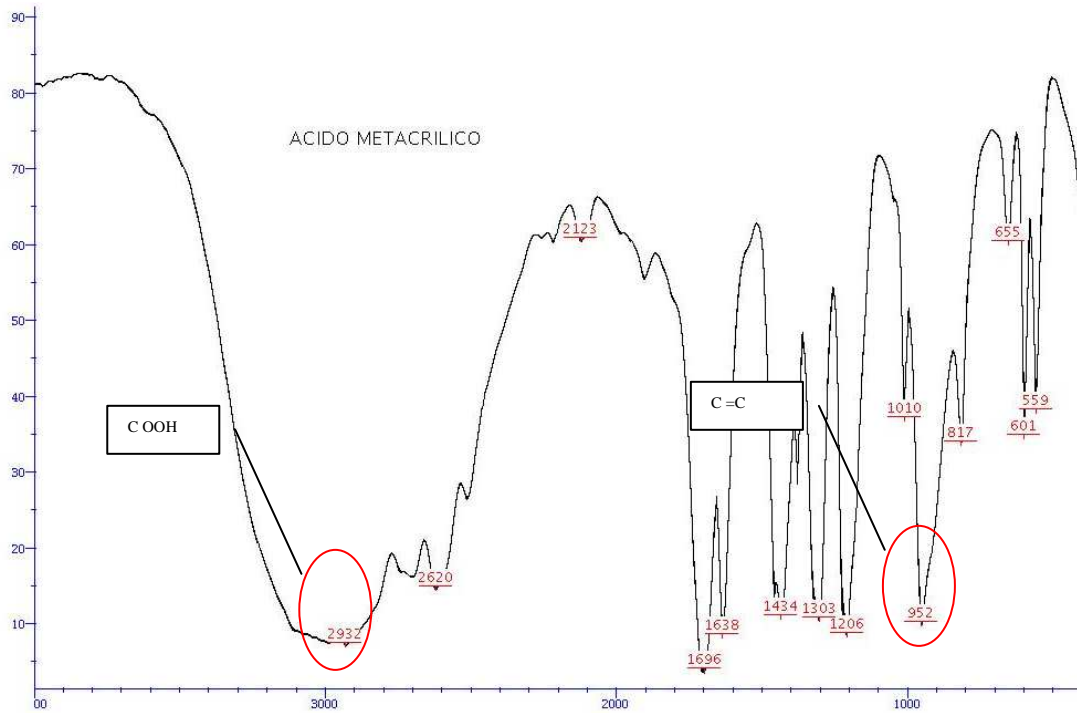
Imatge: 3 Espectre infraroig del monòmer d'acrilonitril amb la seva banda característica a 2231  $\text{cm}^{-1}$ .

### AAEMA



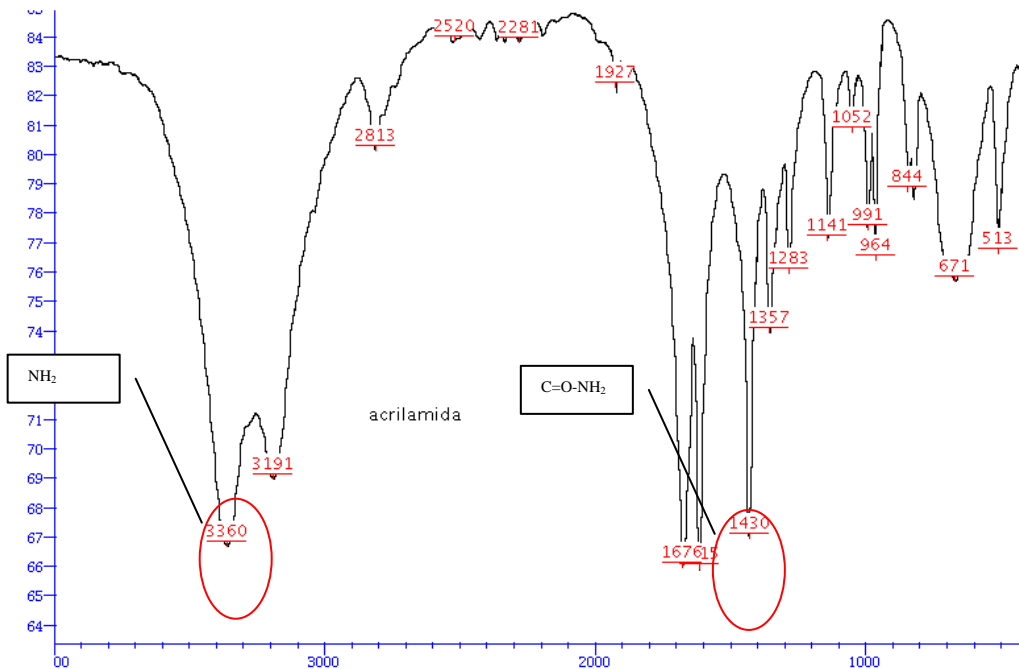
Imatge: 4 Espectre infraroig del monòmer AAEMA, acetoacetoxietil metacrilat amb la seva banda característica a 1725  $\text{cm}^{-1}$

## Àcid metacrílic



Imatge: 5 Espectre infraroig del monòmer d'àcid metacrílic amb la banda característica del grup àcid a  $2932\text{ cm}^{-1}$ .

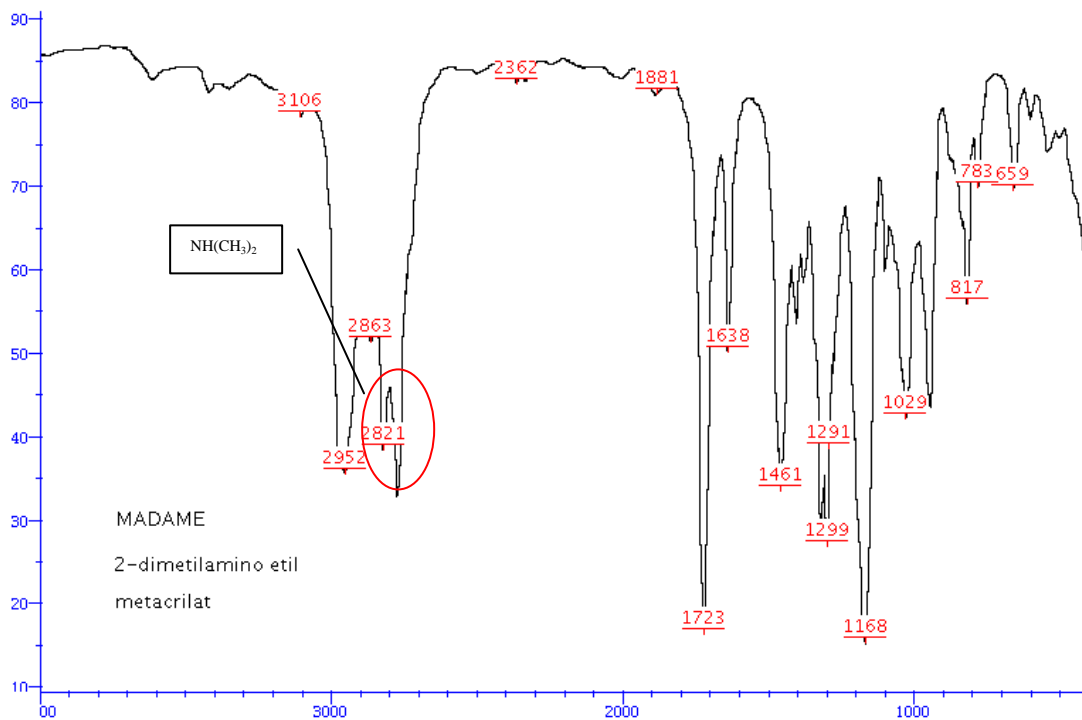
## Acrilamida



Imatge: 6 Espectre infraroig del monòmer d'acrilamida amb les bandes característiques del grup amida a  $3360\text{ cm}^{-1}$  i el doblet a  $1676, 1615\text{ cm}^{-1}$ .

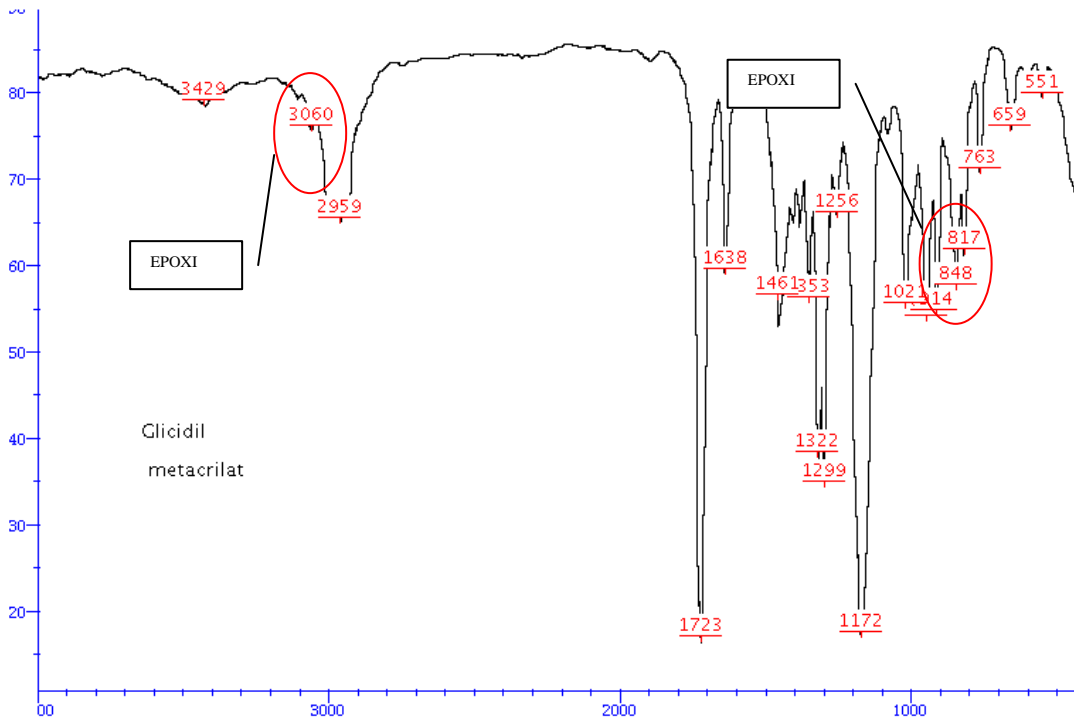


MADAME



Imatge: 7 Espectre infraroig del monòmer de MADAME, Metacrilat de Dimetil Amino Etil amb la seva banda a 2821  $\text{cm}^{-1}$ .

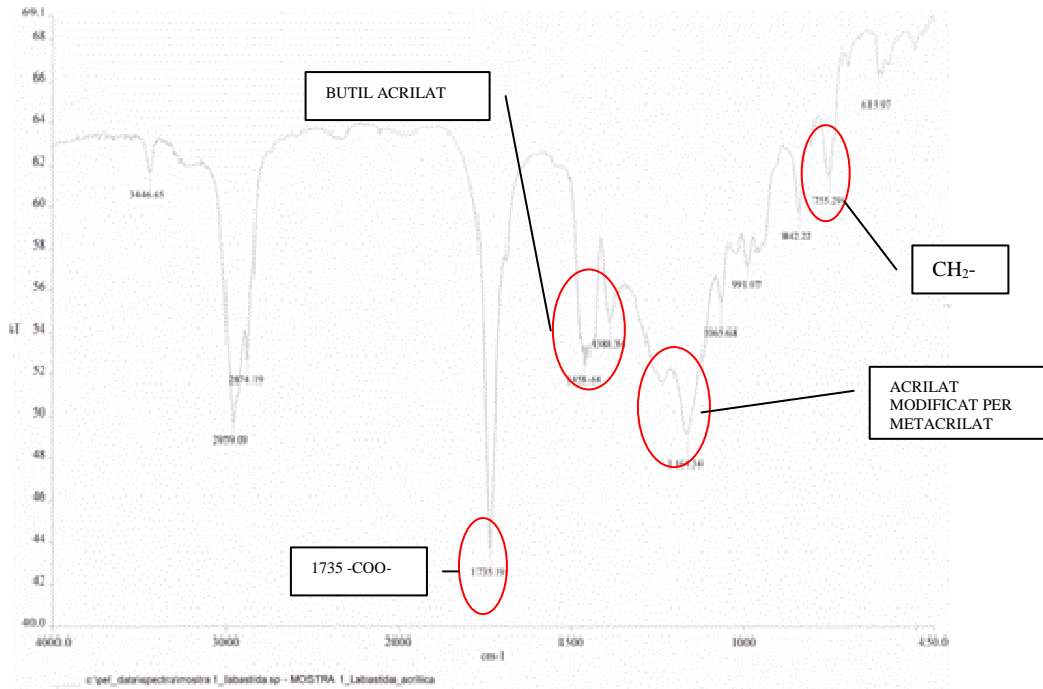
Glicidil metacrilat



Imatge: 8 espectre infraroig del monòmer de glicidil metacrilat amb la seva banda característica a 3060  $\text{cm}^{-1}$ .

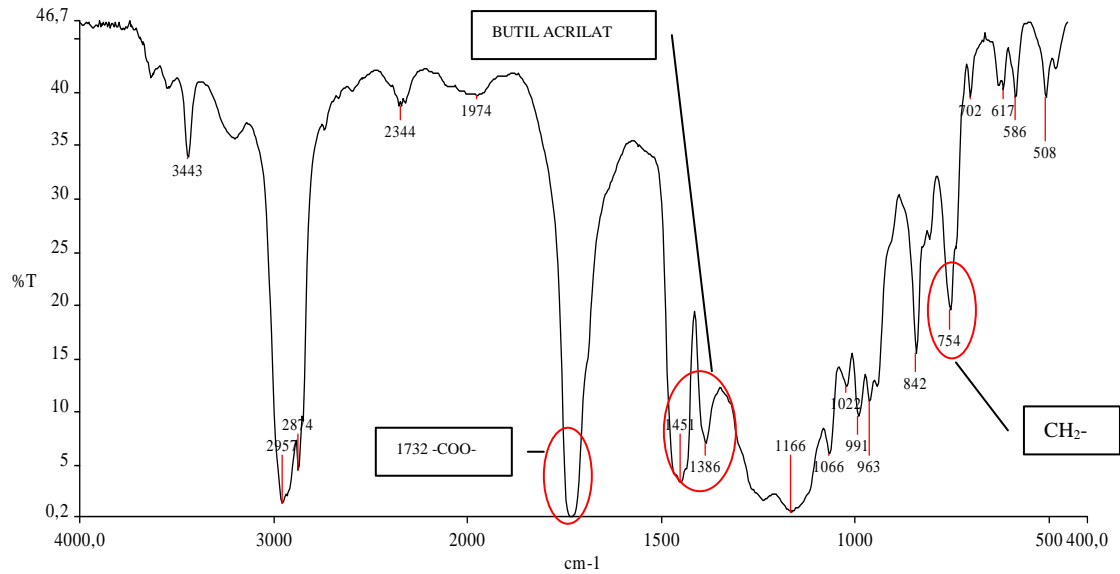
## Annex F. IR DE LES RESINES SINTETITZADES

### RESINA Nº 1 FILM PRIM



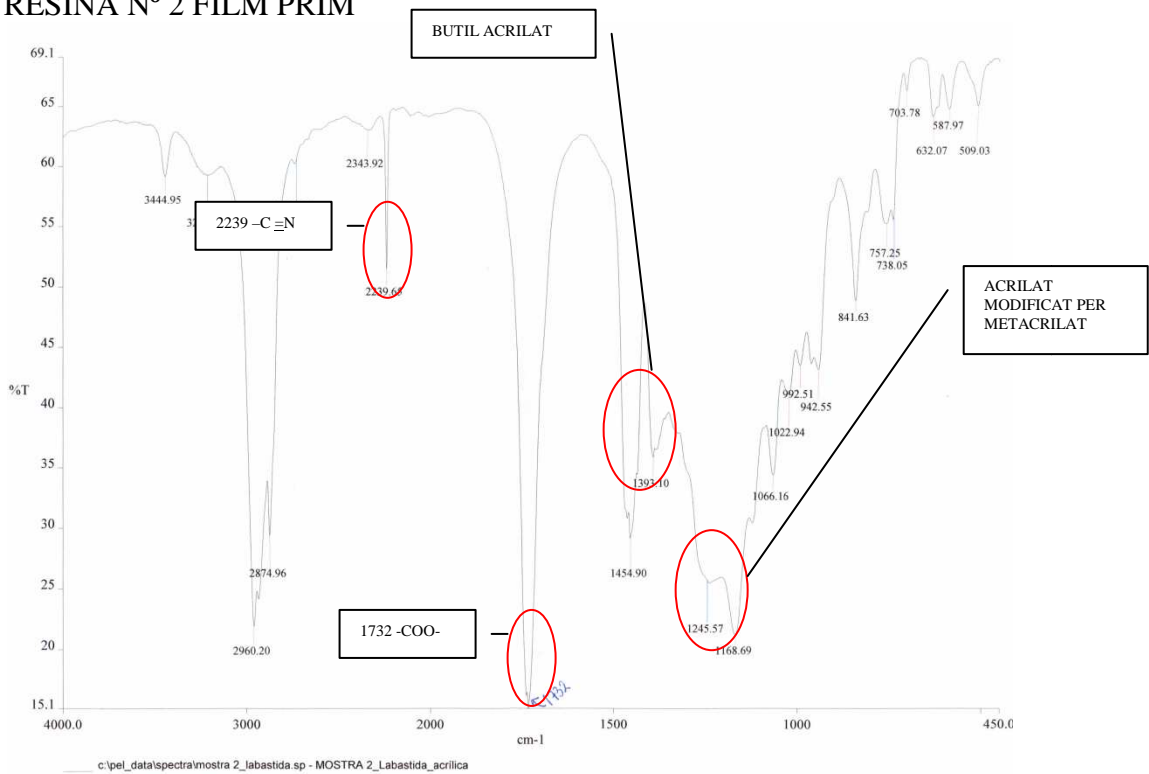
Imatge: 9 Espectre infraroig de la resina nº 1 amb les seves bandes característiques

### Resina 1 FILM GRUIXUT



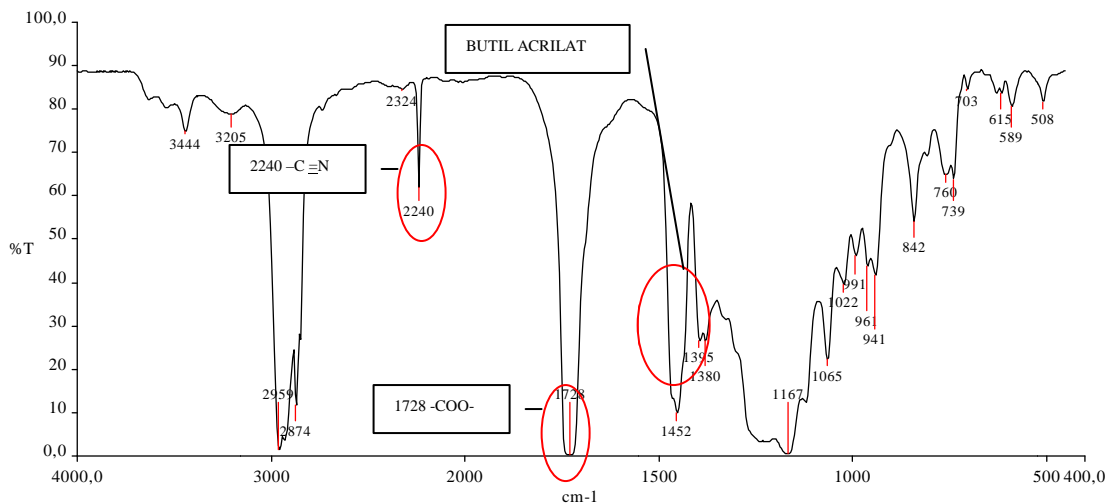
Imatge: 10 Espectre infraroig de la resina nº1

RESINA N° 2 FILM PRIM



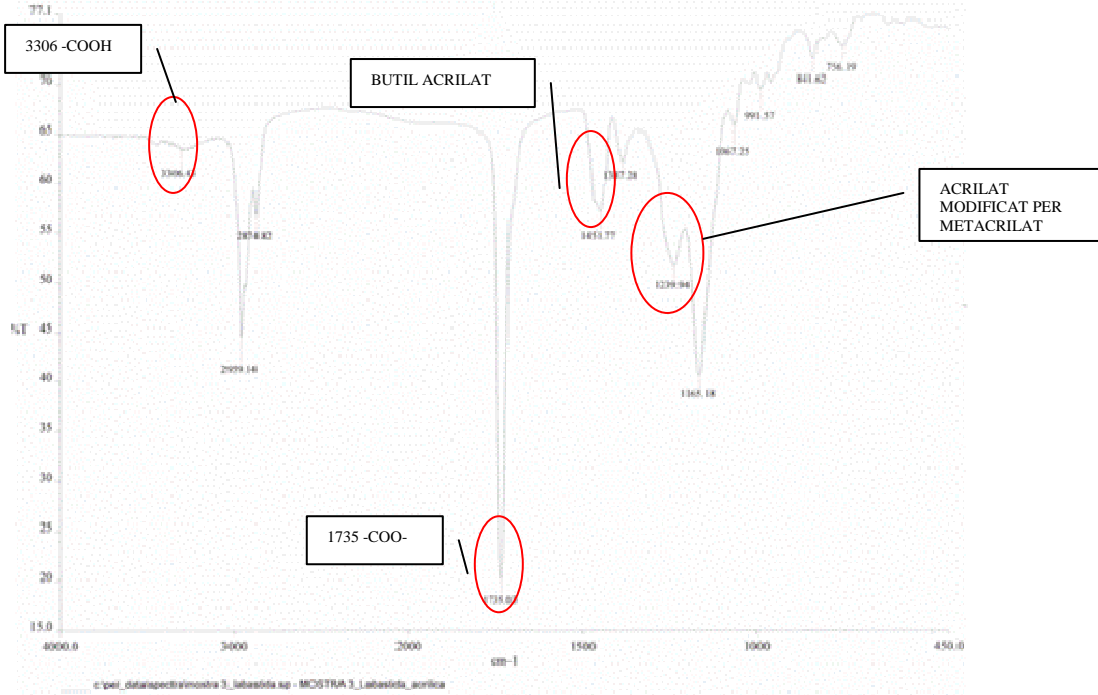
Imatge: 11 Espectre infraroig de la resina n°2 amb la presència de la banda característica d'acrilnitril a  $2239 \text{ cm}^{-1}$ .

FILM GRUIXUT



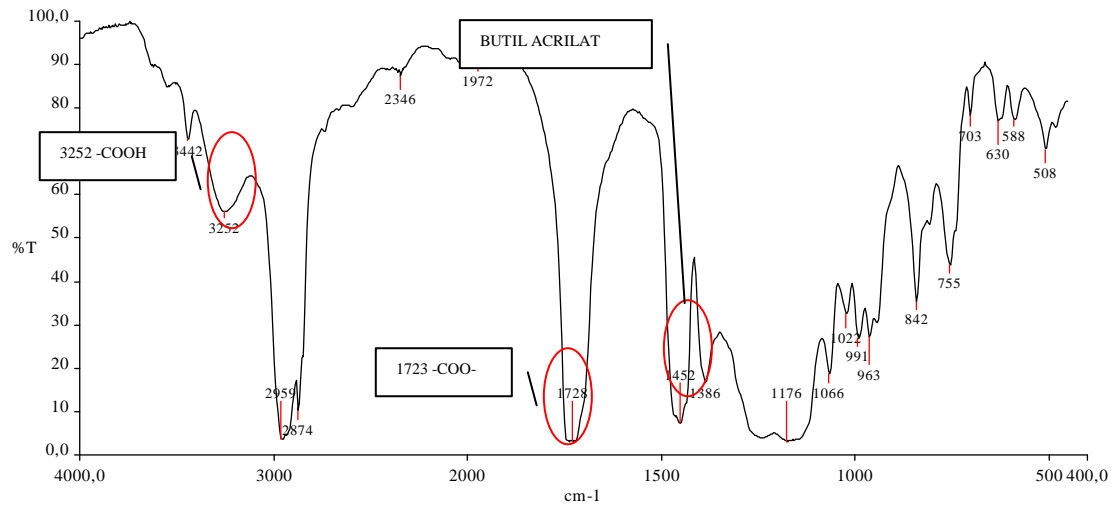
Imatge: 12 Espectre infraroig de la resina n° 2

RESINA N° 3 FILM PRIM



Imatge: 13 Espectre infraroig de la resina n°3 amb la banda característica de grup àcid a 3306cm<sup>-1</sup>.

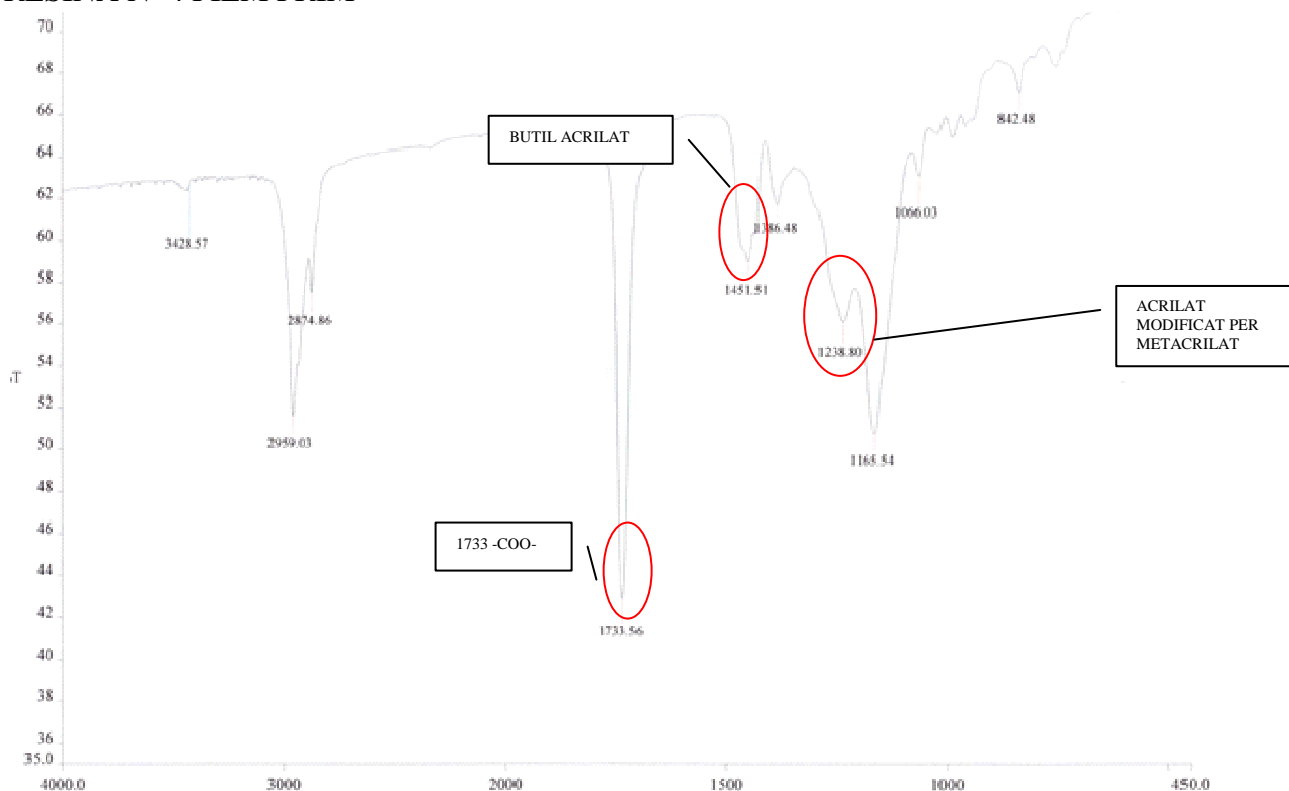
FILM GRUIXUT



Imatge: 14 Espectre infraroig de la resina n° 3 amb la banda característica del grup àcid en forma de banda molt ampla a 3252 cm<sup>-1</sup>.

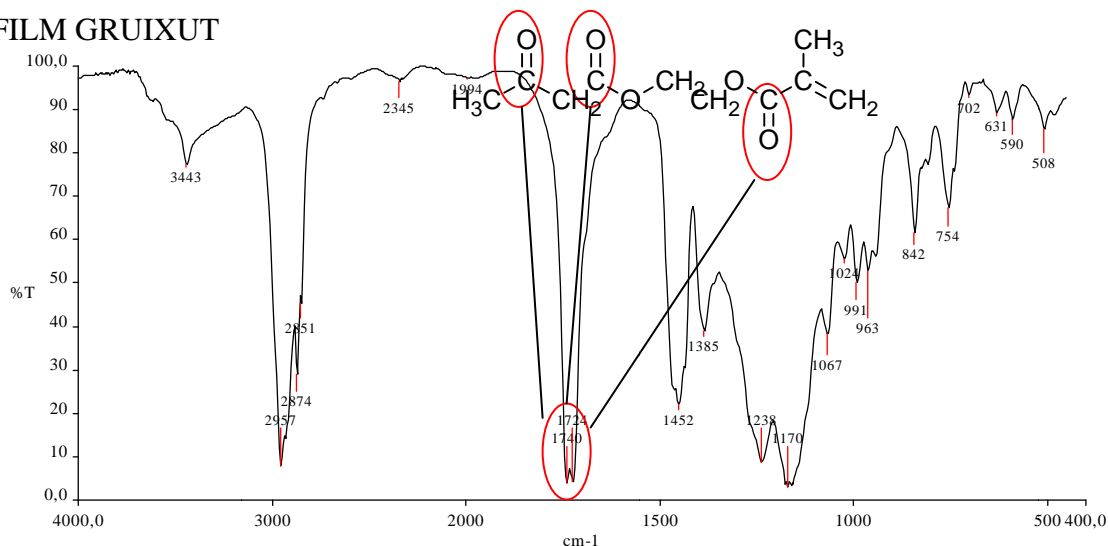
RESINA N° 4 FILM PRIM

198



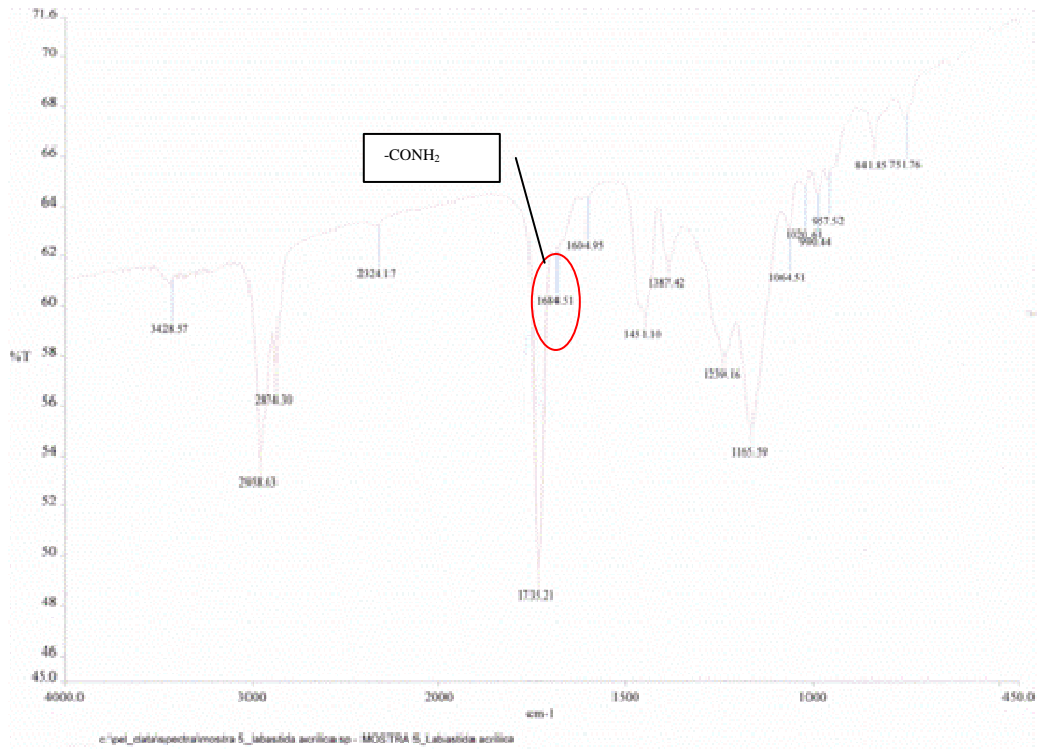
Imatge: 15 Espectre infraroig de la resina n°4

FILM GRUIXUT



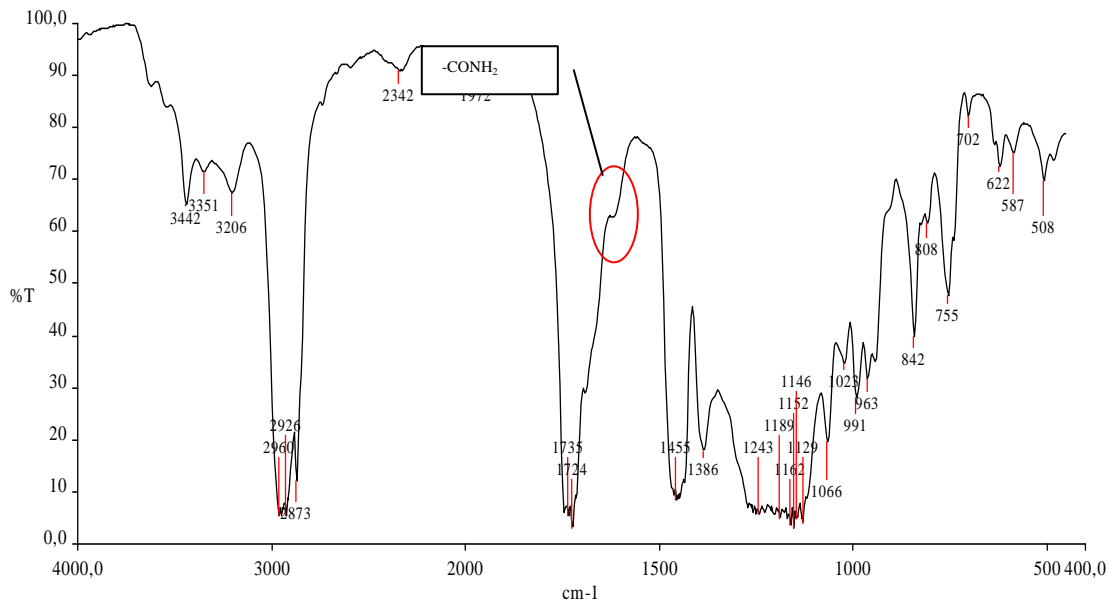
Imatge: 16 Espectre infraroig de la resina n°4 amb els doblats dels grups carbonils a 1740 i 1714 cm<sup>-1</sup>.

RESINA Nº 5 FILM PRIM



Imatge: 17 Espectre infraroig de la resina nº 5 amb la seva banda característica a 1684 cm<sup>-1</sup>.

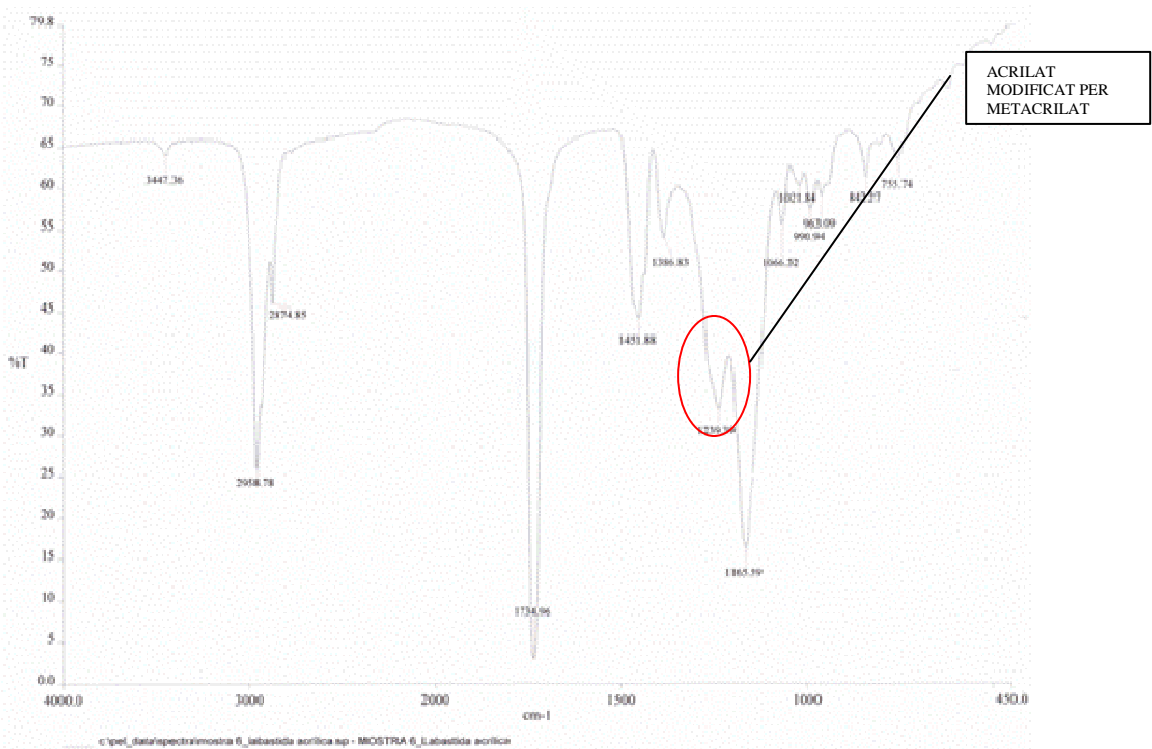
FILM GRUIXUT



Imatge: 18 Espectre infraroig de la resina nº 5 amb la seva banda característica poc definida aproximadament a 1684 cm<sup>-1</sup>.

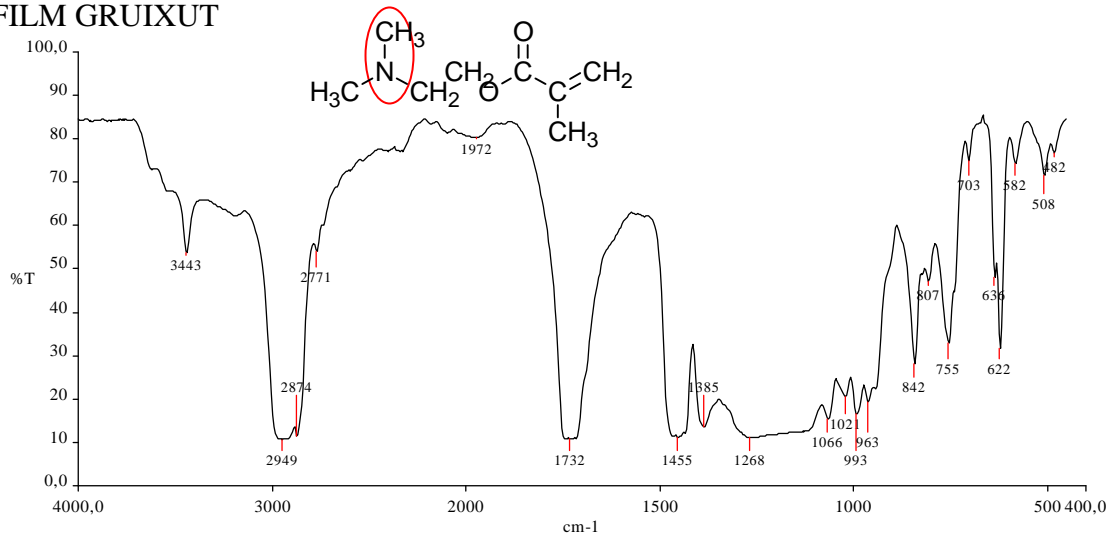
RESINA N° 6 FILM PRIM

200



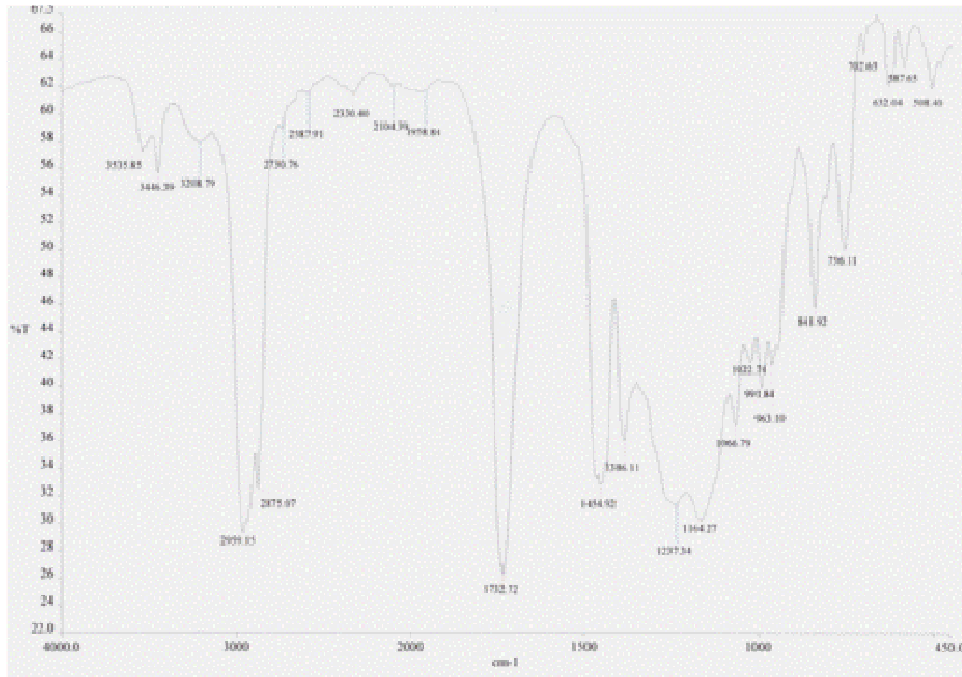
Imatge: 19 Espectre infraroig de la resina n° 6 no s'han pogut observar les bandes característiques del grup amina.

FILM GRUIXUT

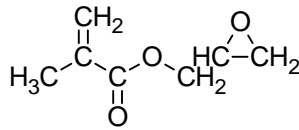


Imatge: 20 Espectre infraroig de la resina n° 6 no s'han pogut observar les bandes característiques del grup amina

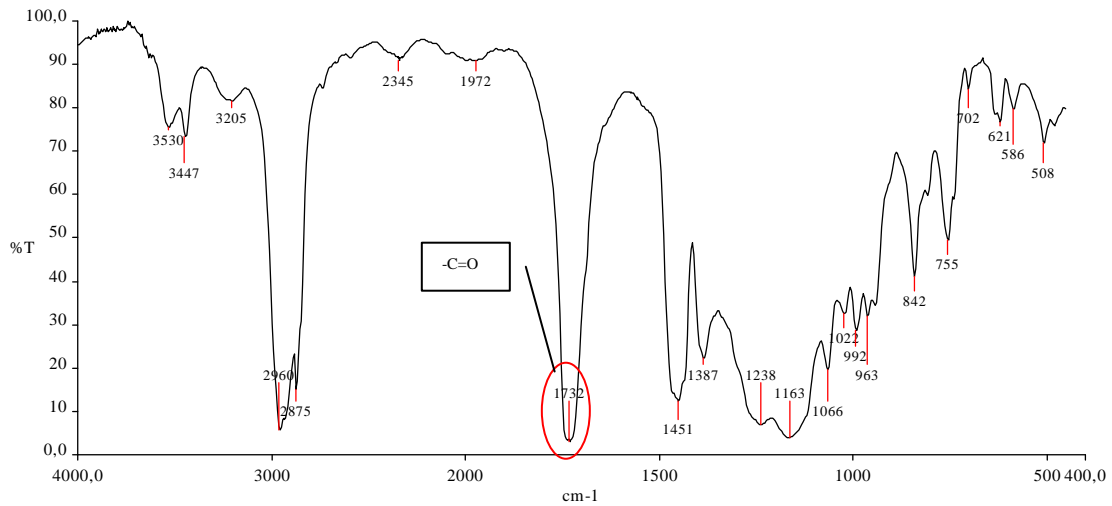
RESINA N° 7 FILM PRIM



Imatge: 21 Espectre infraroig de la resina n° 7. No s'han pogut observar les bandes característiques del grup epoxi.



FILM GRUIXUT



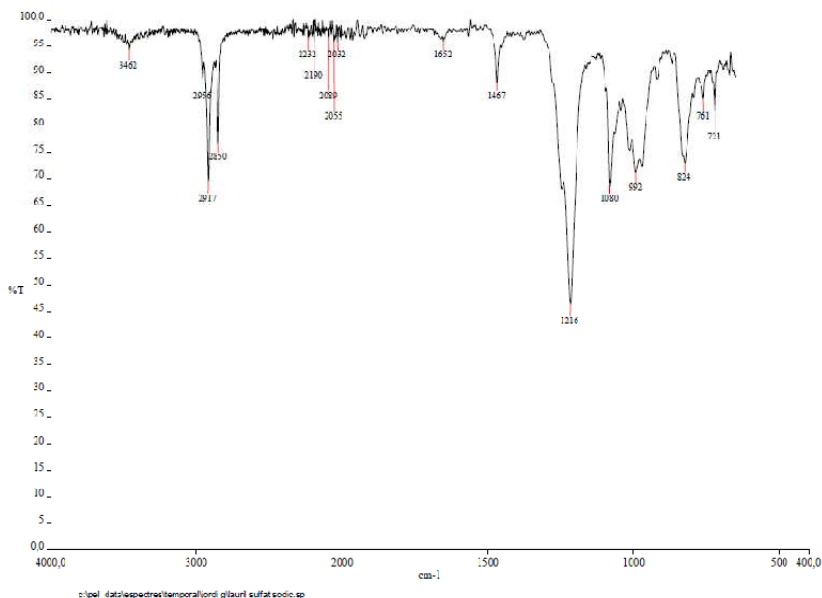
Imatge: 22 Espectre infraroig de la resina n° 7. No s'han pogut observar les bandes característiques del grup epoxi.



202 **Annex G. ESPECTRES IR DEL ESTUDI DE LAURIL SULFAT SÒDIC**

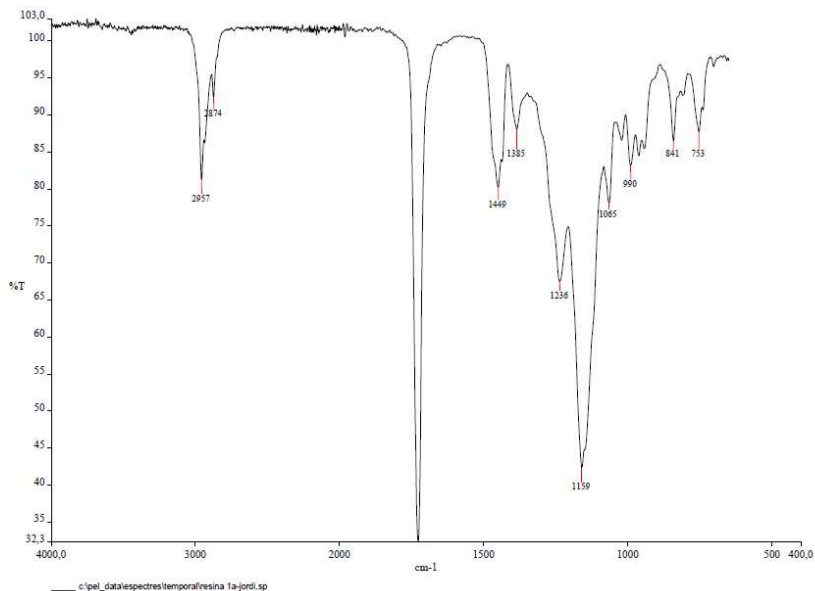
Espectre infraroig del lauril sulfat sòdic utilitzat en la síntesi de les resines

Lauril sulfat sòdic



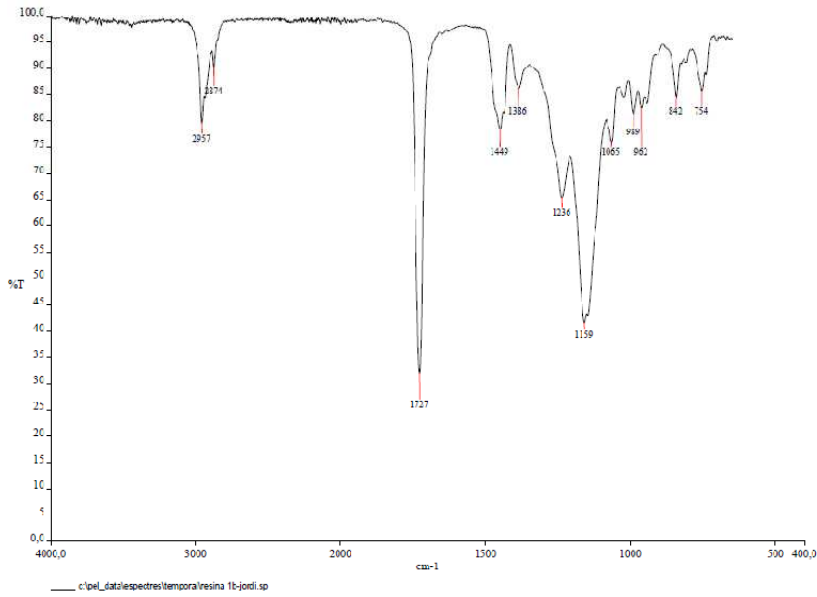
**Imatge: 23** Espectre infraroig del lauril sulfat sòdic que s'ha utilitzat en la síntesi de les resines acríliques.

Resina 1a



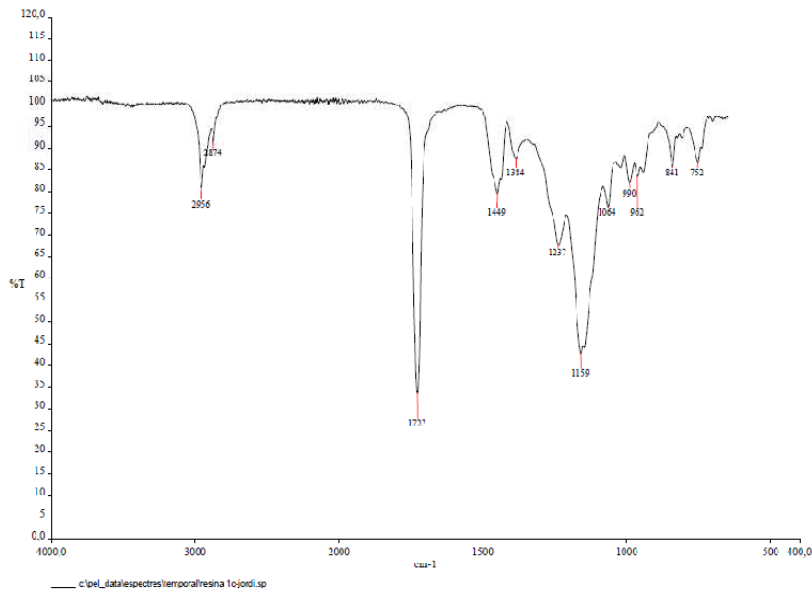
**Imatge: 24** Espectre infraroig de la resina 1<sup>a</sup> que conté un 4% de lauril sulfat sòdic.

Resina 1b



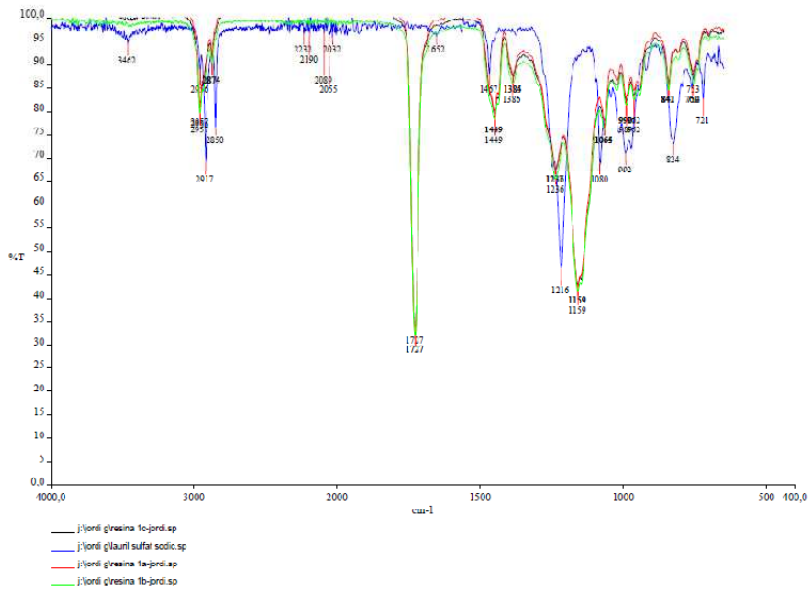
Imatge: 25 Espectre infraroig de la resina 1b que conté un 2% de lauril sulfat sòdic.

Resina 1c



Imatge: 26 Espectre infraroig de la resina 1c que conté un 1% de lauril sulfat sòdic.

### Comparativa de les tres resines + lauril sulfat sòdic

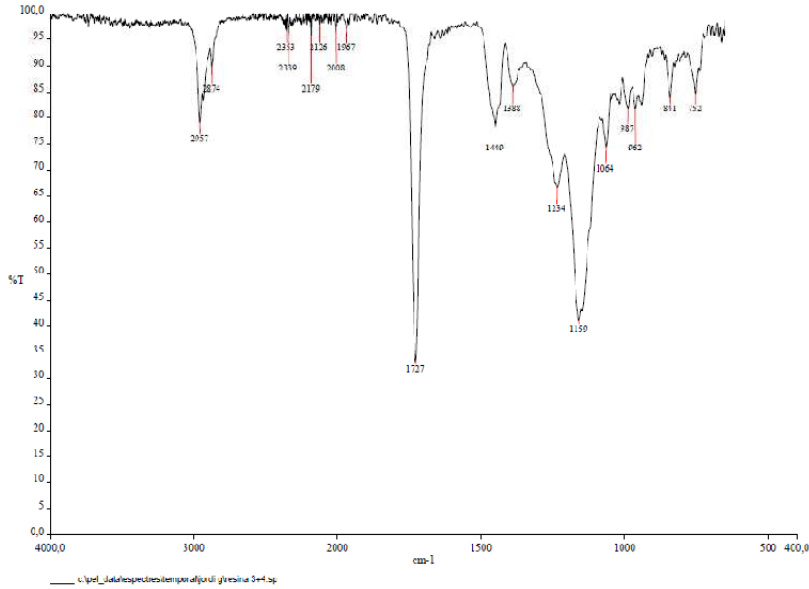


**Imatge: 27 Superposició de les tres resines amb les diferents concentracions de lauril sulfat sòdic.**

Juntament amb el producte pur de lauril sulfat sòdic (de color blau). No s'observen bandes característiques en les resines que puguin determinar la seva concentració.

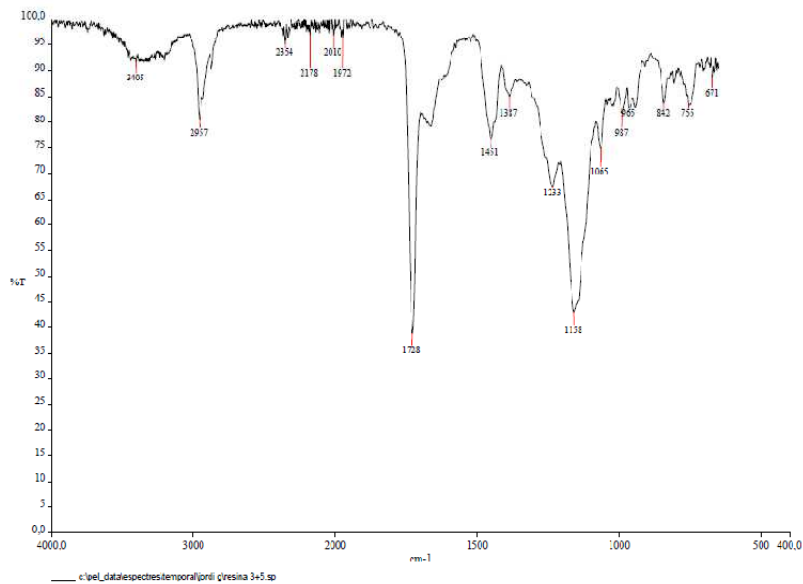
## Annex H. ESPECTRES IR DE RESINES FUNCIONALS REACTIVES

### Resina 3+4



Imatge: 28 Espectre infraroig del film de la resina reactiva resultant de la combinació dels grups funcionals d'àcid carboxílic i grup carbonil.

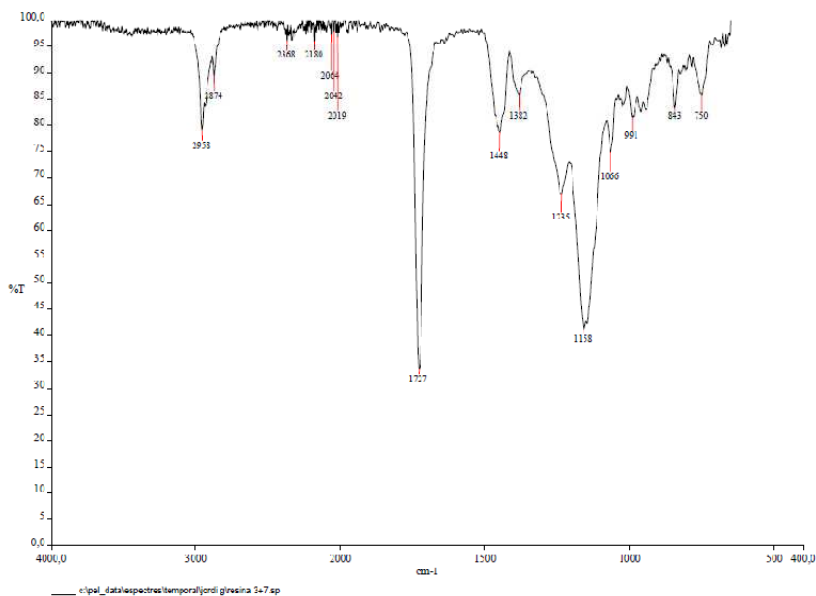
### Resina 3+5



Imatge: 29 Espectre infraroig del film de la resina reactiva resultant de la combinació dels grups funcionals d'àcid carboxílic i grup amida.

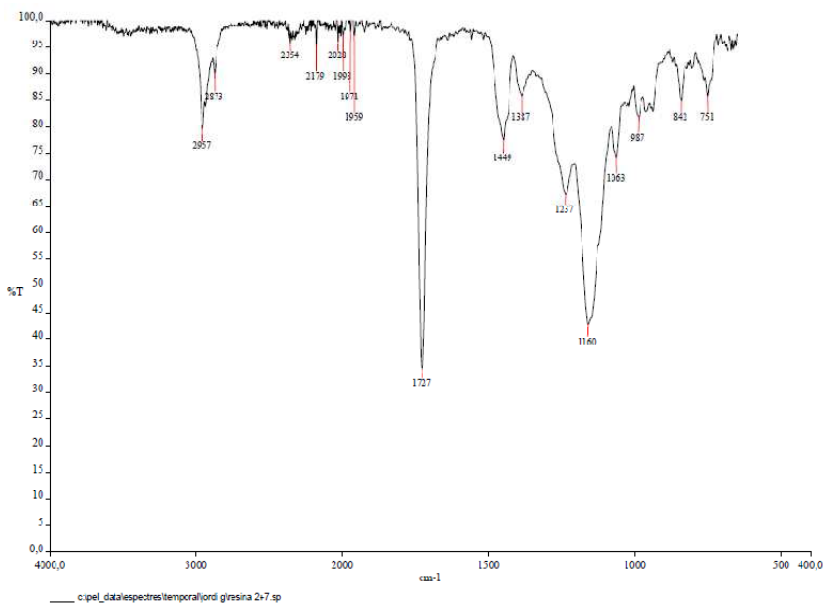
### Resina 3+7

206



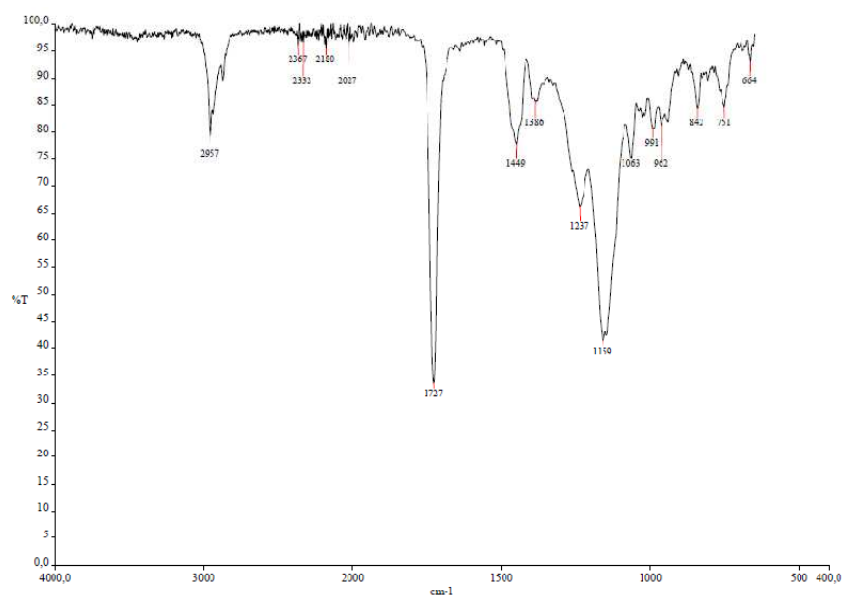
**Imatge: 30** Espectre infraroig del film de la resina reactiva resultant de la combinació dels grups funcionals d'àcid carboxílic i grup epoxi.

### Resina 2+7



**Imatge: 31** Espectre infraroig del film de la resina reactiva resultant de la combinació dels grups funcionals del grup nitril i grup epoxi.

Resina 6+7



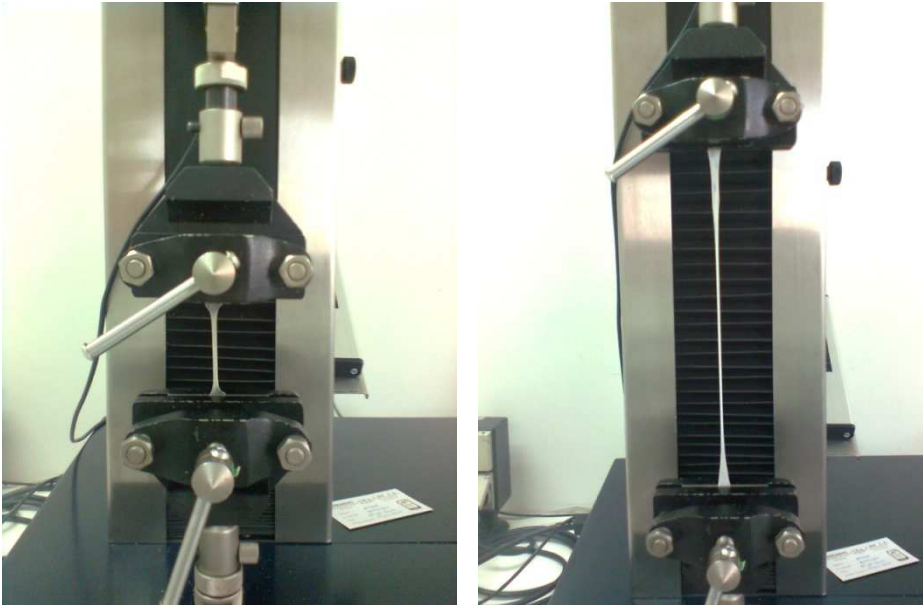
Imatge: 32 Espectre infraroig del film de la resina reactiva resultant de la combinació dels grups funcionals d'amina i grup epoxi.

RESULTATS DELS FILMS

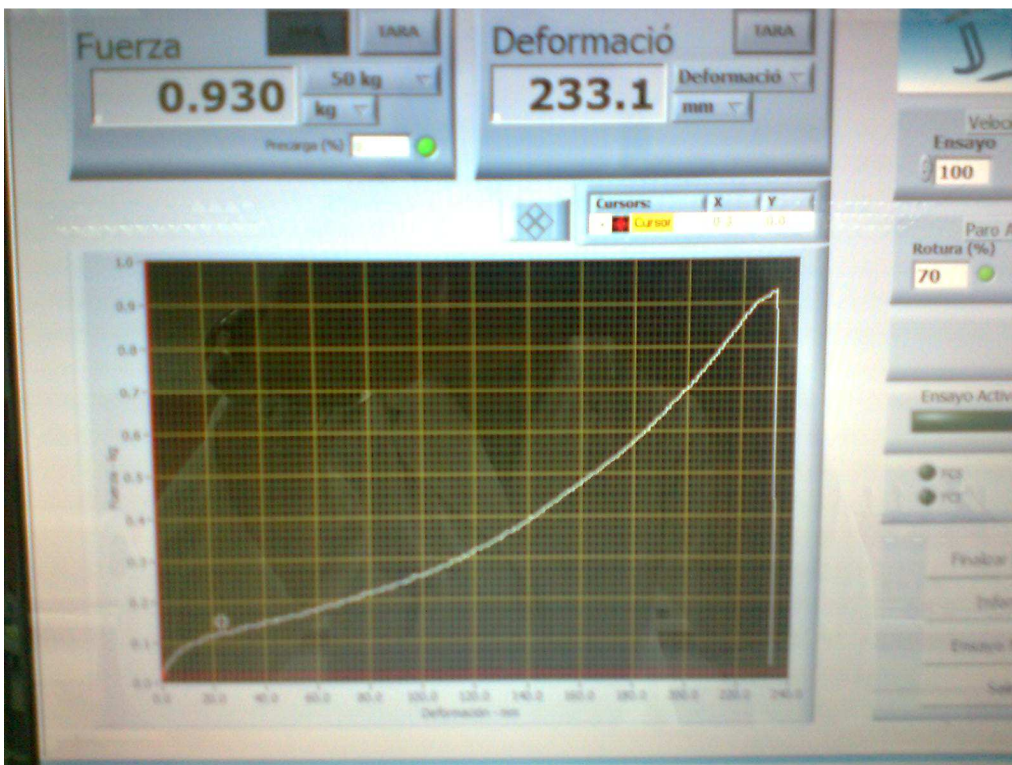
208

## Annex I. RESISTÈNCIES MECÀNIQUES. TRACCIÓ ALLARGAMENT I MÒDUL D'ELASTICITAT

### *I.1. Detall de l'assaig de resistències mecàniques en films*



Imatge: 33 Detall de l'assaig de tracció d'un film en la part inicial de l'assaig i just abans de la ruptura total.



Imatge: 34 Detall del gràfic de tracció a la ruptura d'un film.

**1.2. Resines sèrie A**

Resistències mecàniques. Tracció, allargament i mòdul d'elasticitat

	Tracció	Allargament	Mòdul
	N/mm	%	N/mm 100%
Resina 1a	12,67	507	3,76
	13,98	556	4,55
Promig	13,33	532	4,2
Resina 2a	11,95	1043	1,99
	15,41	1166	1,99
Promig	13,68	1105	2,0
Resina 3a	87,10	296	13,52
	81,30	407	13,82
	67,00	335	-
Promig	78,47	346	13,7
Resina 4a	5,48	477	1,96
	6,24	519	2,74
Promig	5,86	498	2,4
Resina 5a	10,11	746	2,99
	13,39	838	2,52
Promig	11,75	792	2,8
Resina 6a	11,61	541	1,94
	11,82	625	2,15
Promig	11,72	583	2,0
Resina 7a	13,27	712	1,73
	11,96	692	1,52
Promig	12,62	702	1,6

Taula: 32 Resistències mecàniques de les resines de la sèrie A

**1.3. Resina sèrie C**

	Tracció	Allargament	Mòdul
	N/mm	%	N/mm 100%
Resina 1c	14,67	436	6,90
	12,38	386	6,30
Promig	13,53	411	6,6

Taula: 33 Resistència mecànica de la resina 1c



### **I.4. Resina sèrie B**

210

	Tracció	Allargament	Mòdul
Resina 1b	18,96	653	5,1
	15,00	430	5,1
	17,29	550	5,3
	16,13	551	5,8
	16,85	546	5,3
Resina 2b	14,90	603	3,1
	14,12	553	3,1
	14,51	578	3,1
Resina 3b	16,50	378	6,8
	16,89	374	7,7
	16,70	376	7,2
Resina 4b	19,66	514	5,5
	15,07	580	2,7
	9,11	457	2,4
	14,61	517	3,6
Resina 5b	24,02	434	8,3
	25,03	470	4,4
	17,26	335	6,5
	22,10	413	6,4
Resina 6b	18,00	556	3,3
	15,26	601	3,1
	12,36	506	3,0
	15,21	554	3,2
Resina 7b	28,99	450	10,2
	20,55	386	8,1
	16,64	337	6,5
	22,06	391	8,3

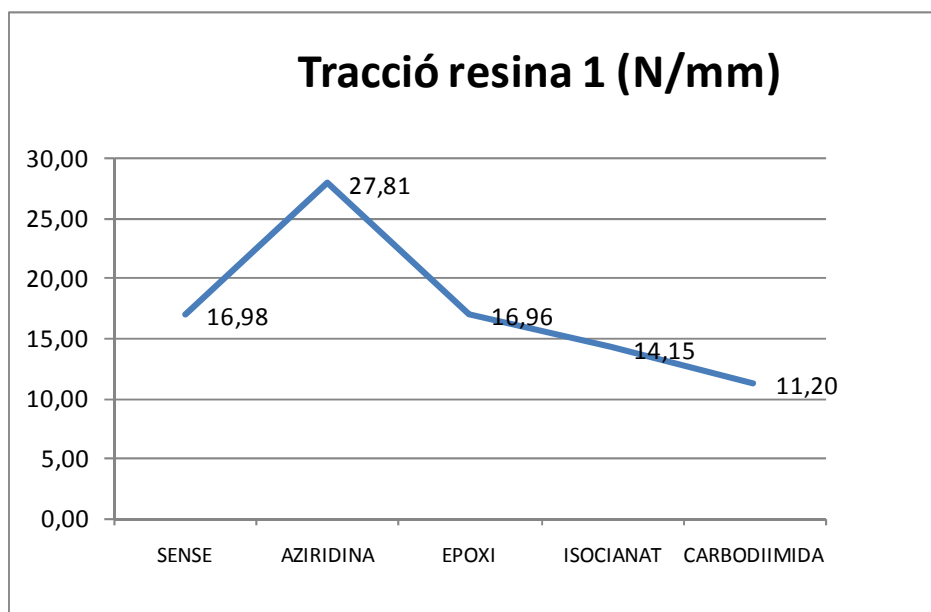
**Taula: 34 Resistències mecàniques dels films de les resines de la sèrie B.**

**I.5. Estudi de reticulació de resines**

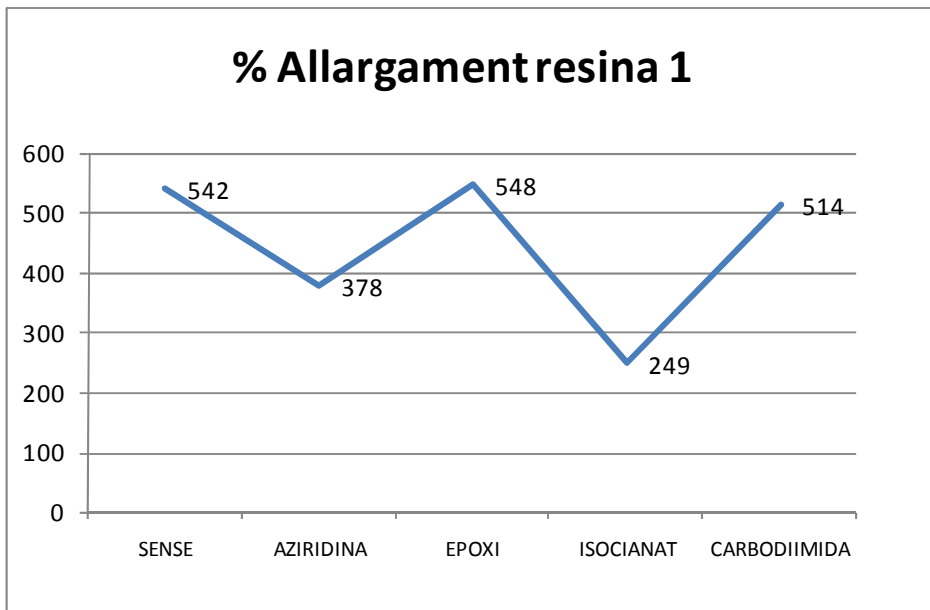
Resina 1b

		Tracció	Allarg.	Mòdul 100%	Tracció Promig	Allarg. Promig	Mòdul promig	Reticulant funcional
	Gruix promig	N/mm	%	N/mm	N/mm	%	N/mm promig	
1B0	1,21	18,96	653	5,1				
1B0	1,19	15,00	430	5,9	16,98	542	5,5	Sense
1B1	0,79	25,04	343	13,2				
1B1	0,69	30,58	413	11,0	27,81	378	12,1	Aziridina
1B2	0,77	17,01	577	4,4				
1B2	0,73	16,91	520	4,6	16,96	548	4,5	Epoxi
1B3	0,74	13,24	227	10,3				
1B3	0,76	15,07	272	11,3	14,15	249	10,8	Isocianat
1B4	1,03	11,65	542	3,7				
1B4	0,97	10,76	486	3,5	11,20	514	3,6	Carbodiimida

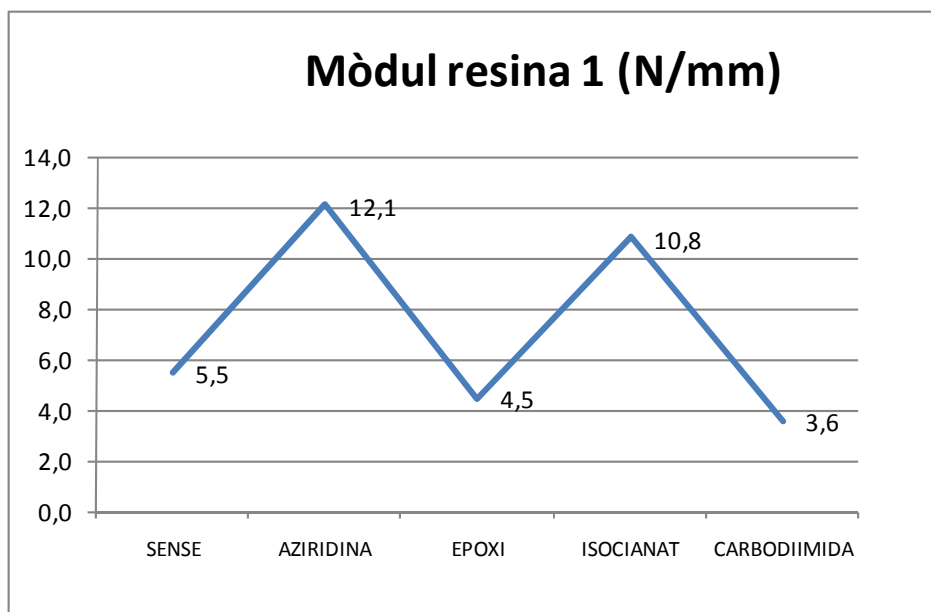
Taula: 35 Resistències mecàniques dels films en l'estudi de reticulants. Resina nº 1.



Imatge: 35 Valors de tracció de la resina nº 1 segons els diferents grups de reticulants



**Imatge: 36** Valors d'allargament de la resina nº 1 segons els diferents grups de reticulants

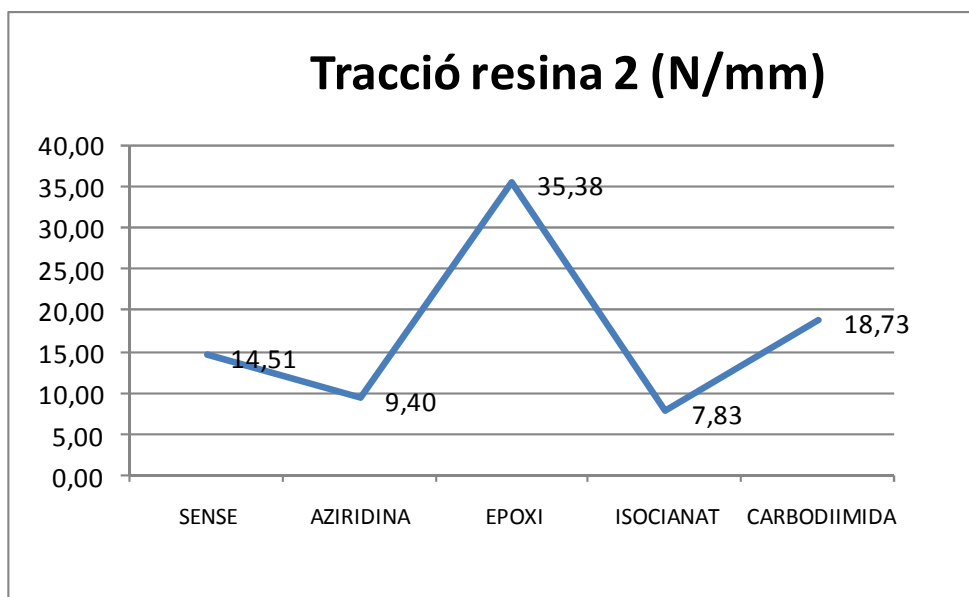


**Imatge: 37** Valors de mòdul d'elasticitat de la resina nº 1 segons els diferents grups de reticulants

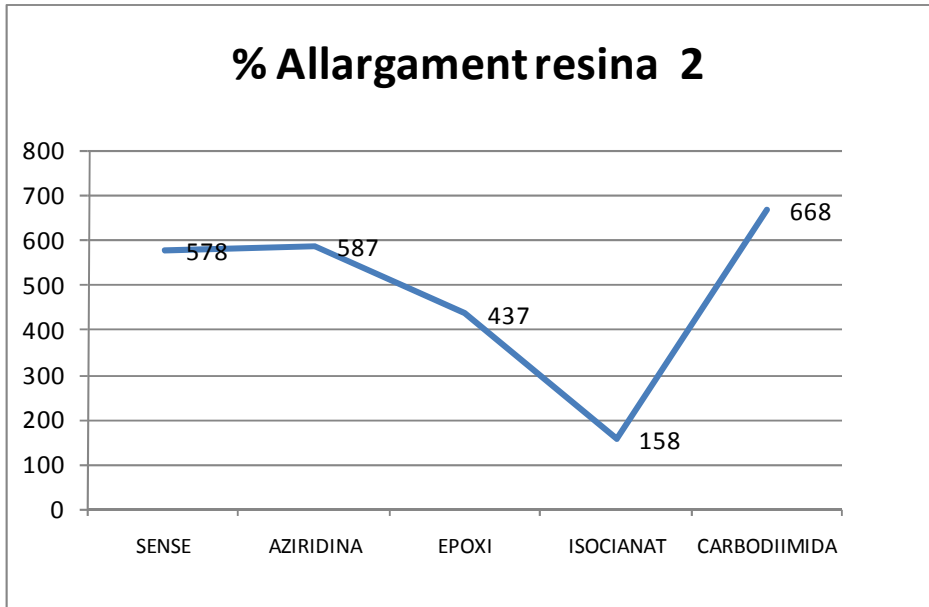
Resina 2b

		Tracció	Allarg.	Mòdul 100%	Tracció Promig	Allarg. Promig	Mòdul promig	Reticulant funcional
	Gruix promig	N/mm	%	N/mm	N/mm	%	N/mm promig	
2B0	1,51	14,90	603	3,0				
2B0	1,36	14,12	553	3,1	14,51	578	3,1	Sense
2B1	0,69	11,21	641	2,0				
2B1	0,57	7,59	533	1,4	9,40	587	1,7	Aziridina
2B2	0,50	31,99	441	11,5				
2B2	0,35	38,77	433	15,8	35,38	437	13,7	Epoxi
2B3	0,53	7,17	161	7,5				
2B3	0,48	8,48	155	7,0	7,83	158	7,3	Isocianat
2B4	0,89	17,19	685	1,6				
2B4	0,61	20,27	650	3,3	18,73	668	2,4	Carbodiimida

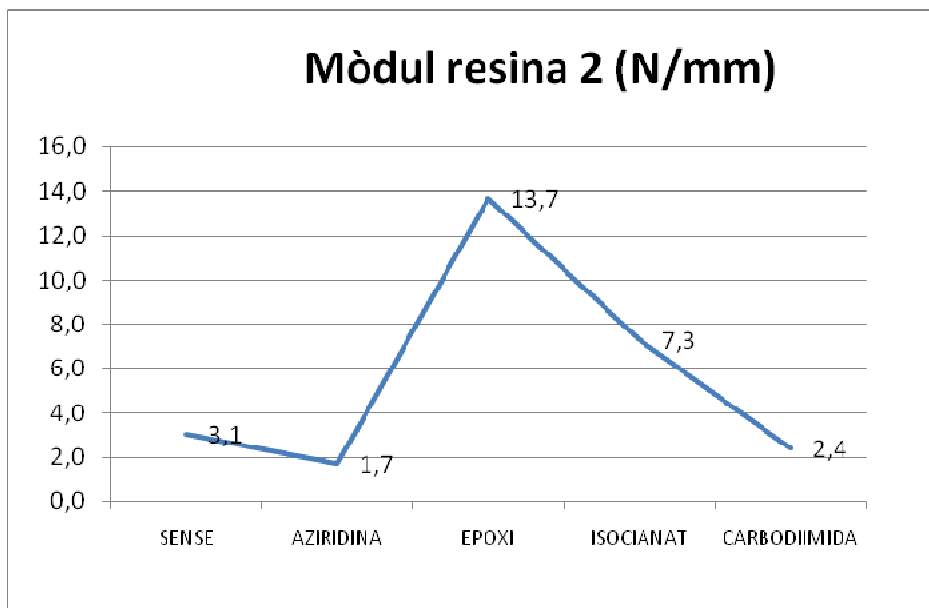
Taula: 36 Resistències mecàniques dels films en l'estudi de reticulants. Resina 2



Imatge: 38 Valors de tracció de la resina nº 2 segons els diferents grups de reticulants



Imatge: 39 Valors d'allargament de la resina nº 2 segons els diferents grups de reticulants



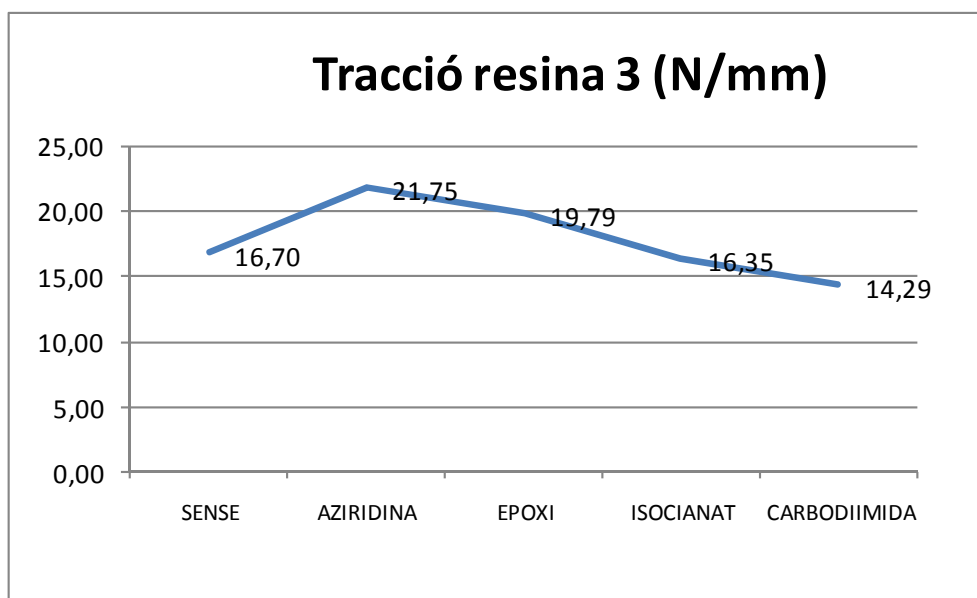
Imatge: 40 Valors de mòdul d'elasticitat de la resina nº 2 segons els diferents grups de reticulants

Resina 3b

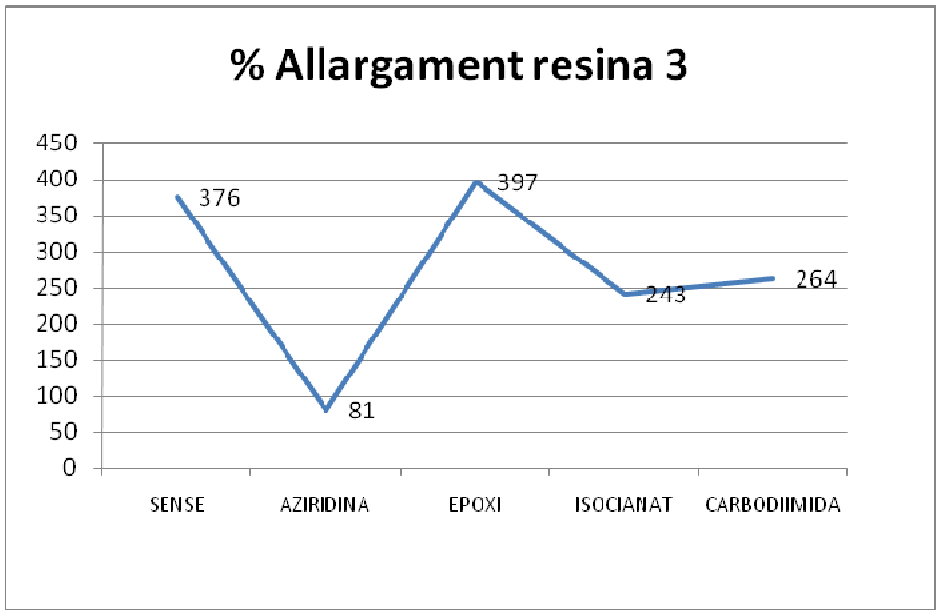
		Tracció	Allarg.	Mòdul 100%	Tracció Promig	Allarg. Promig	Mòdul promig	Reticulant funcional
	Gruix promig	N/mm	%	N/mm	N/mm	%	N/mm promig	
3B0	1,76	16,50	378	6,8				
3B0	1,64	16,89	374	7,7	16,70	376	7,2	Sense
3B1	1,13	24,34	85	26,9				(*)
3B1	0,96	19,17	77	23,6	21,75	81	25,3	Aziridina (*)
3B2	0,49	19,46	421	5,7				
3B2	0,83	20,12	374	6,3	19,79	397	6,0	Epoxi
3B3	0,73	18,17	264	10,2				
3B3	0,96	14,53	222	9,8	16,35	243	10,0	Isocianat
3B4	0,77	14,55	276	5,2				
3B4	0,62	14,03	252	6,5	14,29	264	5,8	Carbodiimida

Taula: 37 Resistències mecàniques dels films en l'estudi de reticulants. Resina 3

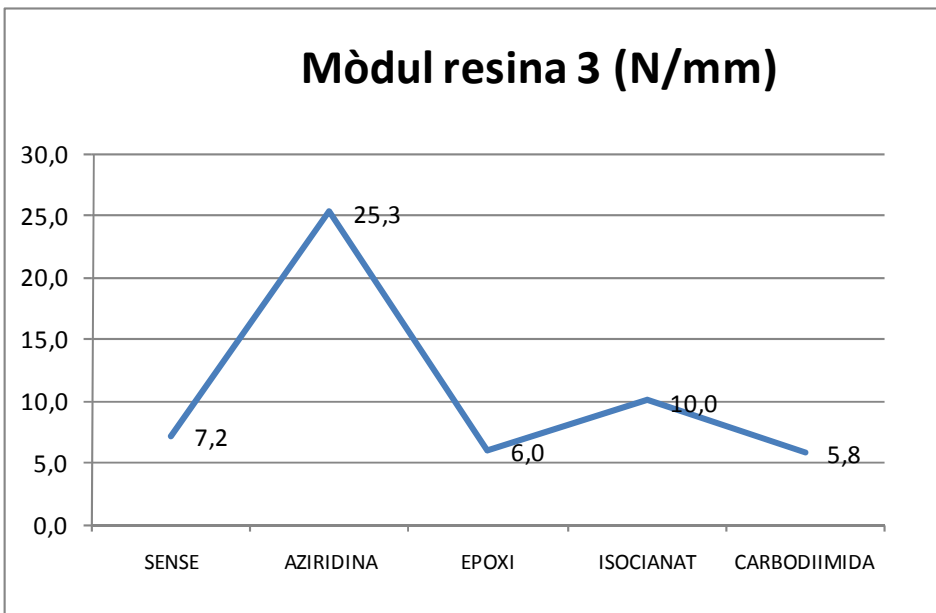
(\*)Mòdul extrapolat a 100%



Imatge: 41 Valors de tracció de la resina nº 3 segons els diferents grups de reticulants



Imatge: 42 Valors d'allargament de la resina nº 3 segons els diferents grups de reticulants

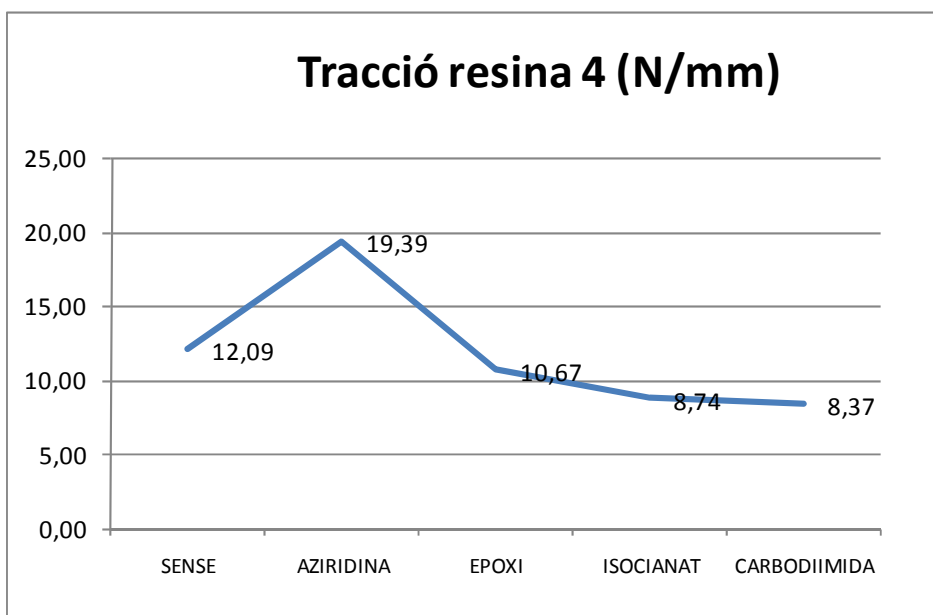


Imatge: 43 Valors de mòdul d'elasticitat de la resina nº 3 segons els diferents grups de reticulants

## Resina 4b

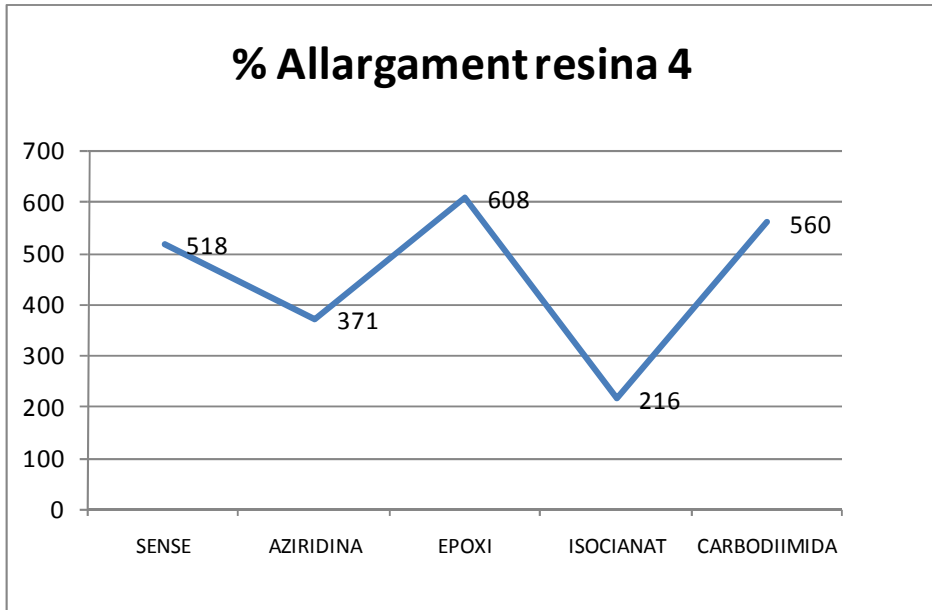
		Tracció	Allarg.	Mòdul 100%	Tracció Promig	Allarg. Promig	Mòdul promig	Reticulant funcional
	Gruix promig	N/mm	%	N/mm	N/mm	%	N/mm promig	
4B0	0,67	15,07	580	2,7				
4B0	1,23	9,11	457	2,4	12,09	518	2,6	Sense
4B1	0,80	19,42	365	5,2				
4B1	0,89	19,37	377	5,1	19,39	371	5,2	Aziridina
4B2	0,82	9,43	616	1,5				
4B2	0,50	11,92	600	1,6	10,67	608	1,5	Epoxi
4B3	0,46	8,26	208	5,7				
4B3	0,38	9,21	225	7,4	8,74	216	6,5	Isocianat
4B4	0,45	8,38	511	1,3				
4B4	0,79	8,35	609	1,5	8,37	560	1,4	Carbodiimida

Taula: 38 Resistències mecàniques dels films en l'estudi de reticulants. Resina 4

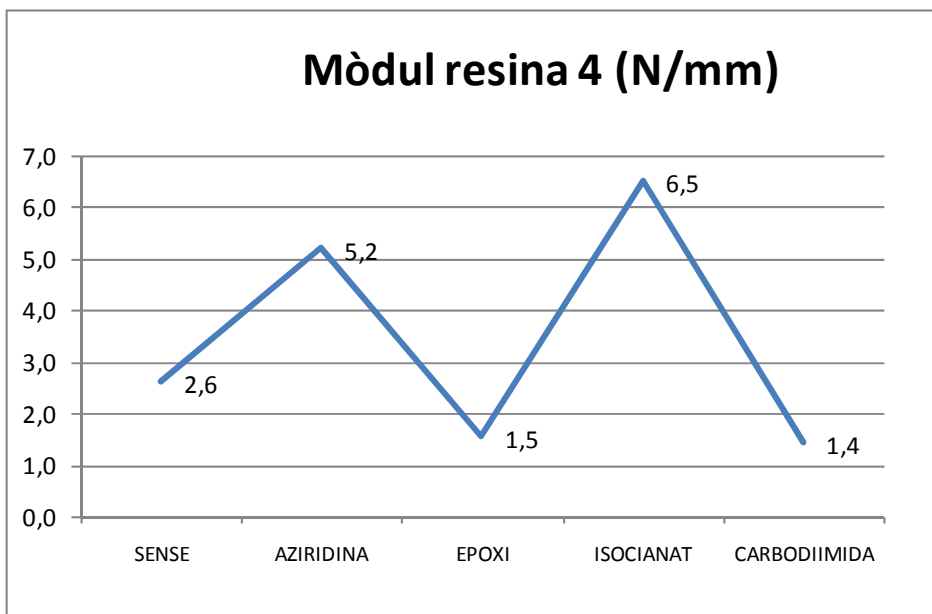


Imatge: 44 Valors de tracció de la resina nº 4 segons els diferents grups de reticulants





Imatge: 45 Valors d'allargament de la resina nº 4 segons els diferents grups de reticulants



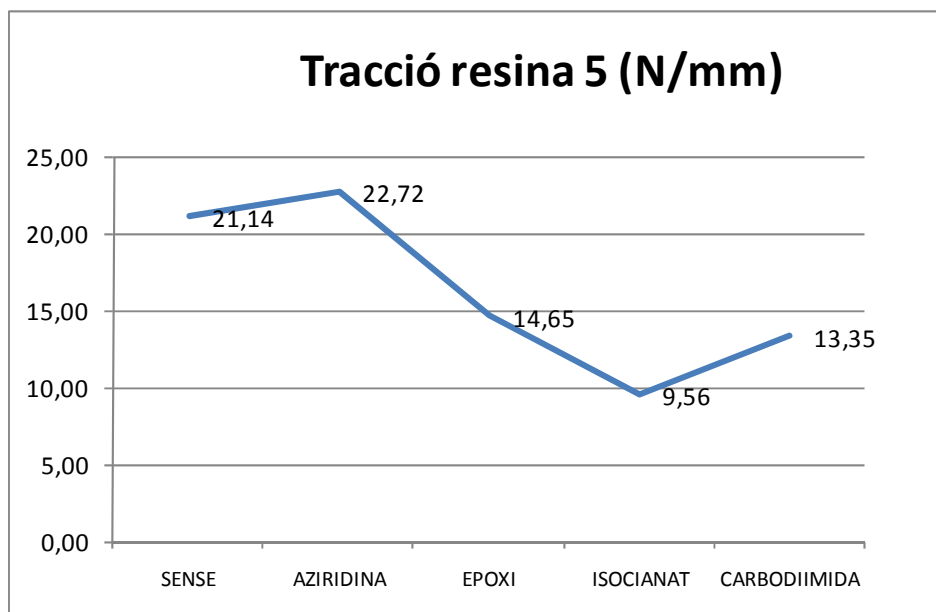
Imatge: 46 Valors de mòdul d'elasticitat de la resina nº 4 segons els diferents grups de reticulants

## Resina 5b

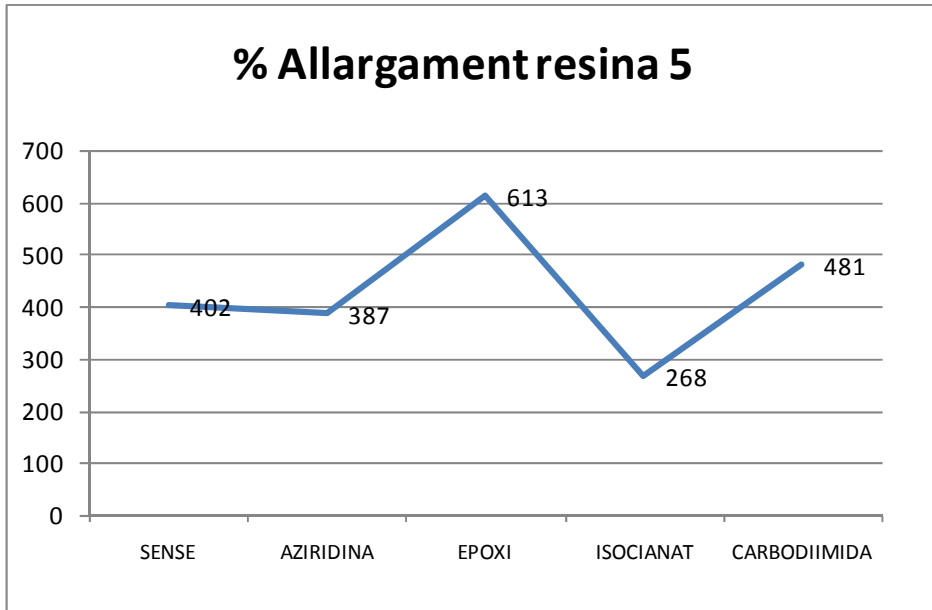
		Tracció	Allarg.	Mòdul 100%	Tracció Promig	Allarg. Promig	Mòdul promig	Reticulant funcional
	Gruix promig	N/mm	%	N/mm	N/mm	%	N/mm promig	
5B0	1,82	25,03	470	4,4				
5B0	1,86	17,26	335	6,5	21,14	402	5,4	Sense
5B1	1,00	21,10	375	8,6				
5B1	0,87	24,35	400	7,8	22,72	387	8,2	Aziridina
5B2	0,99	14,40	605	2,4				
5B2	1,03	14,90	622	2,3	14,65	613	2,4	Epoxi
5B3	1,20	11,80	342	5,8				
5B3	1,12	7,32	195	6,1	9,56	268	5,9	Isocianat (**)
5B4	1,18	11,10	456	2,5				
5B4	1,09	15,60	506	3,5	13,35	481	3,0	Carbodiimida

Taula: 39 Resistències mecàniques dels films en l'estudi de reticulants. Resina 5

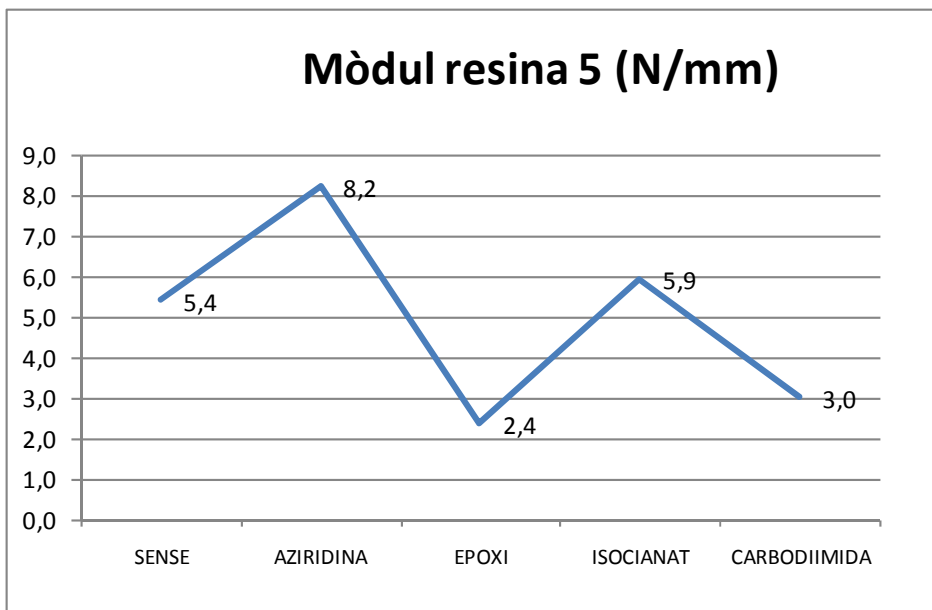
(\*\*) aparició de bombolles



Imatge: 47 Valors de tracció de la resina nº 5 segons els diferents grups de reticulants



Imatge: 48 Valors d'allargament de la resina nº 5 segons els diferents grups de reticulants

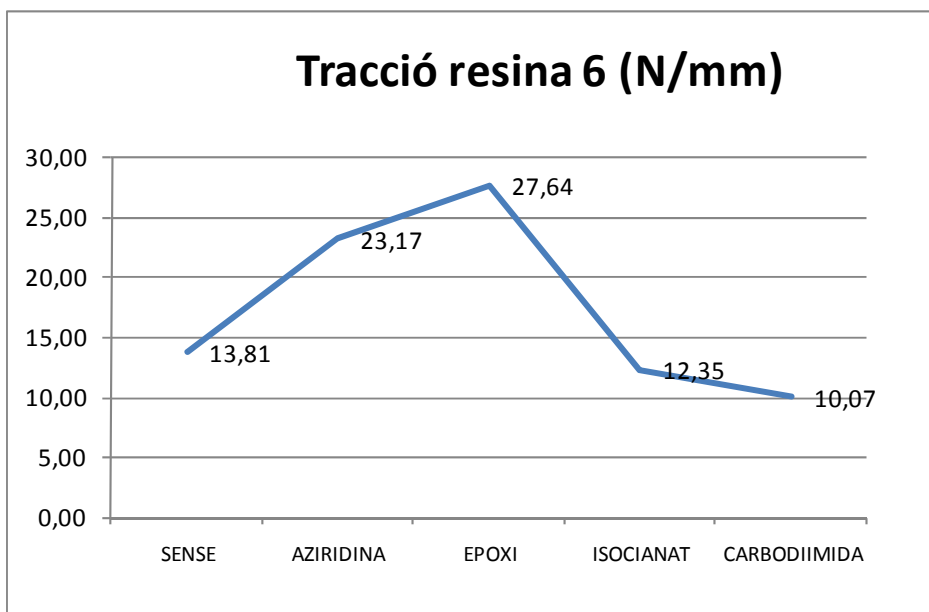


Imatge: 49 Valors de mòdul d'elasticitat de la resina nº 5 segons els diferents grups de reticulants

Resina 6b

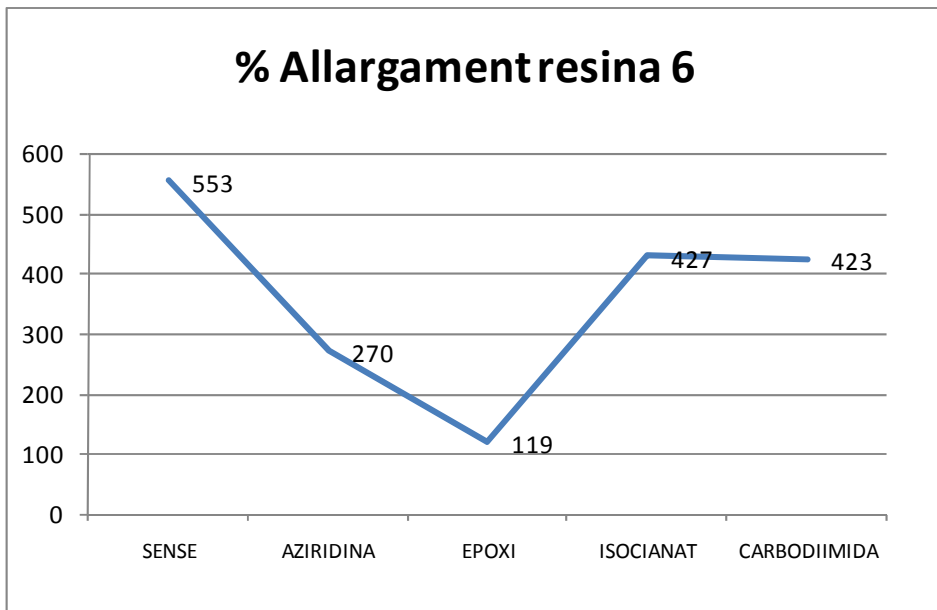
		Tracció	Allarg.	Mòdul 100%	Tracció Promig	Allarg. Promig	Mòdul promig	Reticulant funcional
	Gruix promig	N/mm	%	N/mm	N/mm	%	N/mm promig	
6B0	1,93	15,26	601	3,1				
6B0	1,99	12,36	506	3,0	13,81	553	3,1	Sense
6B1	1,02	23,21	264	6,9				
6B1	0,95	23,13	277	6,3	23,17	270	6,6	Aziridina
6B2	1,34	27,77	119	24,7				
6B2	1,41	27,51	120	24,3	27,64	119	24,5	Epoxi
6B3	1,19	11,98	407	4,0				
6B3	1,31	12,72	447	3,5	12,35	427	3,8	Isocianat
6B4	0,71	9,62	417	2,0				
6B4	0,57	10,53	430	2,1	10,07	423	2,0	Carbodiimida

Taula: 40 Resistències mecàniques dels films en l'estudi de reticulants. Resina nº 6.

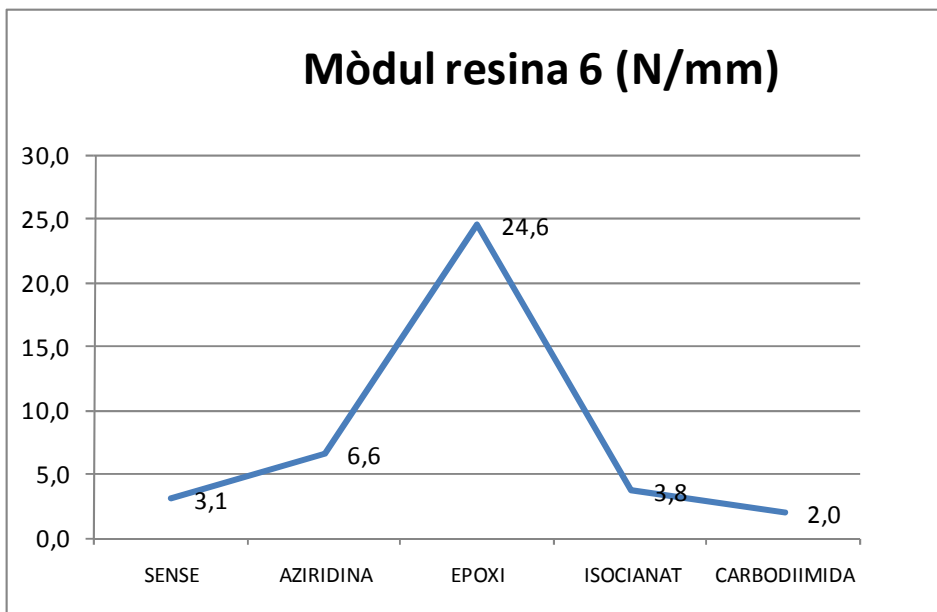


Imatge: 50 Valors de tracció de la resina nº 6 segons els diferents grups de reticulants

222



Imatge: 51 Valors d'allargament de la resina nº 6 segons els diferents grups de reticulants

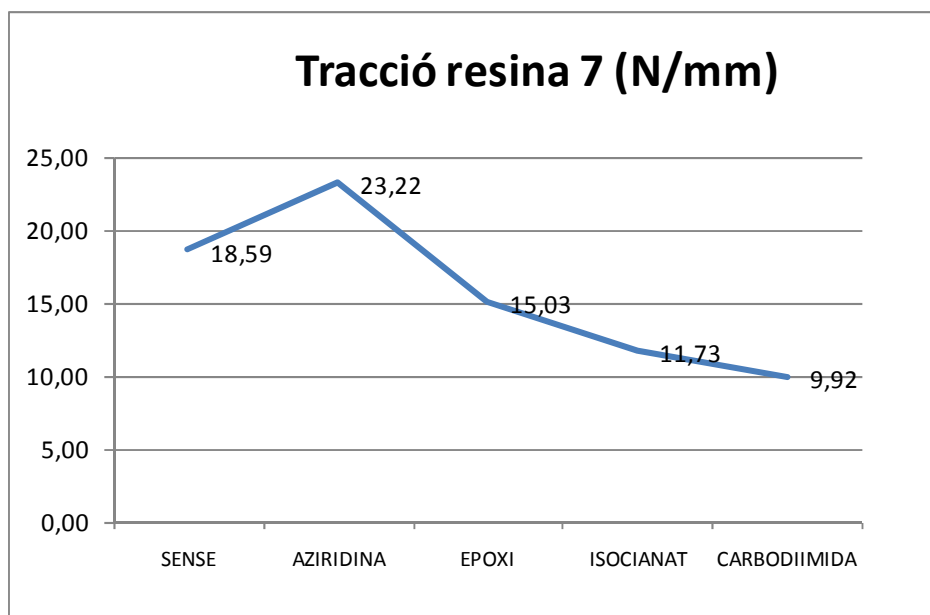


Imatge: 52 Valors de mòdul d'elasticitat de la resina nº 6 segons els diferents grups de reticulants

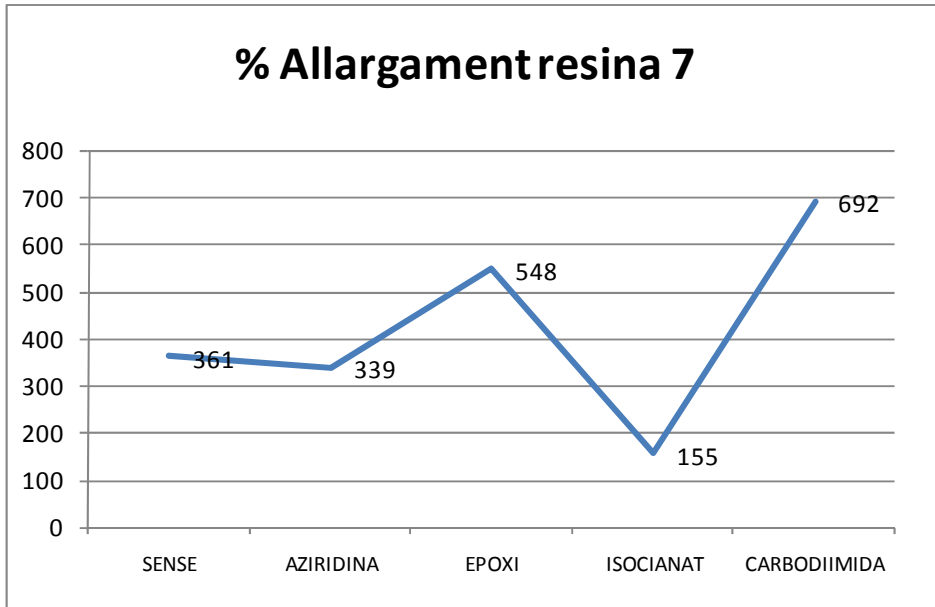
## Resina 7b

		Tracció	Allarg.	Mòdul 100%	Tracció Promig	Allarg. Promig	Mòdul promig	Reticulant funcional
	Gruix promig	N/mm	%	N/mm	N/mm	%	N/mm promig	
7B0	2,96	20,55	386	8,1				
7B0	2,47	16,64	337	6,5	18,59	361	7,3	Sense
7B1	0,95	24,93	347	11,0				
7B1	0,93	21,51	331	8,8	23,22	339	9,9	Aziridina
7B2	0,85	14,88	519	2,1				
7B2	0,86	15,17	577	2,1	15,03	548	2,1	Epoxi
7B3	0,78	13,78	156	11,6				
7B3	0,85	9,69	155	8,5	11,73	155	10,0	Isocianat
7B4	1,18	8,58	550	1,7				
7B4	1,22	11,26	835	2,3	9,92	692	2,0	Carbodiimida

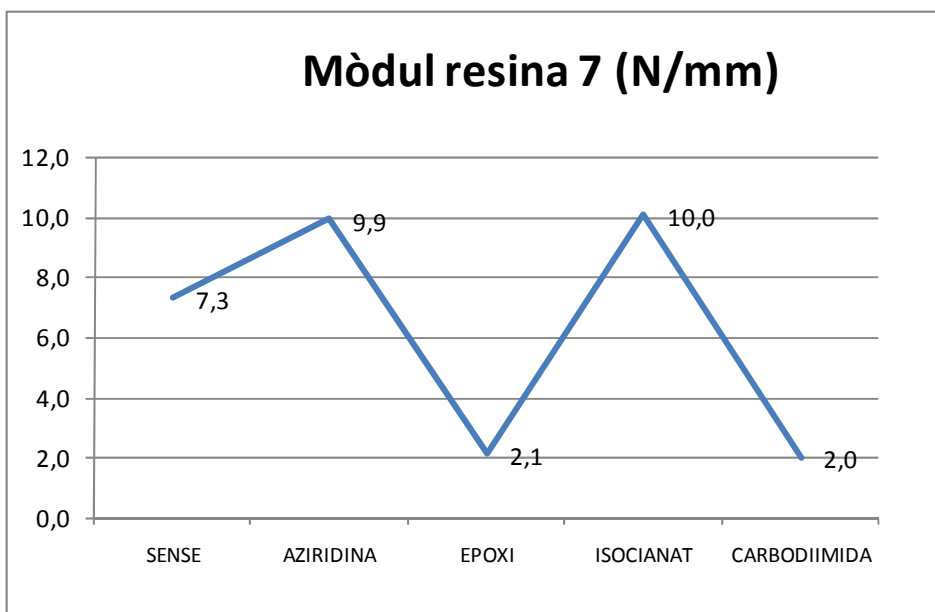
Taula: 41 Resistències mecàniques dels films en l'estudi de reticulants. Resina nº 7.



Imatge: 53 Valors de tracció de la resina nº 7 segons els diferents grups de reticulants



**Imatge: 54** Valors d'allargament de la resina nº 7 segons els diferents grups de reticulants



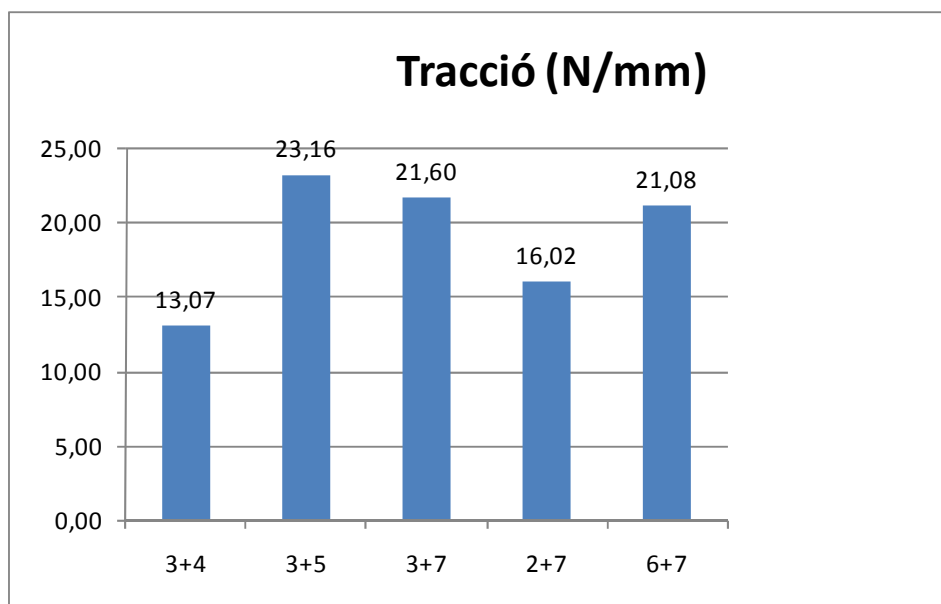
**Imatge: 55** Valors de mòdul d'elasticitat de la resina nº 7 segons els diferents grups de reticulants

### I.6. Estudi de resines funcionals reactives

Resistències mecàniques. Tracció, allargament i mòdul d'elasticitat resines reactives.

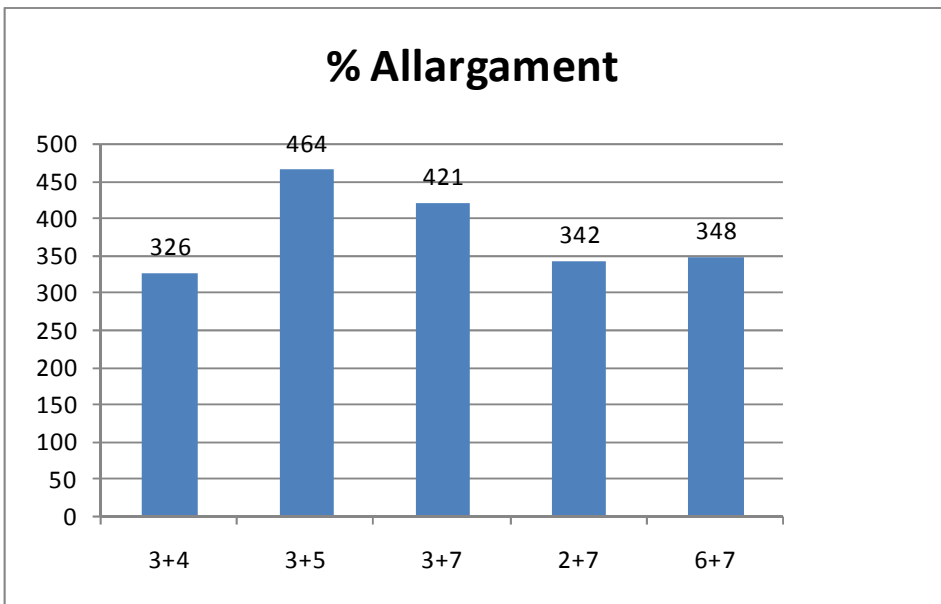
		Tracció	Allarg.	Mòdul 100%	Tracció	Allarg.	Mòdul promig	Observacions
	Gruix Promig	N/mm	%	N/mm	N/mm promig	Promig	N/mm promig	
3+4	1,15	9,59	257	5,1				Bombolles
3+4	1,26	16,54	396	4,9	13,07	326	5,0	
3+5	0,84	24,76	495	8,8				
3+5	1,74	21,55	434	8,2	23,16	464	8,5	
3+7	1,09	24,20	466	8,7				
3+7	1,47	19,00	376	7,7	21,60	421	8,2	
2+7	1,08	16,76	367	6,5				
2+7	1,05	15,28	318	8,5	16,02	342	7,5	
6+7	0,45	21,62	342	8,8				
6+7	0,56	20,54	354	7,1	21,08	348	8,0	

Taula: 42 Resistències mecàniques dels films en l'estudi de resines reactives funcionals.

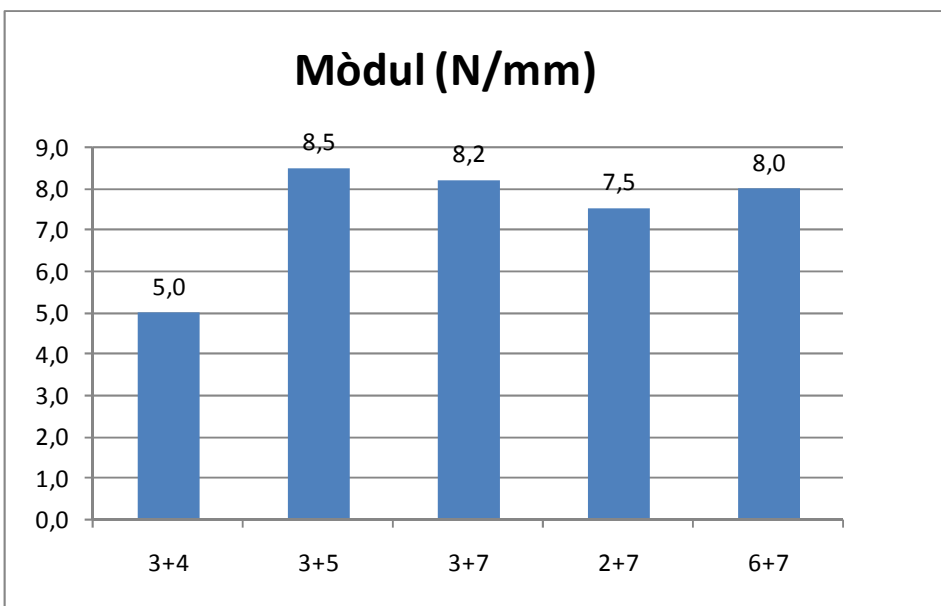


Imatge: 56 Valors de tracció de les resines reactives





**Imatge: 57** Valors d'allargament a la ruptura de les resines reactives



**Imatge: 58** Valors de mòdul d'elasticitat de les resines reactives

## Annex J. DURESA SHORE

### J.1. Detall de l'aparell utilitzat



Imatge: 59 Detall del duròmetre utilitzat en l'assaig de duresa Shore dels films

### J.2. Duresa °Shore sèrie A

								Promig
Resina 1a	25	30	28	28	28	30		28
Resina 2a	20	25	22	24	26	23		23
Resina 3a	65	70	68	49	55	63		62
Resina 4a	18	18	18	25	26	22		21
Resina 5a	28	25	33	24	26	25		27
Resina 6a	32	26	26	23	24	23		26
Resina 7a	18	20	18	22	22	24		21

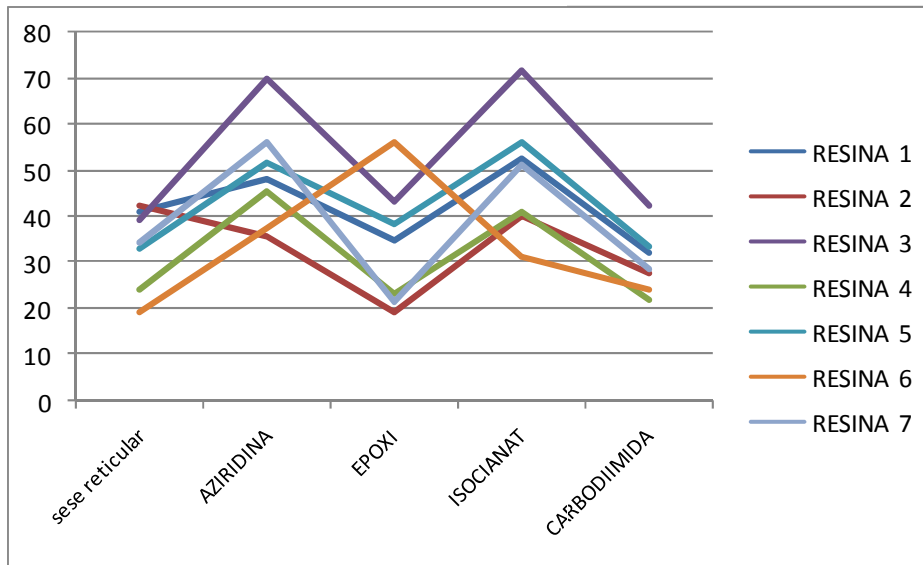
Taula: 43 Valors obtinguts de la duresa Shore en la sèrie A

**J.3. Duresa °Shore sèrie B**

228

		Id.									Promig
Resina 1	Sense reticular	1b0	35	35	38	41	32	36	34	32	35
	Aziridina	1b1	51	44	50						48
	Epoxi	1b2	38	36	30						35
	Isocianat	1b3	50	55	53						53
	Carbodiimida	1b4	28	35	33						32
Resina 2	Sense	2b0	40	45	42	20	26	23			33
	Aziridina	2b1	34	35	38						36
	Epoxi	2b2	20	20	18						19
	Isocianat	2b3	40	42	38						40
	Carbodiimida	2b4	30	25	28						28
Resina 3	Sense	3b0	40	38	40	40	38	40			39
	Aziridina	3b1	70	68	72						70
	Epoxi	3b2	40	46	44						43
	Isocianat	3b3	75	72	68						72
	Carbodiimida	3b4	45	42	40						42
Resina 4	Sense	4b0	20	25	28	14	17	18			20
	Aziridina	4b1	42	50	44						45
	Epoxi	4b2	22	24	24						23
	Isocianat	4b3	45	40	38						41
	Carbodiimida	4b4	28	20	18						22
Resina 5	Sense	5b0	36	34	30	27	28	28	44	46	34
	Aziridina	5b1	50	52	54						52
	Epoxi	5b2	40	40	35						38
	Isocianat	5b3	55	60	54						56
	Carbodiimida	5b4	36	34	31						34
Resina 6	Sense	6b0	22	16	20	14	13	15	24	20	18
	Aziridina	6b1	37	40	36	40	42	44			40
	Epoxi	6b2	52	58	58	55	58	55			56
	Isocianat	6b3	32	32	30						31
	Carbodiimida	6b4	26	24	22						24
Resina 7	Sense	7b0	32	32	38	35	40	36	36	40	36
	Aziridina	7b1	55	58	55						56
	Epoxi	7b2	22	24	18						21
	Isocianat	7b3	55	50	48						51
	Carbodiimida	7b4	28	28	29						28

Taula: 44 Valors de duresa Shore de les resines de la sèrie B



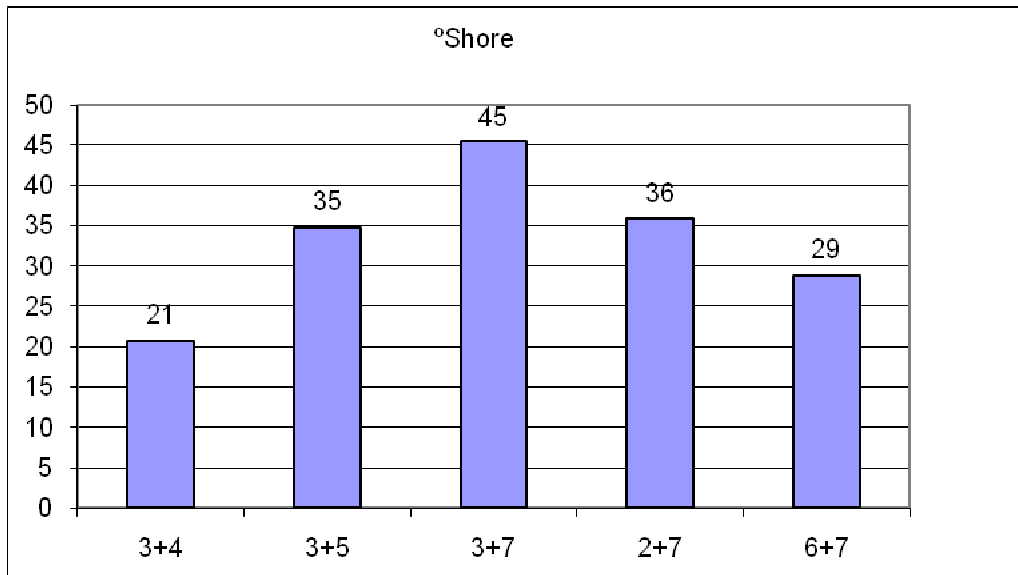
Imatge: 60 Detall de la duresa Shore de cada resina respecte als diferents reticulants emprats

**J.4. Duresa °Shore sèrie C**

								Promig
Resina 1c	28	34	34	38	40	40	38	36

Taula: 45 Valors de duresa Shore de la resina 1C

**J.5. Duresa °Shore de resines reactives**



Imatge: 61 Duresa Shore després de 15 dies

						PROMIG
Assaig després de 15 dies	3+4	18	22	22		21
	3+5	38	34	32		35
	3+7	44	46	46		45
	2+7	35	35	35	38	36
	6+7	28	29	30	28	29
Assaig després de 45 dies	3+4	25	22	48	45	35
	3+5	48	43	45		45
	3+7	48	53	47		49
	2+7	42	45	39		42
	6+7	45	45	48		46
Assaig després de 24h 100 °C	3+4	34	38	36		36
	3+5	53	50	50		51
	3+7	63	58	55		59
	2+7	52	46	46		48
	6+7	52	45	52		50

**Taula: 46** Valors de la duresa Shore al llarg del temps en l'estudi de resines funcionals reactives

**Annex K. ABSORCIÓ D'AIGUA DELS FILMS****K.1. Absorció d'aigua sèrie A**

Absorció d'aigua 1 h

							Promig
Resina 1a	5.09	7.19	6.42	3.72	2.35	2.45	4.54
Resina 2a	4.06	4.42	2.09	2.22	2.01		2.96
Resina 3a	8.95	7.47	2.60	1.99	2.21		4.62
Resina 4a	4.26	4.01	3.00	3.12	4.13		3.70
Resina 5a	12.56	14.26	5.61	4.28	4.20		8.18
Resina 6a	2.33	1.97	2.78	1.75	1.85		2.14
Resina 7a	8.00	7.07	3.53	5.02	3.60		5.44

Taula: 47 % d'absorció d'aigua després de 1 h de les resines de la sèrie A

Absorció d'aigua 24 h

							Promig
Resina 1a	37.56	26.20	32.04	25.02	16.21	17.75	25.80
Resina 2a	30.25	31.20	19.93	23.91	20.74		25.21
Resina 3a	48.32	42.78	30.28	27.31	25.41		34.82
Resina 4a	24.08	23.56	21.51	23.90	28.57		24.32
Resina 5a	41.83	42.87	32.18	27.8	28.96		34.73
Resina 6a	14.00	12.22	15.22	9.16	10.70		12.26
Resina 7a	16.83	51.09	28.38	40.77	29.90		33.40

Taula: 48 % d'absorció d'aigua després de 24 h de les resines de la sèrie A

**K.2. Absorció d'aigua sèrie B**

Absorció d'aigua sèrie b 1 h

											Promig
Resina 1b	4.03	2.92	4.64	3.08	1.37	1.18	1.24	2.13	1.76	1.63	2.40
Resina 2b	2.86	2.52	1.19	1.14	1.17	1.10					1.66
Resina 3b	2.56	2.06	0.99	0.76	0.95						1.46
Resina 4b	2.40	2.19	1.30	1.43	1.19	1.56					1.68
Resina 5b	6.63	10.01	3.00	1.66	3.00						4.86
Resina 6b	5.40	5.27	3.25	3.78	4.12	1.42					3.87
Resina 7b	3.32	3.32	1.73	1.26	1.20						2.17

Taula: 49 % d'absorció d'aigua després de 1 h de les resines de la sèrie B

Absorció d'aigua sèrie b 24 h

											Promig
Resina 1b	41.76	39.07	13.33	18.48	7.94	7.32	10.71	17.59	17.68	16.59	19.05
Resina 2b	15.80	14.37	7.05	7.43	6.36	5.98					9.50
Resina 3b	13.68	11.89	6.13	4.86	5.65						8.45
Resina 4b	18.97	18.89	8.36	9.24	9.39	9.30					12.36
Resina 5b	33.09	37.06	13.30	6.44	18.52						21.68
Resina 6b	28.59	21.73	16.82	18.48	18.25	8.00					18.65
Resina 7b	19.62	17.61	7.03	6.79	6.59						11.53

Taula: 50 % d'absorció d'aigua després de 24 h de les resines de la sèrie B

### **K.3. Absorció d'aigua sèrie C**

232

Absorció d'aigua sèrie c 1 h

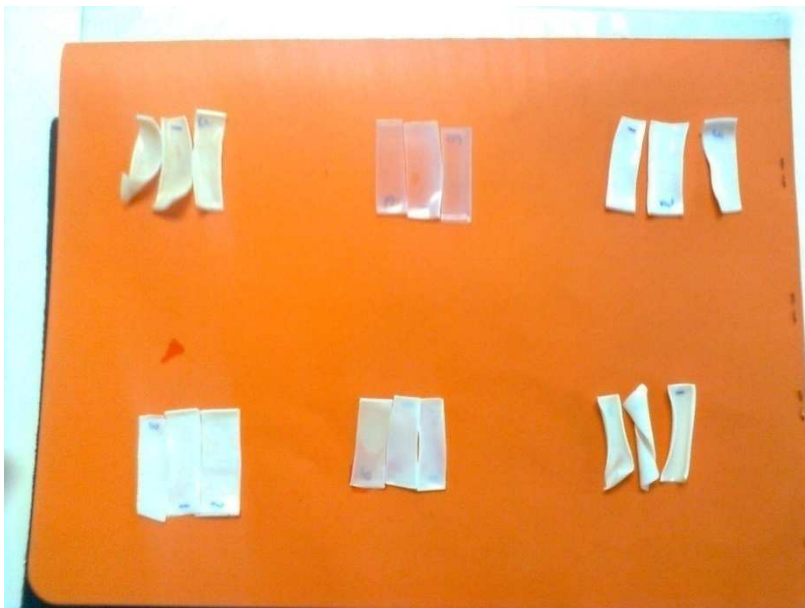
								Promig
Resina 1c	2.75	2.96	2.78	2.30	1.74	1.56	2.18	2.32

Taula: 51 % d'absorció d'aigua després de 1 h de la sèrie C

Absorció d'aigua sèrie c 24h

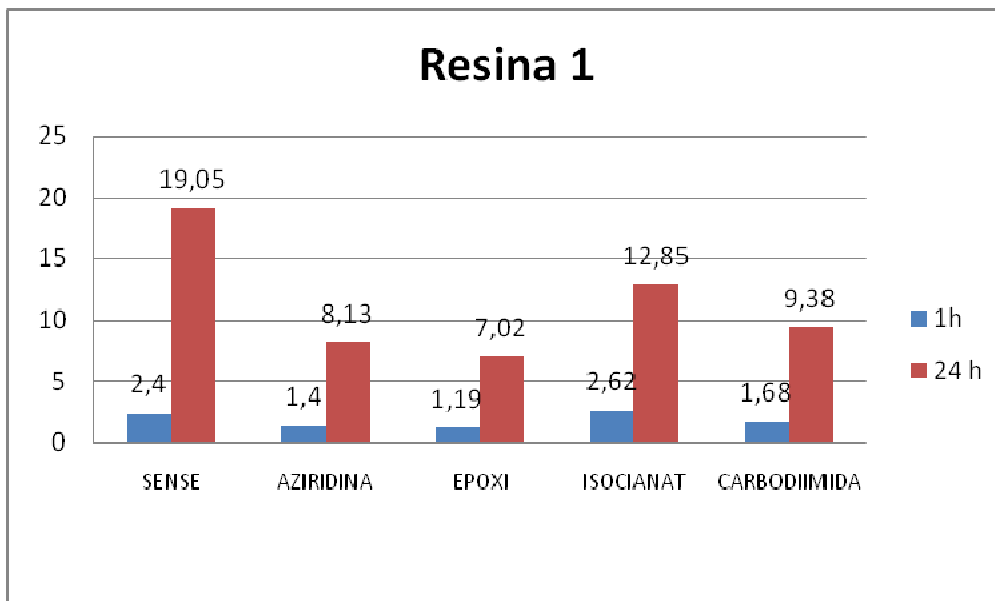
								Promig
Resina 1c	20.34	20.03	15.40	14.36	10.53	9.78	15.33	15.11

Taula: 52 % d'absorció d'aigua després de 24 h de la sèrie C

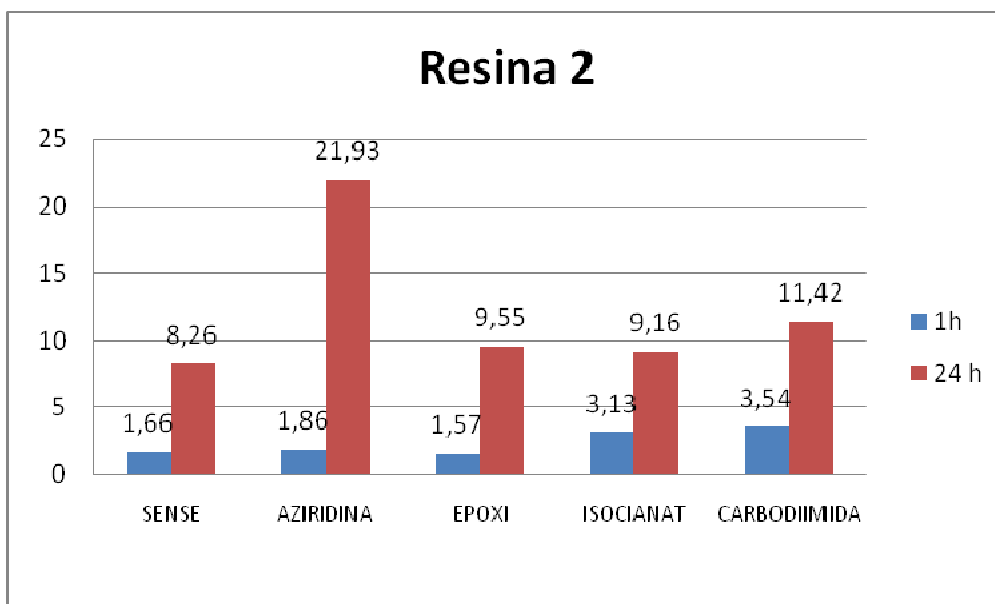


Imatge: 62 Detall de diferents films després d'assaig d'absorció d'aigua

**K.4. Absorció d'aigua en l'estudi de reticulants**

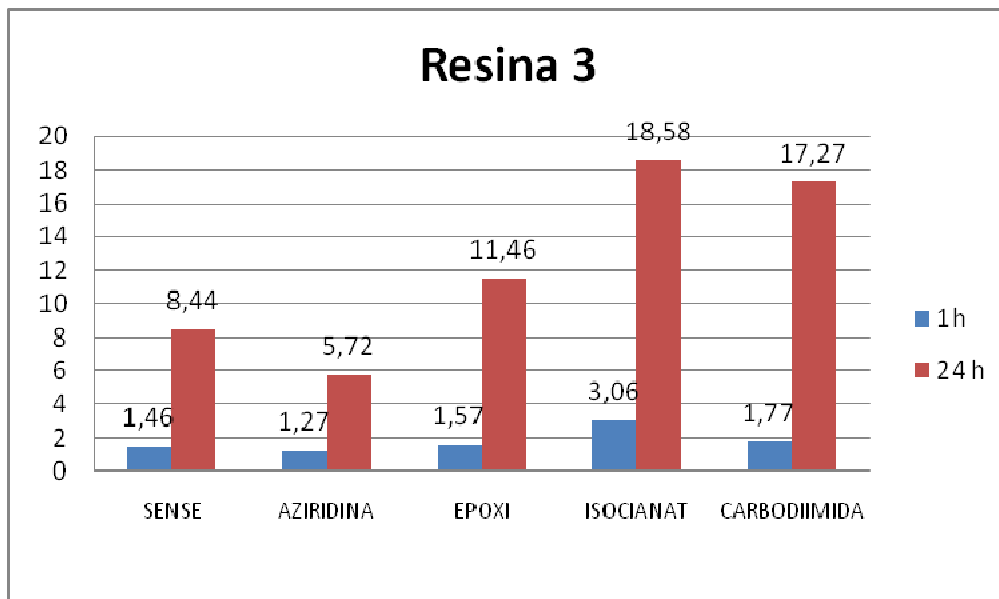


Imatge: 63 Absorció d'aigua a 1 h i 24 h de la resina nº 1 amb els diferents reticulants.

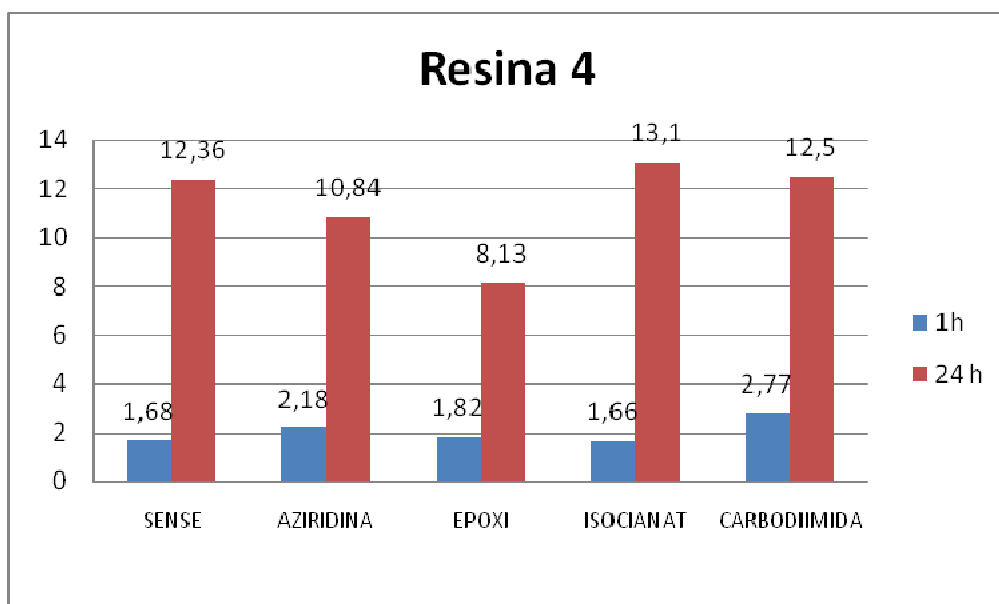


Imatge: 64 Absorció d'aigua a 1 h i 24 h de la resina nº 2 amb els diferents reticulants.

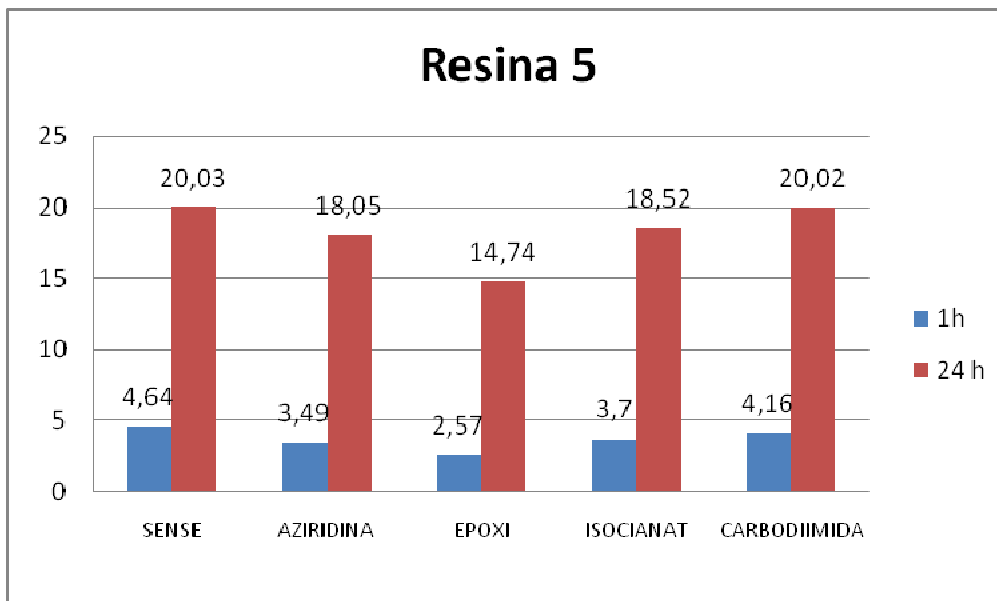




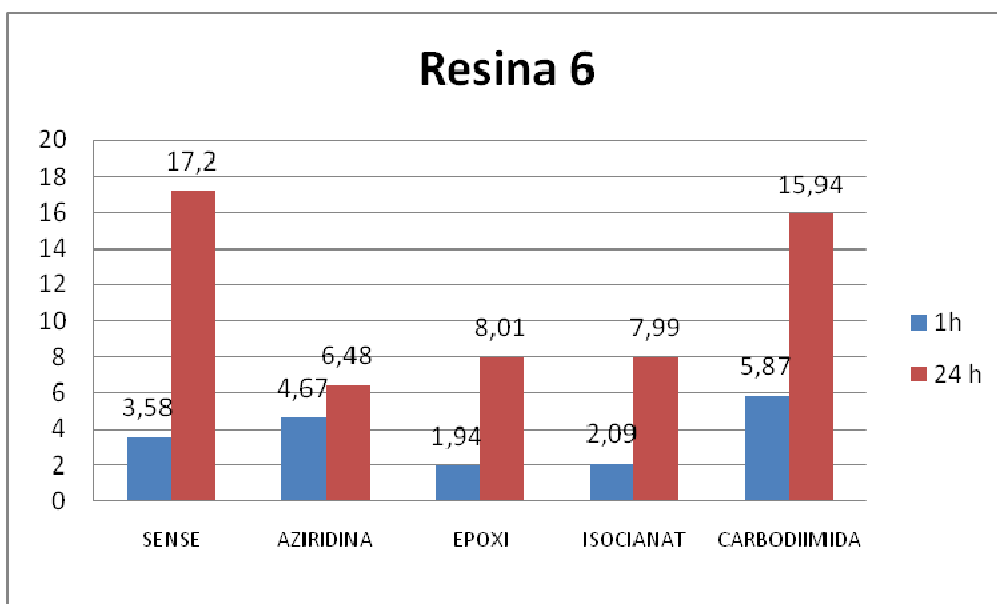
Imatge: 65 Absorció d'aigua a 1 h i 24 h de la resina nº 3 amb els diferents reticulants.



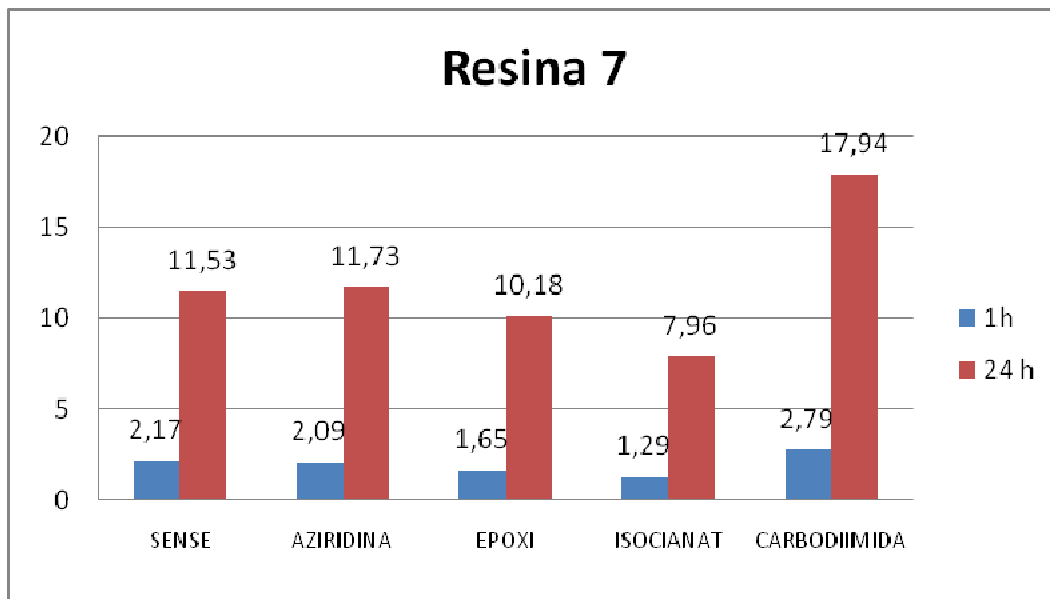
Imatge: 66 Absorció d'aigua a 1 h i 24 h de la resina nº 4 amb els diferents reticulants.



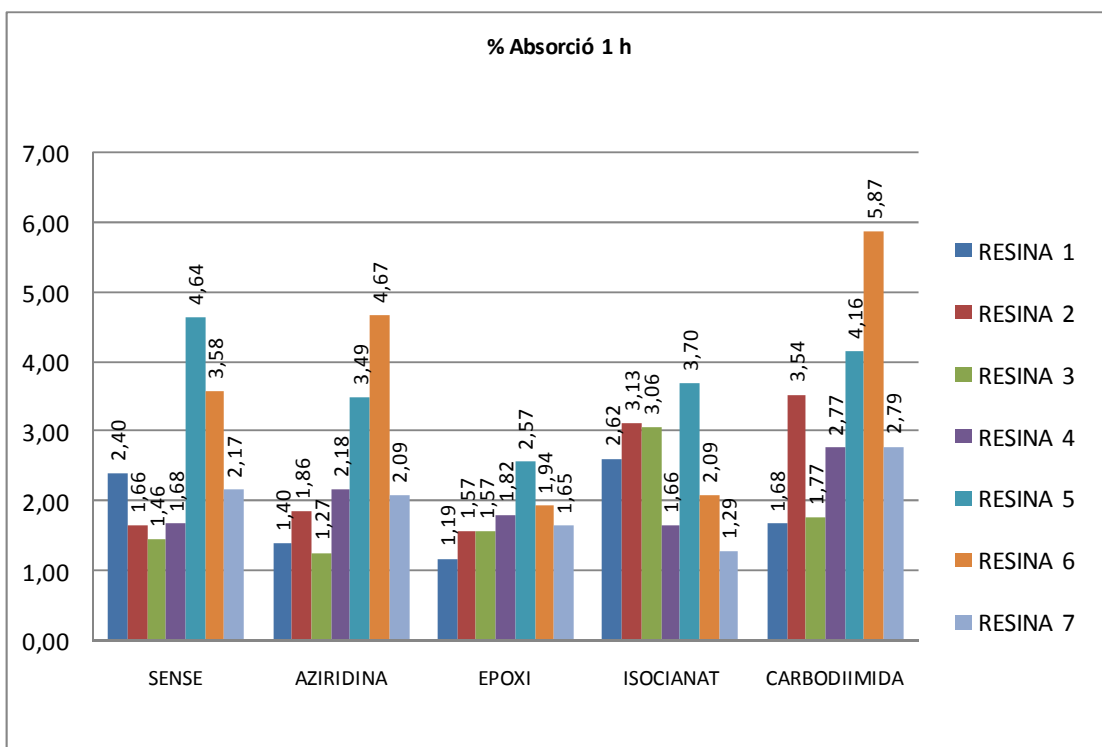
Imatge: 67 Absorció d'aigua a 1 h i 24 h de la resina nº 5 amb els diferents reticulants.



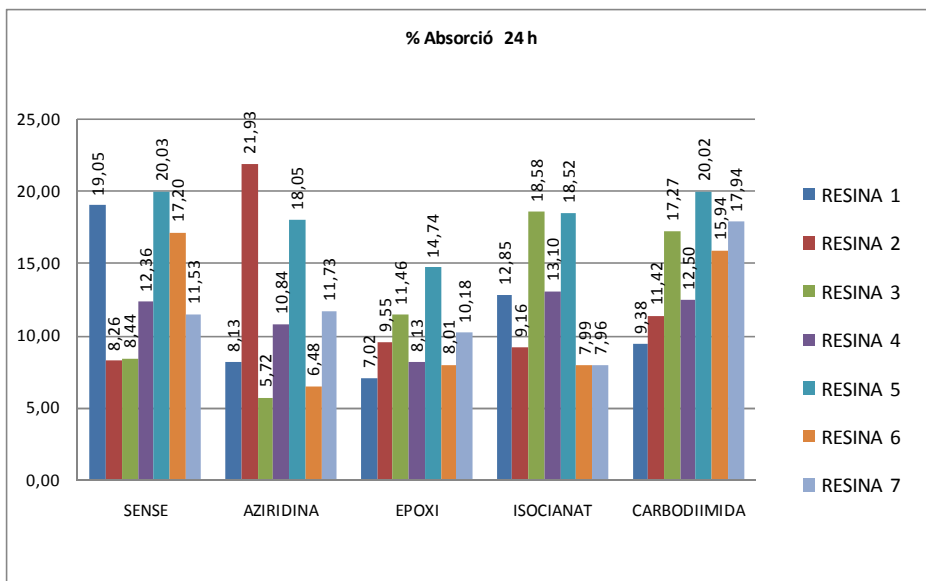
Imatge: 68 Absorció d'aigua a 1 h i 24 h de la resina nº 6 amb els diferents reticulants.



Imatge: 69 Absorció d'aigua a 1 h i 24 h de la resina nº 7 amb els diferents reticulants.



Imatge: 70 Comparativa d'absorció d'aigua a 1 h de les diferents resines i els diferents reticulants.



Imatge: 71 Comparativa d'absorció d'aigua a 24 h de les diferents resines i els diferents reticulants.

### K.5. Absorció d'aigua de les resines funcionals reactives

	1 h	24 h
3+4	1,69	10,64
3+4	1,35	6,58
3+4	1,00	6,07
3+4	1,00	6,98
Promig 3+4	1,26	7,57
3+5	1,10	6,43
3+5	1,30	7,14
3+5	0,96	4,35
3+5	1,95	11,61
Promig 3+5	1,33	7,38
3+7	1,05	8,31
3+7	1,27	6,13
3+7	1,62	10,93
3+7	1,10	7,81
Promig 3+7	1,26	8,29
2+7	2,25	14,88
2+7	2,43	16,09
2+7	3,15	20,23
2+7	2,38	14,38
2+7	2,68	17,61
Promig 2+7	2,58	16,64
6+7	2,24	16,42
6+7	1,70	10,71
6+7	1,60	9,74
6+7	2,01	12,07
6+7	2,38	16,42
Promig 6+7	1,99	13,07

Taula: 53 Valors obtinguts d'absorció d'aigua del film a 1 h i 24 h de les resines funcionals reactives.

## Annex L. ENVELLIMENT DELS FILMS

### L.1. Envelliment dels films en l'estudi de composició de monòmers

	Abans engroguir				Després engroguir			DL	da	db
	L	a	b		L	a	b			
1a	87,14	1,84	-4,53	1a	80,23	1,10	8,73	-6,91	-0,74	13,26
1a	82,63	-1,09	7,90	1a	74,53	1,67	20,67	-8,10	2,76	12,77
1a prom								-7,51	1,01	13,02
2a	87,84	0,25	-0,12	2a	75,91	3,64	27,01	-11,93	3,39	27,13
3a	91,7	1,6	-5,56	3a	86,31	0,59	6,27	-5,39	-1,01	11,83
4a	89,03	1,55	-5,14	4a	84,76	0,19	6,85	-4,27	-1,36	11,99
5a	88,29	1,69	-5,35	5a	85,27	1,42	8,84	-3,02	-0,27	14,19
6a	90,71	1,02	-5,42	6a	90,1	0,68	-1,76	-0,61	-0,34	3,66
7a	89,53	2,01	-6,56	7a	84,09	1,19	6,5	-5,44	-0,82	13,06
1b	87,94	1,86	-6,12	1b	82,86	0,8	6,44	-5,08	-1,06	12,56
1b	83,78	-1,18	9,48	1b	76,96	-0,59	15,63	-6,82	0,59	6,15
1b prom								-5,95	-0,24	9,36
2b	87,66	-0,34	2,04		78,35	-0,73	17,76	-9,31	-0,39	15,72
3b	90,7	2,97	-10,81		88,67	1,56	-3,63	-2,03	-1,41	7,18
4b	84,69	1	1,04		85,78	-1,17	14,08	1,09	-2,17	13,04
5b	89,83	1,48	-5		89,73	0,93	-1,51	-0,1	-0,55	3,49
6b	89,35	-1,42	6,6		85,32	-1,41	20,34	-4,03	0,01	13,74
7b	90,72	1,93	-6,28		89,18	0,18	2,9	-1,54	-1,75	9,18

Taula: 54 Coordinades L, a, b abans i després d'engroguir de l'estudi de composició de monòmer funcionals.

### L.2. Envelliment dels films en l'estudi de reticulants 24 h a 100 °C

	Abans engroguir				Després engroguir			DL	da	dB
	L	a	b		L	a	b			
blanc	89,89	-1,37	4,05	blanc	89,89	-1,37	4,05	0	0	0
1b0	79,85	-1,38	8,21	1b0	75,15	-0,97	14,95	-4,7	0,41	6,74
1b1	75,32	-1,46	10,57	1b1	70	4,77	54,65	-5,32	6,23	44,08
1b2	82	-1,13	8,25	1b2	78,93	-1,95	16,56	-3,07	-0,82	8,31
1b3	72,09	-0,97	6,89	1b3	71,7	-3,44	19,52	-0,39	-2,47	12,63
1b4	79,04	-2,11	10,83	1b4	75,45	-0,71	24,4	-3,59	1,4	13,57
2b0	81,01	-2,14	8,4	2b0	75,16	-2,29	16,59	-5,85	-0,15	8,19
2b1	79,07	-2,17	9,5	2b1	78,78	-3,63	24,55	-0,29	-1,46	15,05
2b2	80,09	-1,63	8,38	2b2	76,39	-2,41	21	-3,7	-0,78	12,62
2b3	71,38	-1,63	13,08	2b3	69,76	-2,5	28,11	-1,62	-0,87	15,03
2b4	78,79	-1,85	8,59	2b4	77,82	-2,63	17,16	-0,97	-0,78	8,57

	Abans engroguir				Després engroguir			DL	da	dB
	L	a	b		L	a	b			
3b0	72,12	-1,78	9,05	3b0	72,65	0,08	22,09	0,53	1,86	13,04
3b1	84,26	-1,66	7,94	3b1	83,53	-3,06	15,92	-0,73	-1,4	7,98
3b2	80,35	-0,84	8,39	3b2	79,03	-1,65	15,7	-1,32	-0,81	7,31
3b3	82,45	-0,72	2,99	3b3	78,43	-2,7	15,17	-4,02	-1,98	12,18
3b4	86,66	-1,61	5,87	3b4	84,69	-3,22	20,13	-1,97	-1,61	14,26
4b0	77,83	-1,77	8,50	4b0	76,91	-1,68	16,50	-0,92	0,09	8,00
4b1	71,32	-1,78	16,08	4b1	60,81	5,77	50,85	-10,51	7,55	34,77
4b2	70,26	-1,08	11,37	4b2	68,27	-1,51	17,36	-1,99	-0,43	5,99
4b3	80,62	-1,68	6,75	4b3	79,27	-3,04	20,67	-1,35	-1,36	13,92
4b4	77,87	-1,51	8,10	4b4	77,13	-2,84	15,92	-0,74	-1,33	7,82
5b0	73,39	-1,34	6,65	5b0	72,9	-1,48	8,06	-0,49	-0,14	1,41
5b1	83,4	-1,64	9,85	5b1	77,54	-0,7	47,28	-5,86	0,94	37,43
5b2	83,59	-1,45	7,34	5b2	83,77	-2,17	11,12	0,18	-0,72	3,78
5b3	80,79	-1,25	6,8	5b3	79,39	-3,01	14,9	-1,4	-1,76	8,1
5b4	80,98	-0,93	9,81	5b4	79,02	-1,21	14,42	-1,96	-0,28	4,61
6b0	75,43	-1,79	8,89	6b0	74,28	-2,33	20,07	-1,15	-0,54	11,18
6b1	81,71	-1,85	7,38	6b1	81,99	-2,73	11,8	0,28	-0,88	4,42
6b2	75,2	-2,42	11,42	6b2	70,74	-0,81	35,83	-4,46	1,61	24,41
6b3	77,92	-1,69	5,32	6b3	76,29	-2,9	12,35	-1,63	-1,21	7,03
6b4	82,12	-2,14	8,16	6b4	81,61	-3,16	16,85	-0,51	-1,02	8,69
7b0	73,8	-1,2	11,39	7b0	68,04	-1,26	23,06	-5,76	-0,06	11,67
7b1	83,46	-1,97	13,15	7b1	79,16	-2,44	40,2	-4,3	-0,47	27,05
7b2	84,09	-1,18	8,64	7b2	82,36	-1,92	16,11	-1,73	-0,74	7,47
7b3	84,53	-1,21	7,63	7b3	83,22	-3,23	18,09	-1,31	-2,02	10,46
7b4	82,01	-1,73	12,7	7b4	82,89	-2,78	19,06	0,88	-1,05	6,36

Taula: 55 DI, Da i Db abans i després de 100 °C 24h

### L.3. Envelliment dels films en l'estudi de tensioactiu 24 h a 100 °C

Lote: **resina 1a1**

Cond. Medida: %R SAV SCI UV inc

Fecha medición: 28-Jun-16

Ilum./Obs.	L*	a*	b*	C*	H*
D65 10 Deg	82.63	-1.09	7.90	7.97	97.86
A 10 Deg	83.05	0.99	7.74	7.80	82.68
F11 10 Deg	82.94	-0.42	8.62	8.63	92.76

Lote: **resina 1b1**

Cond. Medida: %R SAV SCI UV Inc  
 Fecha medición: 28-Jun-16

Ilum./Obs.	L*	a*	b*	C*	H*
D65 10 Deg	83.78	-1.18	9.48	9.55	97.11
A 10 Deg	04.29	1.16	9.30	9.46	02.95
F11 10 Deg	84.18	-0.56	10.47	10.49	93.05

Lote: **resina 1c1**

Cond. Medida: %R SAV SCI UV Inc  
 Fecha medición: 28 Jun 16

Ilum./Obs.	L*	a*	b*	C*	H*
D65 10 Deg	82.37	-1.29	7.78	7.89	99.40
A 10 Deg	02.76	0.75	7.60	7.64	84.38
F11 10 Deg	82.67	-0.67	8.56	8.59	94.47

	Abans engroguir				Després engroguir			DL	da	dB
	L	a	b		L	a	b			
1a	87,14	1,84	-4,53	1a	80,23	1,10	8,73	-6,91	-0,74	13,26
1a	82,63	-1,09	7,90	1a	74,53	1,67	20,67	-8,10	2,76	12,77
1a prom	<b>84,89</b>	<b>0,38</b>	<b>1,69</b>					<b>-7,51</b>	<b>1,01</b>	<b>13,02</b>
1b	87,94	1,86	-6,12	1b	82,86	0,8	6,44	-5,08	-1,06	12,56
1b	83,78	-1,18	9,48	1b	76,96	-0,59	15,63	-6,82	0,59	6,15
1b prom	<b>85,86</b>	<b>0,34</b>	<b>1,68</b>					<b>-5,95</b>	<b>-0,24</b>	<b>9,36</b>
1c	82,37	-1,29	7,78	1c	77,84	-0,47	15,57	-4,53	0,82	7,79
1c	88,98	1,95	-5,92	1c	83,12	1,28	4,17	-5,86	-0,67	10,09
1c prom	<b>85,68</b>	<b>0,33</b>	<b>0,93</b>					<b>-5,20</b>	<b>0,08</b>	<b>8,94</b>

Taula: 56 DL, Da i Db abans i després de 100 °C 24h en l'estudi de concentració de tensioactiu.

#### L.4. Envelliment dels films de les resines funcionals reactives 24 h a 100 °C

	Abans engroguir				Després engroguir			DL	Da	dB
	L	a	b		L	a	b			
3+4	74,43	-0,94	5,88	3+4	76,01	-1,93	10,78	1,58	-0,99	4,9
3+5	72,63	-0,85	6,82	3+5	76,3	-1,55	10,64	3,67	-0,7	3,82
3+7	78,29	-1,08	7,57	3+7	76,84	-1,75	13,63	-1,45	-0,67	6,06
2+7	84,88	-1,63	9,06	2+7	82,28	-1,92	23,46	-2,6	-0,29	14,4
6+7	86,19	-1,59	7,76	6+7	85,67	-2,15	12,6	-0,52	-0,56	4,84

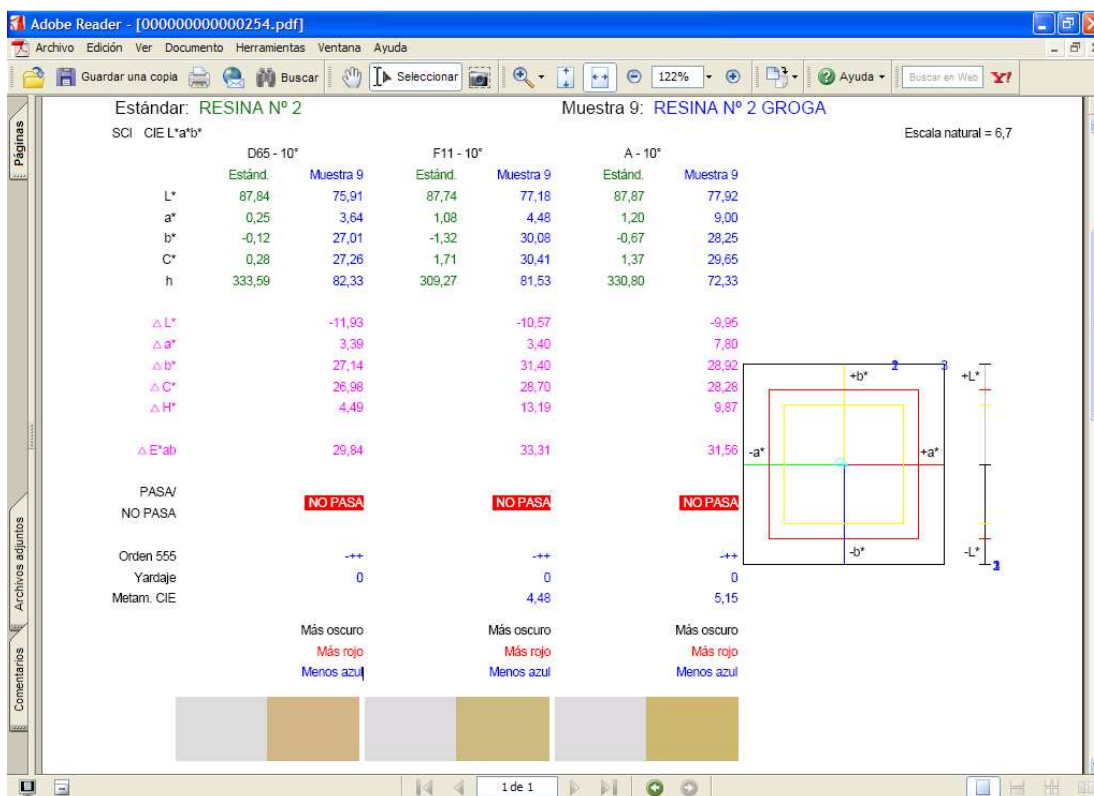
Taula: 57 DL, Da i Db abans i després de 100 °C 24h de l'estudi de les resines funcionals reactives.

## Annex M. INTERPRETACIÓ DE LA DETERMINACIÓ DE COLOR

En la determinació de l'engroguiment dels films al calor, com en la valoració del color respecte la resina nº 1A, s'ha utilitzat un espectrofotòmetre Minolta CM-2500d d'esfera difusa.

Després d'un calibratge amb un patró blanc i un de negre. Es realitza la lectura de la mostra de referència denominada estàndard, seguidament es realitza una mesura de la mostra. Automàticament l'aparell realitza un càlcul colorimètric en l'espai de color cielab. On es mostren les coordenades:

- L es la valoració de clar/ fosc (+L = blanc // -L = negre)
- a es la valoració vermell/ verd (+a = vermell // -a = verd)
- b es la valoració groc / blau (+b = groc // -b = blau)



Imatge: 72 Detall de la mesura del color abans i després de l'engroguiment.

En la area de treball es mostra el color en aquest cas en tres il·luminants es a dir en tres fonts de llum diferents:

D 65 = llum dia (6500 °Kelvin)

F 11 = llum fluorescent tipus TL84 (4000 °Kelvin)

A = làmpada de tungstè (2856° Kelvin)

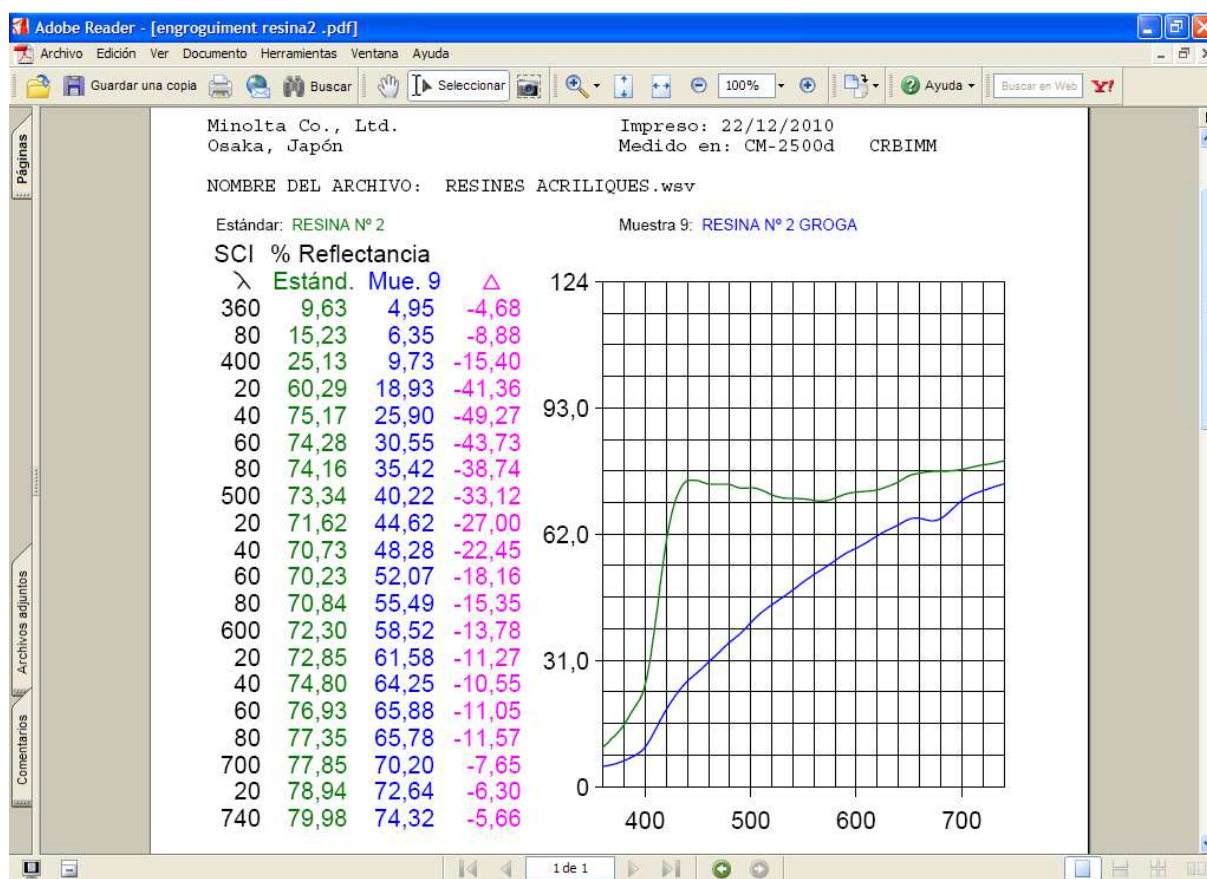


242

Diferències entre les coordenades Lab entre dos il·luminants es el que s'anomena metamèria, és la característica per la qual un color pot variar la seva apreciació segons l'il·luminant que incideixi sobre ell. En les mesures s'ha fet servir sempre llum dia (D65)

En la mateixa mesura l'aparell es capaç per mitja d'un doble flaix durant la mesura de poder mesurar el color amb la brillantor de la mostra i sense la brillantor (SCI // SCE). En el nostre cas s'ha treballat amb la mostra amb brillantor.

L'aparell es capaç per mitja de una sèrie de xarxes de difracció tot l'espectre visible de la mostra, es pot comparar llavors l'espectre de l'estàndard amb la mostra tal com es pot veure en la següent imatge.



Imatge: 73 espectre de color d'una resina acrílica.

En ella es pot veure com la reflectància de la zona de blaus 400-500 nm és més baixa en la mostra que en l'estàndard, vol dir que la mostra absorbeix més les longituds d'ona dels blaus per tant la mostra tindrà un color més grogós-vermel·los. Per aquest motiu en la primera imatge hi ha el comentari de menys blau i més vermell. I més fosc perquè la reflectància és inferior en tot el seu espectre.

## Annex N. VALORS COLORIMETRICS DELS FILMS OBTINGUTS SERIE A.

SCI	L*	a*	b*	C*	h
D65/10°	87,14	1,84	-4,53	4,89	292,14
SCE					
D65/10°	84,29	1,92	-4,90	5,26	291,35
MUESTRAS:					
	L*	a*	b*	C*	h
paper blanc					
D65/10°	93,67	2,82	-11,87	12,21	283,37
D65/10°	93,47	2,95	-12,11	12,46	283,69
RESINA 2350					
D65/10°	91,22	-0,69	-0,60	0,91	220,79
D65/10°	88,68	-0,66	-0,64	0,92	224,14
RESINA N° 2					
D65/10°	87,84	0,25	-0,12	0,28	333,59
D65/10°	86,15	0,27	-0,16	0,31	328,99
RESINA N° 3					
D65/10°	91,70	1,60	-5,56	5,78	286,02
D65/10°	88,28	1,75	-5,83	6,08	286,68
RESINA N° 4					
D65/10°	89,03	1,55	-5,14	5,36	286,76
D65/10°	86,17	1,62	-5,55	5,78	286,27
RESINA N° 5					
D65/10°	88,29	1,69	-5,35	5,61	287,49
D65/10°	86,49	1,72	-5,71	5,96	286,75
RESINA N° 7					
D65/10°	89,53	2,01	-6,56	6,86	287,02
D65/10°	87,13	2,15	-6,87	7,19	287,35
RESINA N° 1 GROGA					
D65/10°	80,23	1,10	8,66	8,73	82,79
D65/10°	78,33	1,13	8,89	8,97	82,76
RESINA N° 2 GROGA					
D65/10°	75,91	3,64	27,01	27,26	82,33
D65/10°	73,89	3,79	28,68	28,93	82,48

	L*	a*	b*	C*	h
244 RESINA N° 3 GROGA					
D65/10°	86,31	0,59	6,27	6,30	84,64
D65/10°	84,04	0,64	6,19	6,22	84,14
RESINA N° 4 GROGA					
D65/10°	84,76	0,19	6,85	6,86	88,38
D65/10°	82,82	0,23	6,99	7,00	88,09
RESINA N° 5 GROGA					
D65/10°	85,27	1,42	8,84	8,96	80,89
D65/10°	82,76	1,43	8,90	9,01	80,85
RESINA N° 7 GROGA					
D65/10°	84,09	1,19	6,50	6,61	79,62
D65/10°	82,88	1,27	6,44	6,57	78,84
RESINA 2350 GROGA					
D65/10°	89,21	-3,53	11,44	11,98	107,16
D65/10°	86,50	-3,55	11,56	12,10	107,08
resina n° 6					
D65/10°	90,71	1,02	-5,42	5,51	280,71
D65/10°	88,39	1,14	-5,82	5,93	281,06
reesina n° 6 groga					
D65/10°	90,10	0,68	-1,76	1,89	291,12
D65/10°	86,98	0,80	-2,03	2,18	291,50

**Annex O. ENVELLIMENT DE LA PELL****O.1. Envelliment de la pell. Estudi de reticulants 24 h a 100 °C**

	Abans envelliment				Després envelliment			Dl	Da	Db
	L	a	b		L	a	b			
Pell 1b										
1b0	24,38	0,23	-0,21	1b0	24,38	0,26	-0,33	0	0,03	-0,12
1b1	24,57	0,13	-0,31	1b1	24,85	0,13	-0,43	0,28	0	-0,12
1b2	24,84	-0,01	-0,69	1b2	24,85	-0,01	-0,66	0,01	0	0,03
1b3	24,76	-0,02	-0,86	1b3	25,02	-0,12	-0,77	0,26	-0,1	0,09
1b4	24,66	0,07	-0,64	1b4	24,35	0,05	-0,54	-0,31	-0,02	0,1
pell 2b										
2b0	24,78	0,31	-0,04	2b0	24,53	0,27	-0,23	-0,25	-0,04	-0,19
2b1	24,46	0,03	-0,58	2b1	24,29	0,02	-0,63	-0,17	-0,01	-0,05
2b2	24,91	-0,01	-0,74	2b2	25,01	-0,05	-0,83	0,1	-0,04	-0,09
2b3	24,76	0,02	-0,71	2b3	24,65	0	-0,71	-0,11	-0,02	0
2b4	24,5	0,2	-0,34	2b4	24,41	0,08	-0,49	-0,09	-0,12	-0,15
pell 3b										
3b0	25,11	0,29	-0,27	3b0	24,58	0,25	-0,39	-0,53	-0,04	-0,12
3b1	24,92	0,14	-0,42	3b1	25,05	0,1	-0,52	0,13	-0,04	-0,1
3b2	24,87	-0,05	-0,69	3b2	25,06	-0,06	-0,72	0,19	-0,01	-0,03
3b3	24,39	0,05	-0,6	3b3	24,76	0,02	-0,65	0,37	-0,03	-0,05
3b4	24,42	0,01	-0,67	3b4	24,75	-0,05	-0,77	0,33	-0,06	-0,1
pell 4b										
4b0	24,5	0,24	-0,27	4b0	24,3	0,23	-0,39	-0,2	-0,01	-0,12
4b1	23,59	0,07	-0,67	4b1	24	0,03	-0,63	0,41	-0,04	0,04
4b2	24,01	-0,03	-0,66	4b2	24,69	-0,07	-0,81	0,68	-0,04	-0,15
4b3	24,5	-0,02	-0,79	4b3	24,8	-0,07	-0,82	0,3	-0,05	-0,03
4b4	24,59	0,03	-0,69	4b4	24,73	0	-0,65	0,14	-0,03	0,04
pell 5b										
5b0	24,54	0,05	-0,61	5b0	25,15	0,01	-0,67	0,61	-0,04	-0,06
5b1	24,6	0,09	-0,59	5b1	25,13	-0,04	-0,52	0,53	-0,13	0,07
5b2	24,92	-0,02	-0,69	5b2	25,15	-0,03	-0,58	0,23	-0,01	0,11
5b3	24,5	0,03	-0,64	5b3	25,21	-0,04	-0,69	0,71	-0,07	-0,05
5b4	24,48	0,02	-0,63	5b4	24,92	-0,01	-0,59	0,44	-0,03	0,04
pell 6b										
6b0	24,45	0,08	-0,46	6b0	24,66	0,03	-0,58	0,21	-0,05	-0,12
6b1	24,49	0,06	-0,55	6b1	24,99	0	-0,56	0,5	-0,06	-0,01
6b2	24,66	0,08	-0,57	6b2	25,09	0,04	-0,73	0,43	-0,04	-0,16
6b3	24,61	0,23	-0,62	6b3	25,17	0,13	-0,67	0,56	-0,1	-0,05
6b4	24,61	0,1	-0,38	6b4	24,98	0,04	-0,55	0,37	-0,06	-0,17

	Abans envelliment				Després envelliment			Dl	Da	Db
	L	a	b		L	a	b			
pell 7b										
7b0	24,41	0,04	-0,51	7b0	24,81	0,04	-0,44	0,4	0	0,07
7b1	24,37	0,01	-0,64	7b1	25,25	0	-0,32	0,88	-0,01	0,32
7b2	24,78	0,02	-0,57	7b2	24,94	-0,01	-0,45	0,16	-0,03	0,12
7b3	24,51	0,06	-0,51	7b3	25,16	0,01	-0,42	0,65	-0,05	0,09
7b4	24,66	0,05	-0,64	7b4	24,86	0,01	-0,46	0,2	-0,04	0,18

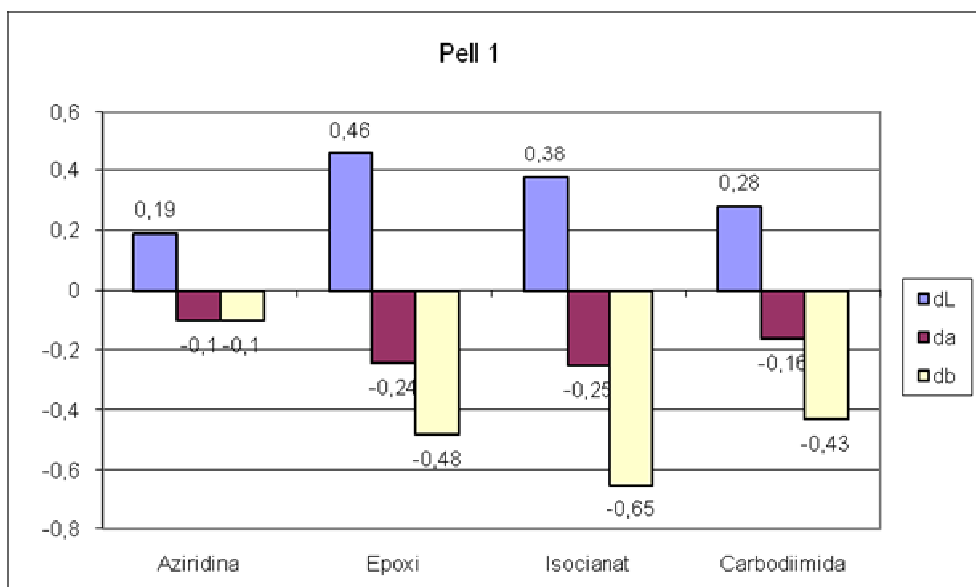
Taula: 58 Coordinades L, a, b del acabat de la pell realitzat amb les resines reticulades.

**O.2. Enveliment de la pell. Estudi de resines reactives 24 h a 100 °C**

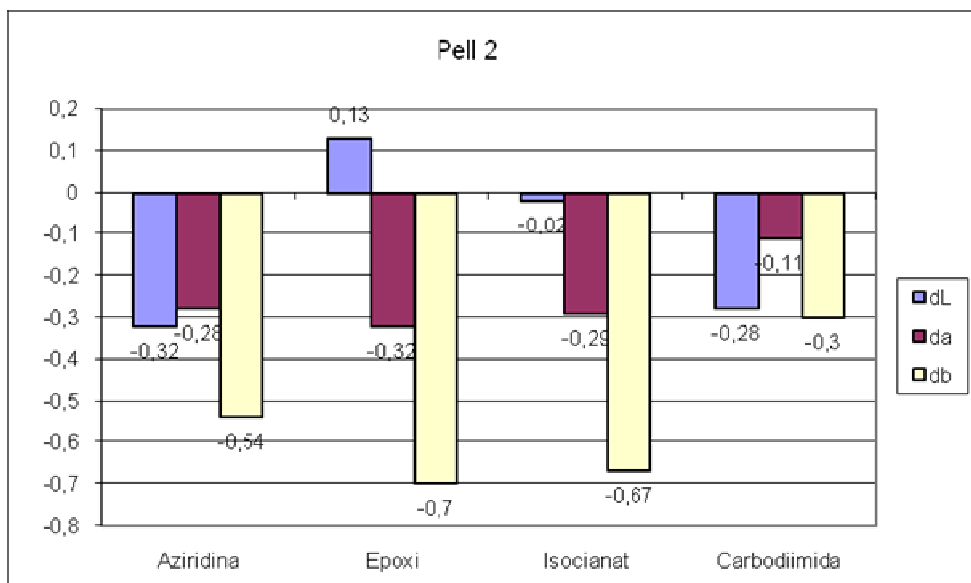
	Abans envelliment				Després envelliment			Dl	Da	Db
	L	a	b		L	a	b			
3+4	24,55	0,07	-0,58	3+4	24,4	0,08	-0,45	-0,15	0,01	0,13
3+5	24,26	0,06	-0,52	3+5	24,6	0,07	-0,47	0,34	0,01	0,05
3+7	24,36	0,02	-0,55	3+7	24,37	-0,02	-0,5	0,01	-0,04	0,05
2+7	24,6	0,07	-0,74	2+7	24,09	0,09	-0,73	-0,51	0,02	0,01
6+7	24,62	0	-0,83	6+7	24,18	-0,03	-0,74	-0,44	-0,03	0,09

Taula: 59 Coordinades L, a, b del acabat de la pell realitzat amb les resines funcionals reactives.

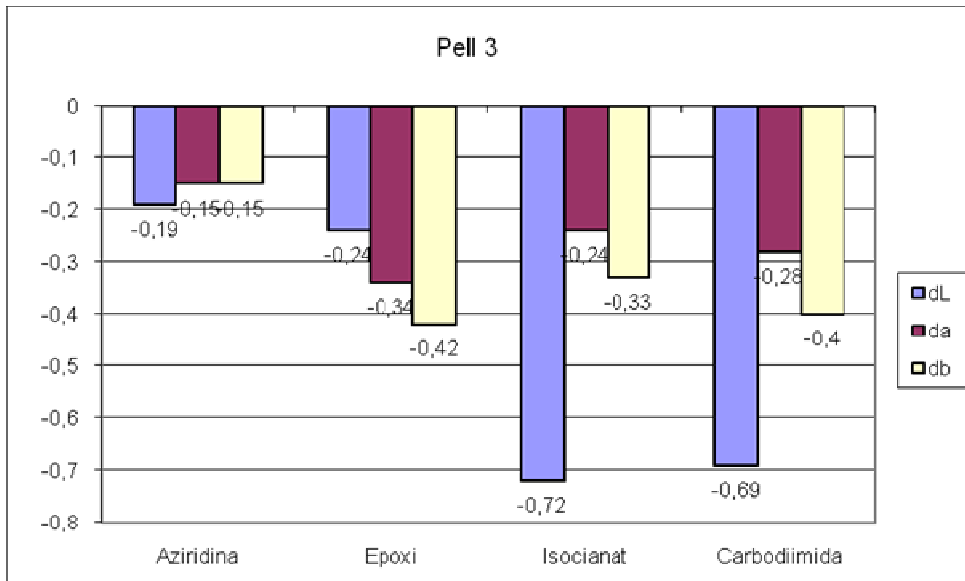
### Annex P. CANVI DE COLOR DEGUT A LA PRESENCIA DEL RETICULANT. SENSE ENVELLIMENT



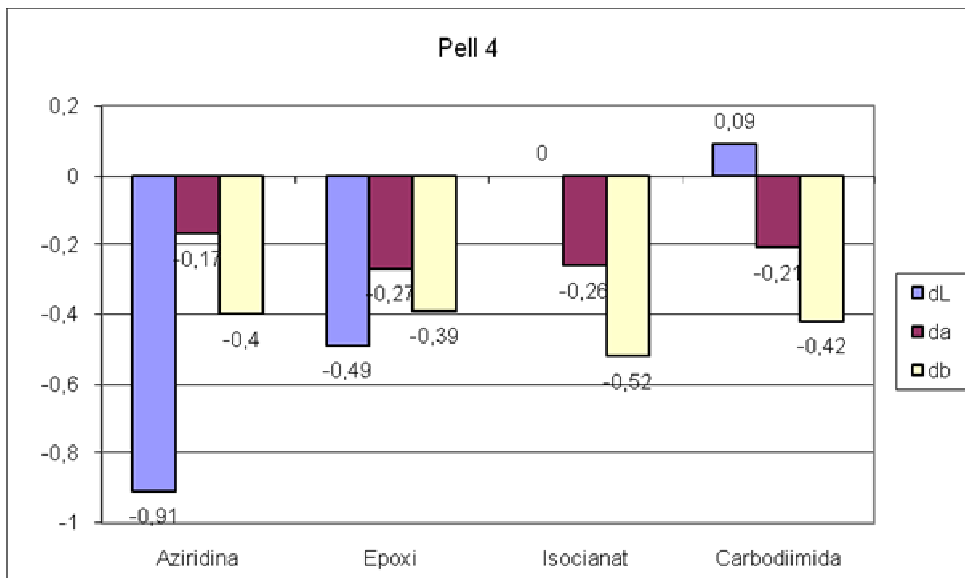
Imatge: 74 DL, Da i Db de la pell acabada amb la resina nº1 degudes al reticulant.



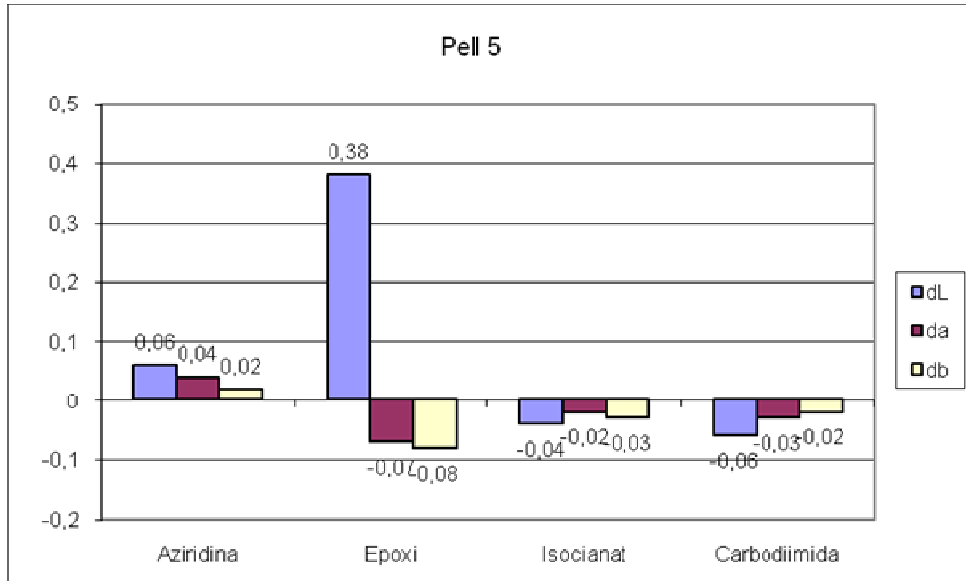
Imatge: 75 DL, Da i Db de la pell acabada amb la resina nº2 degudes al reticulant.



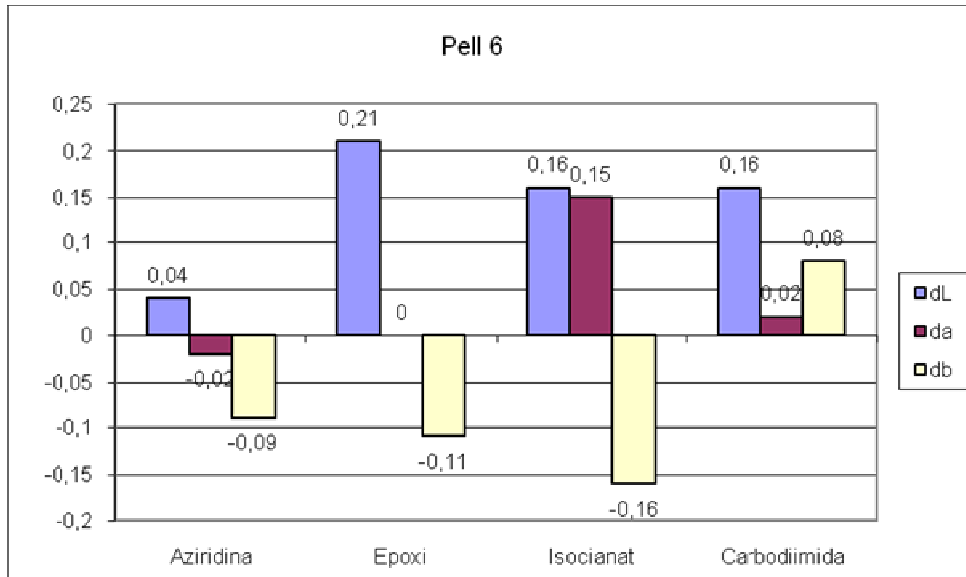
**Imatge: 76 DL, Da i Db de la pell acabada amb la resina nº3 degudes al reticulant.**



**Imatge: 77 DL, Da i Db de la pell acabada amb la resina nº4 degudes al reticulant.**

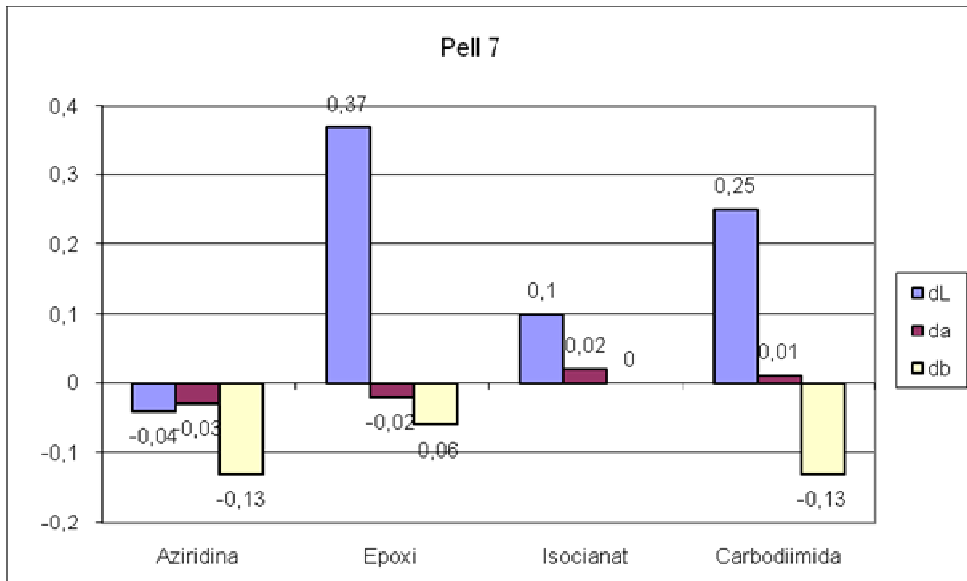


Imatge: 78 DL, Da i Db de la pell acabada amb la resina nº5 degudes al reticulant.



Imatge: 79 DL, Da i Db de la pell acabada amb la resina nº6 degudes al reticulant.





**Imatge: 80 DL, Da i Db de la pell acabada amb la resina nº7 degudes al reticulant.**

**Annex Q. FITXES ASSAJOS EN PELL.****Q.1. Resines sèrie A**

## RESINA N° 1A

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	1-2	
Frec humit 20 cicles	1	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Lleuger desgast amb augment de brillantor a la zona d'abrasió	
Adhesió de l'acabat sec	4.7	
Adhesió de l'acabat humit	1.5	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Ruptures a 21.000-36000. 100.000 diferents fissures a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 10.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Absorció d'aigua <40'-50'. Inflament i taques amb pèrdua de brillantor	
Resistència a la gota d'aigua 24h	Inflament i taques molt marcades en la zona de contacte. Amb lleugera pèrdua de brillantor	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.09	

## RESINA N° 2A

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	1-2	
Frec humit 20 cicles	1-2	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Molt poc degradat. Augment de brillantor a la zona d'abrasió	
Adhesió de l'acabat sec	7.0	
Adhesió de l'acabat humit	2.1	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	25000-50000 diferents punts de ruptura en la zona de flexió	
Flexió continuada humit 10.000 cicles	Sense ruptures ni defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Una gota absorbida <35-40'. Taca molt lleugera en la zona de contacte. Inflament molt marcat.	
Resistència a la gota d'aigua 24h	Inflament molt marcat sense pèrdua de brillantor	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.08	

RESINA N° 3A

Frec sec 500 cicles	4-5	5
Frec humit 10 cicles	1	
Frec humit 20 cicles	1	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Molt lleuger desgast a la zona d'abrasió. Lleugera pèrdua de brillantor	
Adhesió de l'acabat sec	6.2	
Adhesió de l'acabat humit	2.3	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Ruptura de l'acabat a partir de 12.000-20.000 100.000 moltes fissures de l'acabat en la zona de flexió	
Flexió continuada humit 10.000 cicles	Sense defectes significatius en la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Absorció en 55'. Inflament amb pèrdua de brillantor	
Resistència a la gota d'aigua 24h	Molt inflament amb pèrdua de brillantor a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.07	

RESINA N° 4A

Frec sec 500 cicles	4	4
Frec humit 10 cicles	1	
Frec humit 20 cicles	1	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Acabat amb diferents punts gastats. I pèrdua de brillantor	
Adhesió de l'acabat sec	3.8	
Adhesió de l'acabat humit	1.6	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 10.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Absorció en 55'. Lleuger inflament amb pèrdua de brillantor a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24h	Inflament amb pèrdua de brillantor a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.03	

## RESINA N° 5A

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	1	
Frec humit 20 cicles	1	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Acabat molt deteriorat. Desgast pràcticament total en la majoria de la zona d'abradió	
Adhesió de l'acabat sec	5.2	
Adhesió de l'acabat humit	1.6	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 10.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Absorció >60'. Gotes marcades amb pèrdua de brillantor a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24h	Inflament amb lleugera pèrdua de brillantor a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.57	

## RESINA N° 6A

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	1	
Frec humit 20 cicles	1	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Acabat molt desgastat en la seva totalitat	
Adhesió de l'acabat sec	6.5	
Adhesió de l'acabat humit	2.0	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Fissures a 33.000 cicles. 100.000 petits punts blancs a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 10.000 cicles	Sense defectes a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Absorció >60'. Sense defectes amb molt poc inflament	
Resistència a la gota d'aigua 24h	Molt poc inflament. Lleugera pèrdua de brillantor	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.06	

**RESINA N° 7A**

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	1	
Frec humit 20 cicles	1	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Diferents punts de destrucció total de l'acabat	
Adhesió de l'acabat sec	8.2	
Adhesió de l'acabat humit	2.9	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 10.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Absorció >60'. Gotes marcades amb lleugera pèrdua de brillantor	
Resistència a la gota d'aigua 24h	Inflament molt marcat. Amb lleugera pèrdua de brillantor a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.30	

**Q.2. Resines sèrie C**

**RESINA N° 1C**

Frec sec 500 cicles	5	4-5
Frec humit 10 cicles	2	
Frec humit 20 cicles	1-2	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Acabat molt deteriorat. Zones arrancades totalment	
Adhesió de l'acabat sec	4.5	
Adhesió de l'acabat humit	3.6	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Ruptures importants en la superfície de l'acabat a partir de 50.000 cicles. Acabat completament trencat en la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Absorció d'aigua <40'. Inflament i taques molt marcades en la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24h	Inflament i taques molt marcades en la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.75	

**Q.3. Resines sèrie B**

## RESINA N° 1b

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	2	
Frec humit 20 cicles	1-2	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	L'acabat esta bastant arrancat	
Adhesió de l'acabat sec	5.3	
Adhesió de l'acabat humit	2.7	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Ruptures en la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	5000 sense defectes a la zona de flexió 10.000 microfisures en una proveta a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Marques i inflament molt marcat en la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24h	Marques i inflament molt marcat en la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	2.11	

## RESINA N° 1b1

Frec sec 500 cicles	4-5	4-5
Frec humit 10 cicles	4	
Frec humit 20 cicles	4	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Moltes zones de l'acabat arrancades totalment	
Adhesió de l'acabat sec	4.8	
Adhesió de l'acabat humit	3.2	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Molt petites ruptures a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Microfisures en una proveta a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	2.26	

RESINA N° 1b2

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	2.3	
Frec humit 20 cicles	1-2	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Alguna zona de l'acabat arrancada completament	
Adhesió de l'acabat sec	4.3	
Adhesió de l'acabat humit	1.8	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Ruptures molt marcades en la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Lleuger inflament sense taques	
Resistència a la gota d'aigua 24h	Taca molt lleugera amb pèrdua de brillantor. Sense inflament	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.73	

RESINA N° 1b3

Frec sec 500 cicles	4-5	5
Frec humit 10 cicles	2	
Frec humit 20 cicles	1	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Poques zones de l'acabat estan completament arrancades	
Adhesió de l'acabat sec	3.4	
Adhesió de l'acabat humit	2.2	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Petites ruptures en una proveta en la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius en la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Sense marques però molt lleuger inflament a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24h	Sense marques ni inflament a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.98	

## RESINA N° 1b4

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	3	
Frec humit 20 cicles	1-2	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Acabat molt deteriorat. Zones de l'acabat completament arrancades	
Adhesió de l'acabat sec	3.0	
Adhesió de l'acabat humit	2.0	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Fissures molt lleugeres en la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense ruptures ni defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Una gota absorbida < 1 h. Taca molt lleugera en la zona de contacte. Sense inflament	
Resistència a la gota d'aigua 24h	Dues taques amb pèrdua de brillantor sense inflament permanent a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.88	

## RESINA N° 2b

Frec sec 500 cicles	5	4-5
Frec humit 10 cicles	2-3	
Frec humit 20 cicles	2	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Acabat molt deteriorat, molts punts arrancats	
Adhesió de l'acabat sec	5.9	
Adhesió de l'acabat humit	2.5	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Fissures petites en la zona de flexió.	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	5000 sense defectes significatius en la zona de flexió 10.000 fissures molt petites en una proveta en la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Marques i inflament en la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24h	Marques i inflament en la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	2.46	



RESINA N° 2b1

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	4-5	
Frec humit 20 cicles	3-4	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Poques zones perifèriques arrancades	
Adhesió de l'acabat sec	4.5	
Adhesió de l'acabat humit	2.4	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Molt petites fissures en una sola proveta	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius en la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Sense marques amb una mica d'inflament en la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Una petita taca amb pèrdua de brillantor sense inflament en la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	2.16	

RESINA N° 2b2

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	2-3	
Frec humit 20 cicles	2-3	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Alguna zona arrancada	
Adhesió de l'acabat sec	4.3	
Adhesió de l'acabat humit	2.3	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Fissures molt petites en la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	1 gota absorbida <1 h. Lleugera marca, amb una mica d'inflament en la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Taques amb pèrdua de brillantor sense inflament en la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.98	

## RESINA N° 2b3

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	4	
Frec humit 20 cicles	3	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Només la zona perifèrica esta arrancada totalment	
Adhesió de l'acabat sec	6.5	
Adhesió de l'acabat humit	2.5	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Ruptures importants en la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Fissures molt lleugeres en la zona de flexió en una sola proveta	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Sense marques, lleuger inflament en la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Una petita taca amb pèrdua de brillantor sense inflament en la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	2.21	

## RESINA N° 2b4

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	4-5	
Frec humit 20 cicles	4	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Petites zones d'acabat arrancat completament	
Adhesió de l'acabat sec	3.9	
Adhesió de l'acabat humit	1.6	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Molt petites fissures en la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Marques i lleuger inflament en la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	3 marques amb pèrdua de brillantor sense inflament en la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	2.37	

260

RESINA N° 3b0

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	2-3	
Frec humit 20 cicles	1-2	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Acabat molt deteriorat molts punts deteriorats. Quasi tot arrancat	
Adhesió de l'acabat sec	7.1	
Adhesió de l'acabat humit	3.0	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Fissures molt petites en la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	5000 sense defectes significatius a la zona de flexió 10.000 sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Inflament i taques molt marcades a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Inflament i taques molt marcades a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	2.42	

RESINA N° 3b1

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	4-5	
Frec humit 20 cicles	3-4	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Acabat amb un punt de deteriorament complert. Desgast general. 0.0525 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	4.3	
Adhesió de l'acabat humit	3.1	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte, sense pèrdua de brillantor	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.79	

## RESINA N° 3b2

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	4	
Frec humit 20 cicles	3-4	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Acabat quasi sense defectes. Lleuger desgast. 0.0369 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	4.7	
Adhesió de l'acabat humit	2.9	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Taca molt lleugera a la zona de contacte. Sense inflament	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Taca molt lleugera a la zona de contacte. Sense inflament. Pèrdua de brillantor molt lleugera	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.22	

## RESINA N° 3b3

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	4-5	
Frec humit 20 cicles	3	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Algun punt deteriorat completament. 0.0447 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	4.9	
Adhesió de l'acabat humit	2.6	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Taqes molt lleugeres sense inflament a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte. Lleugera pèrdua de brillantor	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.78	

262

RESINA N° 3b4

Frec sec 500 cicles	4-5	4-5
Frec humit 10 cicles	2-3	
Frec humit 20 cicles	1-2	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Molt pocs punts deteriorats. 0.0456 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	3.7	
Adhesió de l'acabat humit	3.3	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la superfície de l'acabat	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la superfície de l'acabat	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Taca molt lleugera en la zona de contacte lleuger inflament	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Taca molt lleugera en la zona de contacte sense inflament. Pèrdua de brillantor	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.89	

RESINA N° 4b0

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	2-3	
Frec humit 20 cicles	1-2	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Acabat molt deteriorat quasi el 50% arrancat	
Adhesió de l'acabat sec	7.3	
Adhesió de l'acabat humit	3.3	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Taques marcades amb inflament a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Taques marcades amb inflament a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	2.33	

## RESINA N° 4b1

Frec sec 500 cicles	4-5	4-5
Frec humit 10 cicles	3	
Frec humit 20 cicles	2	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Punts de deteriorament complert. 0.0438g de deteriorament de l'acabat	
Adhesió de l'acabat sec	8.5	
Adhesió de l'acabat humit	3.9	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Sense inflament ni taques a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Sense inflament ni taques a la zona de contacte. Lleugera pèrdua de brillantor.	
Permeabilitat del vapor d'aigua	2.27	

## RESINA N° 4b2

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	3	
Frec humit 20 cicles	2-3	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Alguns punts de deteriorament complert. Desgast parcial. 0.0393 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	6.0	
Adhesió de l'acabat humit	2.9	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte. Molt lleugera pèrdua de brillantor	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.94	

264

RESINA N° 4b3

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	4-5	
Frec humit 20 cicles	4	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	1 punt de deteriorament complert. Lleuger desgast general. 0.0312 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	6.2	
Adhesió de l'acabat humit	3.5	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Sense inflament ni taques a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Sense inflament ni taques a la zona de contacte. Sense canvis de brillantor	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.45	

RESINA N° 4b4

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	4-5	
Frec humit 20 cicles	3-4	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Molt lleuger deteriorament. Cap punt de ruptura complerta. 0.0367 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	4.7	
Adhesió de l'acabat humit	2.9	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte. Absorbeix una de les gotes <1 h.	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.85	

## RESINA N° 5b0

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	1-2	
Frec humit 20 cicles	1	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Algun punt de desgast. 0.0059 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	4.6	
Adhesió de l'acabat humit	3.1	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Taca lleugera en la zona de contacte sense inflament. A la zona de contacte Lleugera taca amb una mica d'inflament a la zona de contacte amb una lleugera pèrdua de brillantor	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Lleugera taca en la zona de contacte sense inflament. A la zona de contacte Lleugera taca amb una mica d'inflament a la zona de contacte. Amb lleugera pèrdua de brillantor	
Permeabilitat del vapor d'aigua	2.08	

## RESINA N° 5b1

Frec sec 500 cicles	4-5	4-5
Frec humit 10 cicles	1-2	
Frec humit 20 cicles	1	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Algun punt de desgast total. 0.0134 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	5.3	
Adhesió de l'acabat humit	3.3	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.84	



RESINA N° 5b2

Frec sec 500 cicles	4-5	4-5
Frec humit 10 cicles	1-2	
Frec humit 20 cicles	1	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Cap punt de desgast total. 0.0059 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	5.3	
Adhesió de l'acabat humit	3.2	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Molt petita taca a la zona de contacte. Sense inflament	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Molt petita taca però sense inflament a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.63	

RESINA N° 5b3

Frec sec 500 cicles	4-5	4-5
Frec humit 10 cicles	1-2	
Frec humit 20 cicles	1	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Cap punt de ruptura total. Desgast superficial. 0.0078 g de desgast.	
Adhesió de l'acabat sec	7.1	
Adhesió de l'acabat humit	3.2	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte. Lleugera pèrdua de brillantor	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte. Molt lleugera pèrdua de brillantor	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.40	

## RESINA N° 5b4

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	1	
Frec humit 20 cicles	1	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Cap punt de ruptura. Lleuger desgast general sense treure tot l'acabat. 0.0099 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	5.1	
Adhesió de l'acabat humit	3.3	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Molt petites ruptures en una proveta localitzades a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte. Lleugera pèrdua de brillantor	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte. Lleugera pèrdua de brillantor	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.57	

## RESINA N° 6b0

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	1-2	5
Frec humit 20 cicles	1-2	1
Abrasió Taber cs-10 1kg 100 cicles	Cap punt de desgast total. 0.0020 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	5.8	
Adhesió de l'acabat humit	4.0	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Lleugeres taques i una mica d'inflament a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Lleugeres taques i una mica d'inflament a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	2.10	

RESINA N° 6b1

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	4-5	
Frec humit 20 cicles	3-4	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Cap punt de desgast complert. Desgast lleuger general. 0.0066 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	7.9	
Adhesió de l'acabat humit	7.2	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Petita taca mate a la zona de contacte. Sense inflament	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Petita taca mate però sense inflament a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.84	

RESINA N° 6b2

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	4-5	
Frec humit 20 cicles	4-5	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Cap punt de desgast total. Una mica de desgast en la zona central. 0.0068 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	4.5	
Adhesió de l'acabat humit	3.5	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Microfisures a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.60	

## RESINA N° 6b3

Frec sec 500 cicles	4-5	4-5
Frec humit 10 cicles	2	
Frec humit 20 cicles	1-2	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	1 punt de desgast total. 0.0077 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	6.6	
Adhesió de l'acabat humit	5.4	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte. Molt lleugera pèrdua de brillantor	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte. Molt lleugera pèrdua de brillantor	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.58	

## RESINA N° 6b4

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	2-3	
Frec humit 20 cicles	1	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Algun punt de desgast total. 0.0094 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	6.8	
Adhesió de l'acabat humit	4.9	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.50	

270

RESINA N° 7b0

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	2	
Frec humit 20 cicles	1-2	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Pell vella acabat molt arrancat Pell nova cap ruptura de l'acabat 0.0032 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	6.0	
Adhesió de l'acabat humit	3.7	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.86	

RESINA N° 7b1

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	3-4	
Frec humit 20 cicles	3	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Diferents punts de ruptura total de l'acabat. 0.0034 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	7.1	
Adhesió de l'acabat humit	3.8	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Taca mate lleugera sense inflament a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Taca mate molt lleugera sense inflament a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.91	

## RESINA N° 7b2

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	2	
Frec humit 20 cicles	1	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Petits punts de desgast total 0.0070 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	7.1	
Adhesió de l'acabat humit	2.9	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Micro ruptures en una proveta a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Taca mate molt lleugera però sense inflament a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Taca mate molt lleugera però sense inflament a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.97	

## RESINA N° 7b3

Frec sec 500 cicles	5	5
Frec humit 10 cicles	3-4	
Frec humit 20 cicles	3	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	2 punts de ruptura total de l'acabat. 0.0057 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	9.0	
Adhesió de l'acabat humit	3.9	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Microfisures a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte. Lleugera pèrdua de brillantor	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte. Molt lleugera pèrdua de brillantor	
Permeabilitat del vapor d'aigua	1.73	

RESINA N° 7b4

272

Frec sec 500 cicles	4-5	4-5
Frec humit 10 cicles	4	
Frec humit 20 cicles	3-4	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Algun punt de ruptura total. 0.0069 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	6.7	
Adhesió de l'acabat humit	2.9	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Microfisures a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Sense taques ni inflaments a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Sense taques ni inflaments a la zona de contacte. Lleugera pèrdua de brillantor.	
Permeabilitat del vapor d'aigua	2.04	

**Q.4. Acabats realitzats amb les resines funcionals reactives**

## RESINA N° 3+5

Frec sec 500 cicles	4-5	4-5
Frec humit 10 cicles	4-5	
Frec humit 20 cicles	4-5	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	2 zones petites de ruptura total de l'acabat. 0.0116 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	5.4	
Adhesió de l'acabat humit	3.2	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Totes les gotes absorbides abans 1 h. Taca una mica marcada. Inflament en una proveta en la zona de contacte. Lleugera pèrdua de brillantor	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Taca lleugerament marcada, molt lleuger inflament a la zona de contacte. Lleugera pèrdua de brillantor	
Permeabilitat del vapor d'aigua	2.51	

## RESINA N° 3+4

Frec sec 500 cicles	4-5	4-5
Frec humit 10 cicles	4-5	
Frec humit 20 cicles	4-5	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Cap ruptura de l'acabat. Lleuger desgast general de l'acabat. 0.0117 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	5.0	
Adhesió de l'acabat humit	2.6	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	S'absorbeix en 28'. Totes les gotes absorbides en 1 h. Lleugera taca a la zona de contacte. Lleuger inflament. Pèrdua de brillantor	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Lleugera taca a la zona de contacte molt lleuger inflament	
Permeabilitat del vapor d'aigua	2.68	



274

RESINA N° 3+7

Frec sec 500 cicles	4-5	4-5
Frec humit 10 cicles	4-5	
Frec humit 20 cicles	4	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Desgast important de l'acabat. 0.0165 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	5.0	
Adhesió de l'acabat humit	3.4	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Un punt de ruptura en una proveta a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	1 punt de ruptura en una proveta a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Gotes absorbides abans de 1 h. Taca lleugerament marcada a la zona de contacte. Lleuger inflament. Lleugera pèrdua de brillantor	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Taca lleugerament marcada a la zona de contacte. Sense inflament. Molt lleugera pèrdua de brillantor.	
Permeabilitat del vapor d'aigua	2.63	

RESINA N° 2+7

Frec sec 500 cicles	5	
Frec humit 10 cicles	4-5	
Frec humit 20 cicles	4	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Molts lleugers defectes en la zona exterior. 0.0036 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	4.4	
Adhesió de l'acabat humit	1.8	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius en la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte. 1 gota absorbida a 30'	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Sense taques ni inflament a la zona de contacte.	
Permeabilitat del vapor d'aigua	2.97	

RESINA N° 6+7

Frec sec 500 cicles	4-5	
Frec humit 10 cicles	4	
Frec humit 20 cicles	2-3	
Abrasió Taber CS-10 1kg 100 cicles	Defectes molt lleugers a la zona exterior. 0.0008 g de desgast	
Adhesió de l'acabat sec	5.1	
Adhesió de l'acabat humit	1.9	
Flexió continuada sec 100.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Flexió continuada humit 5.000 cicles	Sense defectes significatius a la zona de flexió	
Resistència a la gota d'aigua 1 h	Lleugera taca però sense inflament a la zona de contacte	
Resistència a la gota d'aigua 24 h	Molt lleugera taca però sense inflament a la zona de contacte	
Permeabilitat del vapor d'aigua	2.65	

## **Annex R. PERMEABILITAT AL VAPOR D'AIGUA**

### **R.1. Permeabilitat al vapor d'aigua. Sèrie A**

							Promig
Resina 1	0,76	0,82	1,85	1,10	0,94		1,09
Resina 2	0,81	0,84	1,67	1,19	0,89		1,08
Resina 3	0,41	0,82	1,82	1,23			1,07
Resina 4	0,73	0,97	1,52	0,73	1,21		1,03
Resina 5	1,02	1,46	2,46	1,02	1,9		1,57
Resina 6	0,63	0,74	1,60	0,63	0,86	1,89	1,06
Resina 7	0,75	0,97	1,86	0,75	1,19	2,25	1,30
Crust	4,00	4,93					4,46

Taula: 60 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat amb les resines de la sèrie A, mg/cm<sup>2</sup>h.

### **R.2. Permeabilitat al vapor d'aigua. Estudi tensioactius**

						Promig
Resina 1A	0,76	0,82	1,85	1,10	0,94	1,09
Resina 1B	1,76	1,68	2,38	2,24	2,47	2,11
Resina 1C	1,76	1,73	1,75			1,75

Taula: 61 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat amb les resines del estudi de tensioactius, mg/cm<sup>2</sup>h.

### **R.3. Permeabilitat al vapor d'aigua. Acabats realitzats amb els diferents tipus de reticulants**

Resina 1

							Promig
1b0	Sense	1,76	1,68	2,38	2,24	2,47	2,11
1b1	Aziridina	2,38	2,78	1,63			2,26
1b2	Epoxi	1,88	1,97	1,33			1,73
1b3	Isocianat	2,11	2,19	1,65			1,98
1b4	Carbodiimida	1,95	2,11	1,59			1,88

Taula: 62 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat amb la resina nº 1. mg/cm<sup>2</sup>h

Resina 2

							Promig
2b0	Sense	2,22	2,15	2,49	2,97	2,49	2,46
2b1	Aziridina	2,61	1,66	2,22			2,16
2b2	Epoxi	2,25	1,72	1,95			1,97
2b3	Isocianat	2,68	1,75	2,20			2,21
2b4	Carbodiimida	3,07	1,73	2,31			2,37

Taula: 63 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat amb la resina nº 2. mg/cm<sup>2</sup>h

## Resina 3

								Promig
3b0	Sense	1,72	1,88	2,69	2,83	2,99		2,42
3b1	Aziridina	1,79	1,70	1,88				1,79
3b2	Epoxi	1,31	1,10	1,25				1,22
3b3	Isocianat	1,73	1,46	2,13				1,77
3b4	Carbodimida	1,82	1,69	2,16				1,89

Taula: 64 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat amb la resina nº 3. mg/cm<sup>2</sup>h

## Resina 4

								Promig
4b0	Sense	1,99	1,86	2,91	2,47	2,44		2,33
4b1	Aziridina	1,82	2,45	2,54				2,27
4b2	Epoxi	1,91	1,65	2,26				1,94
4b3	Isocianat	1,27	1,35	1,71				1,44
4b4	Carbodimida	1,38	1,86	2,32				1,85

Taula: 65 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat amb la resina nº 4. mg/cm<sup>2</sup>h

## Resina 5

								Promig
5b0	Sense	1,86	2,04	2,37	1,89	2,22		2,08
5b1	Aziridina	1,92	1,69	1,91				1,84
5b2	Epoxi	1,75	1,53	1,62				1,63
5b3	Isocianat	1,43	1,25	1,53				1,40
5b4	Carbodimida	1,62	1,48	1,63				1,58

Taula: 66 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat amb la resina nº 5. mg/cm<sup>2</sup>h

## Resina 6

								Promig
6b0	Sense	2,20	2,11	2,17	1,91	2,13		2,10
6b1	Aziridina	2,03	1,75	1,76				1,85
6b2	Epoxi	1,60	1,64	1,54				1,59
6b3	Isocianat	1,71	1,75	1,28				1,58
6b4	Carbodimida	1,54	1,52	1,43				1,50

Taula: 67 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat amb la resina nº 6. mg/cm<sup>2</sup>h

## Resina 7

								Promig
7b0	Sense	1,58	1,65	2,02	2,04	1,82	2,03	1,86
7b1	Aziridina	1,95	1,93	1,85				1,91
7b2	Epoxi	1,89	1,89	2,14				1,97
7b3	Isocianat	1,56	1,66	1,79	1,9			1,73
7b4	Carbodimida	2,07	1,79	2,26	2,05			2,04

Taula: 68 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat amb la resina nº 7. mg/cm<sup>2</sup>h

**R.4. Permeabilitat al vapor d'aigua. Resines funcionals reactives**

278

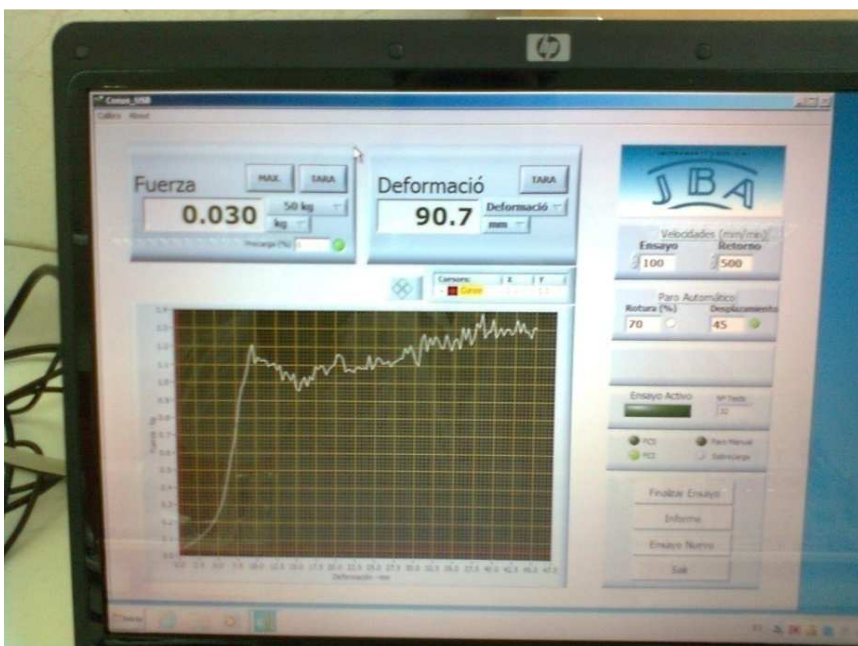
					Promig
3+4	2,78	2,62	2,58	2,76	2,69
3+5	2,75	2,45	2,42	2,43	2,51
3+7	2,74	2,73	2,70	2,37	2,64
2+7	3,23	3,06	2,61		2,97
6+7	2,51	2,75	2,7		2,65

**Taula: 69 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat les diferents combinacions de resines funcionals reactives. mg/cm<sup>2</sup>h**

## Annex S. DETALL DE L'ASSAIG DE L'ADHESIÓ DE L'ACABAT



Imatge: 81 Detall de l'assaig de l'adhesió de l'acabat



Imatge: 82 Detall de la gràfica de força de l'adhesió de l'acabat

### S.1.Gràfiques de l'assaig d'adhesió de l'acabat sèrie A

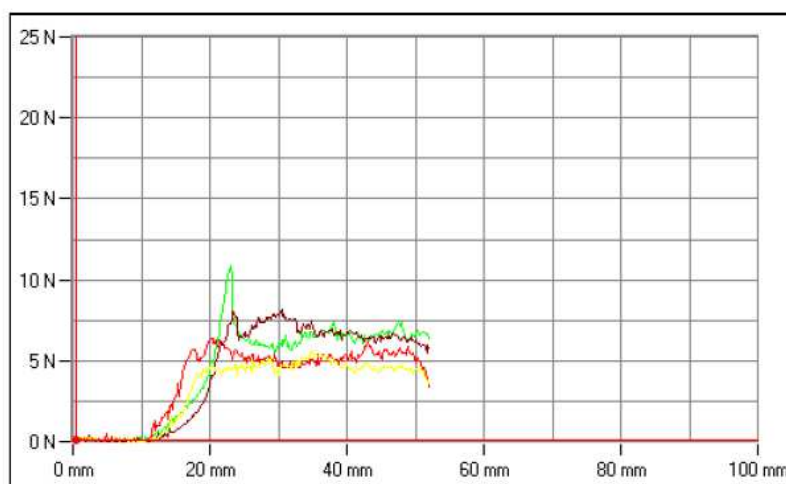
280

**Informe de Ensayo**

**OE:** ADH050214

**Articulo:** resina nº 1  
2 pell

**Nº Pruebas:** 4    **Tipo de Ensayo:** Adhesion UNE    **Fecha:** 5/11/2010



**Cursor:**  
(0.5, 0.10)

<b><u>Nº Prueba</u></b>	<b><u>F.Máx. (N)</u></b>	<b><u>F.Min. (N)</u></b>	<b><u>F.Med. (N)</u></b>
1	10,850	2,250	6,280
2	6,350	3,600	5,254
3	8,150	1,300	6,300
4	5,650	3,100	4,603
<b><u>Media</u></b>	7,750	2,562	5,609
<b><u>Máximo</u></b>	10,850	3,600	6,300
<b><u>Minimo</u></b>	5,650	1,300	4,603

## Informe de Ensayo

**OF:**

ADH050214

**Articulo:**

resina nº 2  
2 pell

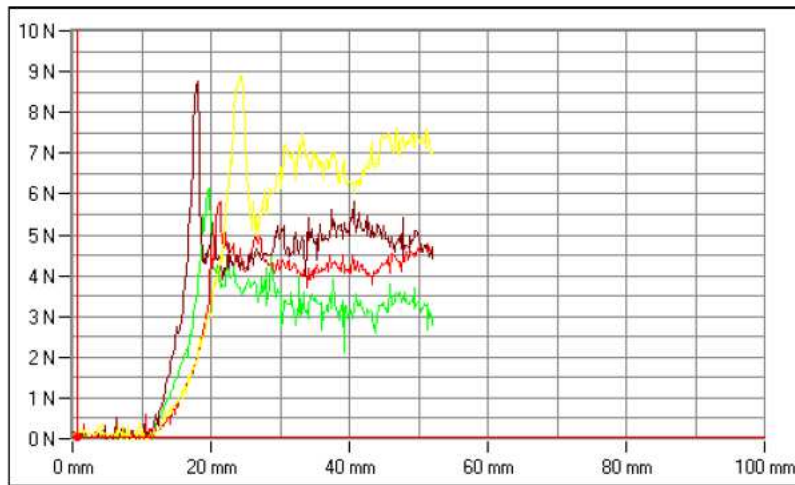
**Nº Pruebas:**

4

**Tipo de Ensayo:**

Adhesion UNE

**Fecha:** 5/11/2010



**Cursor:**  
(0.6, 0.05)

<b><u>Nº Prueba</u></b>	<b><u>F.Máx.</u></b> <b><u>(N)</u></b>	<b><u>F.Min.</u></b> <b><u>(N)</u></b>	<b><u>F.Med.</u></b> <b><u>(N)</u></b>
1	6,150	2,100	3,498
2	5,800	1,550	4,212
3	8,750	3,900	4,904
4	8,900	1,450	6,253
<b><u>Media</u></b>	7,400	2,250	4,717
<b><u>Máximo</u></b>	8,900	3,900	6,253
<b><u>Mínimo</u></b>	5,800	1,450	3,498



## Informe de Ensayo

**OF:**

ADH050214

**Articulo:**

resina nº 3  
2 pell

**Nº Pruebas:**

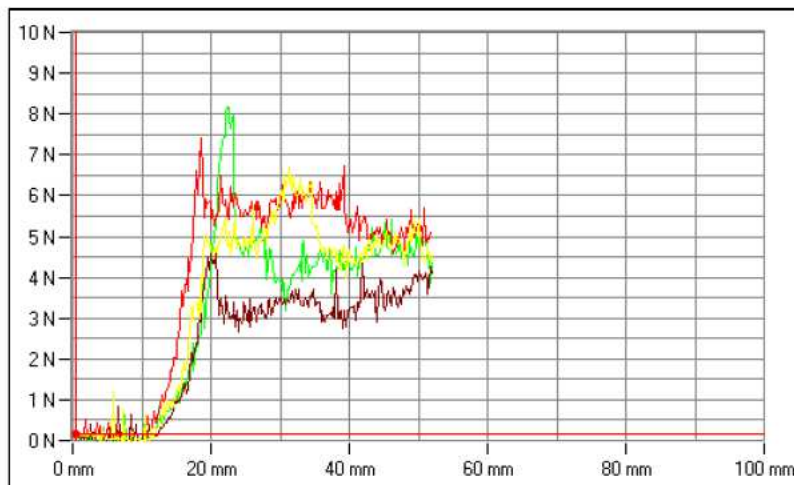
4

**Tipo de Ensayo:**

Adhesion UNE

**Fecha:**

5/11/2010



**Cursor:**

(0.5, 0.15)

<b><u>Nº Prueba</u></b>	<b><u>F.Máx.</u></b> <b><u>(N)</u></b>	<b><u>F.Min.</u></b> <b><u>(N)</u></b>	<b><u>F.Med.</u></b> <b><u>(N)</u></b>
1	8,150	1,700	4,578
2	7,400	4,150	5,559
3	4,600	1,950	3,396
4	6,700	2,600	4,941
<b><u>Media</u></b>	6,712	2,600	4,619
<b><u>Máximo</u></b>	8,150	4,150	5,559
<b><u>Mínimo</u></b>	4,600	1,700	3,396

## Informe de Ensayo

**OF:**

ADH050214

**Artículo:**

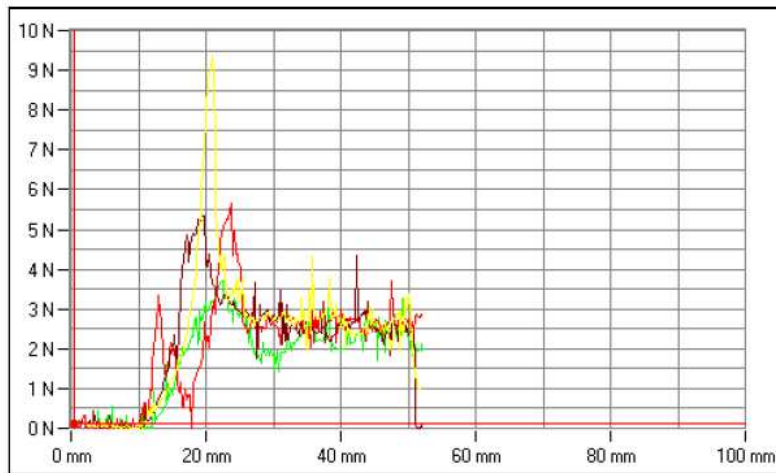
resina nº 4  
2 pell

**Nº Pruebas:**

4

**Tipo de Ensayo:** Adhesion UNE

**Fecha:** 5/11/2010



**Cursor:**  
( 0.5, 0.10)

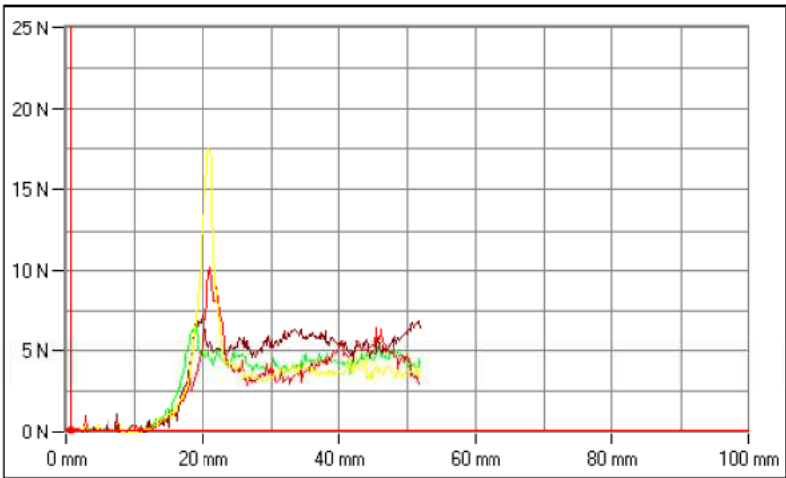
<b><u>Nº Prueba</u></b>	<b><u>F.Máx.</u></b> <b><u>(N)</u></b>	<b><u>F.Min.</u></b> <b><u>(N)</u></b>	<b><u>F.Med.</u></b> <b><u>(N)</u></b>
1	3,700	1,450	2,417
2	5,650	0,000	2,751
3	5,350	0,000	2,849
4	9,350	1,000	3,159
<b><u>Media</u></b>	6,013	0,613	2,794
<b><u>Máximo</u></b>	9,350	1,450	3,159
<b><u>Mínimo</u></b>	3,700	0,000	2,417

### Informe de Ensayo

**OF:** ADH050214

**Artículo:** resina nº 5  
2 pell

**Nº Pruebas:** 4    **Tipo de Ensayo:** Adhesion UNE    **Fecha:** 5/11/2010



**Cursor:**  
(0.6, 0.10)

<b>Nº Prueba</b>	<b>F.Máx. (N)</b>	<b>F.Min. (N)</b>	<b>F.Med. (N)</b>
1	6,600	3,550	4,436
2	10,200	1,900	4,466
3	7,200	2,250	5,453
4	17,500	2,050	4,603
<b>Media</b>	10,375	2,437	4,739
<b>Máximo</b>	17,500	3,550	5,453
<b>Mínimo</b>	6,600	1,900	4,436

## Informe de Ensayo

**OF:**

ADH050214

**Artículo:**

resina nº 6  
2 pell

**Nº Pruebas:**

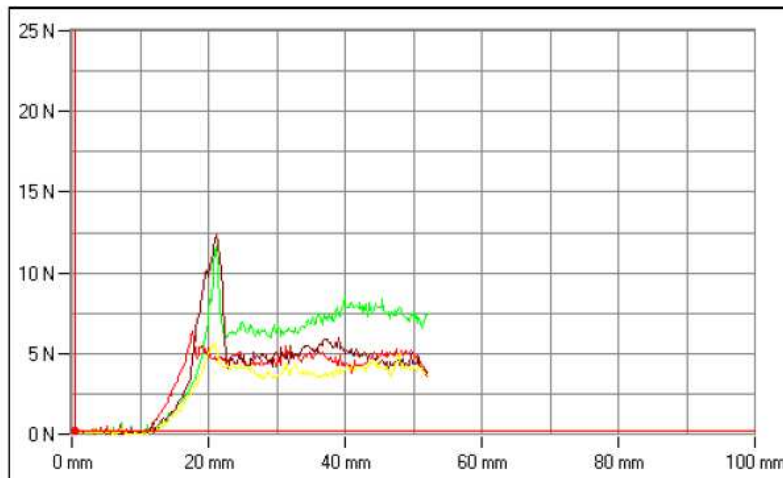
4

**Tipo de Ensayo:**

Adhesion UNE

**Fecha:**

5/11/2010



**Cursor:**  
(0.5, 0.15)

<u>Nº Prueba</u>	<u>F.Máx.</u> <u>(N)</u>	<u>F.Min.</u> <u>(N)</u>	<u>F.Med.</u> <u>(N)</u>
1	11,700	2,700	6,934
2	6,350	3,750	4,743
3	12,350	3,200	5,401
4	5,650	2,250	3,966
<b><u>Media</u></b>	9,013	2,975	5,261
<b><u>Máximo</u></b>	12,350	3,750	6,934
<b><u>Mínimo</u></b>	5,650	2,250	3,966

## Informe de Ensayo

**OF:**

ADH050214

**Artículo:**

resina nº 7  
2 pell

**Nº Pruebas:**

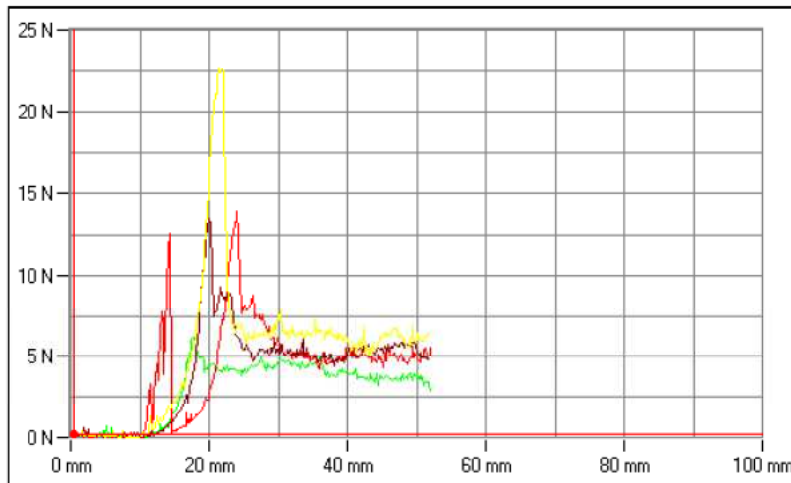
4

**Tipo de Ensayo:**

Adhesion UNE

**Fecha:**

5/11/2010



**Cursor:**  
(0.5, 0.15)

<b><u>Nº Prueba</u></b>	<b><u>F.Máx.</u></b> <b><u>(N)</u></b>	<b><u>F.Min.</u></b> <b><u>(N)</u></b>	<b><u>F.Med.</u></b> <b><u>(N)</u></b>
1	6,200	3,150	4,140
2	13,950	0,900	5,420
3	13,450	2,050	5,816
4	22,700	4,650	7,528
<b><u>Media</u></b>	14,075	2,688	5,726
<b><u>Máximo</u></b>	22,700	4,650	7,528
<b><u>Mínimo</u></b>	6,200	0,900	4,140

**Annex T. TRACCIÓ I ALLARGAMENT A LA RUPTURA EN PELL**

	Promig						
	mm	N	Promig	N/mm	Promig	%	Promig
1	1,53	137,65		90,26		57,6	
1	1,50	173,50		115,67		58,8	
1	1,44	205,00	172,05	142,61	116,18	51,4	55,9
2	1,60	147,45		92,16		60,4	
2	1,55	236,50		152,58		56,6	
2	1,60	161,75	181,90	101,09	115,28	66,2	61,1
3	1,16	213,75		183,87		68,6	
3	1,21	197,00		162,47		78,0	
3	1,10	215,25	208,67	195,68	180,68	93,0	79,9
4	1,30	292,00		224,62		80,2	
4	1,38	252,00		183,27		58,6	
4	1,38	233,50	259,17	169,82	192,57	77,6	72,1
5	1,25	234,75		187,80		68,4	
5	1,24	280,75		226,87		46,4	
5	1,28	246,25	253,92	193,14	202,60	73,8	62,9
6	1,40	204,50		146,07		81,8	
6	1,35	195,75		145,00		63,4	
6	1,35	240,75	213,67	178,33	156,47	67,4	70,9
7	1,28	151,45		118,78		62,2	
7	1,40	241,75		172,68		68,2	
7	1,19	107,35	166,85	90,40	127,29	72,6	67,7
Crust	1,56	156,60		100,22		48,2	
Crust	1,51	135,05		89,29		53,2	
Crust	1,60	186,25	159,30	116,41	101,97	60,4	53,9

Taula: 70 Tracció i allargament a la ruptura de la pell

## **Annex U. INDEX D'IMATGES DE L'ANNEX**

Imatge: 1 Espectre infraroig del monòmer d'acrilat de butil.....	191
Imatge: 2 Espectre infraroig del monòmer de metil metacrilat .....	191
Imatge: 3 Espectre infraroig del monòmer d'acrilnitril amb la seva banda característica a 2231 cm <sup>-1</sup> .....	192
Imatge: 4 Espectre infraroig del monòmer AAEMA, acetoacetoxietil metacrilat amb la seva banda característica a 1725 cm <sup>-1</sup> .....	192
Imatge: 5 Espectre infraroig del monòmer d'àcid metacrílic amb la banda característica del grup àcid a 2932 cm <sup>-1</sup> .....	193
Imatge: 6 Espectre infraroig del monòmer d'acrilamida amb les bandes característiques del grup amida a 3360cm <sup>-1</sup> i el doblet a 1676, 1615 cm <sup>-1</sup> .....	193
Imatge: 7 Espectre infraroig del monòmer de MADAME, Metacrilat de Dimetil Amino Etil amb la seva banda a 2821 cm <sup>-1</sup> .....	194
Imatge: 8 espectre infraroig del monòmer de glicidil metacrilat amb la seva banda característica a 3060 cm <sup>-1</sup> . .....	194
Imatge: 9 Espectre infraroig de la resina n° 1 amb les seves bandes característiques .....	195
Imatge: 10 Espectre infraroig de la resina n°1 .....	195
Imatge: 11 Espectre infraroig de la resina n°2 amb la presència de la banda característica d'acrilnitril a 2239 cm <sup>-1</sup> . .....	196
Imatge: 12 Espectre infraroig de la resina n° 2.....	196
Imatge: 13 Espectre infraroig de la resina n°3 amb la banda característica de grup àcid a 3306cm <sup>-1</sup> .....	197
Imatge: 14 Espectre infraroig de la resina n° 3 amb la banda característica del grup àcid en forma de banda molt ample a 3252 cm <sup>-1</sup> .....	197
Imatge: 15 Espectre infraroig de la resina n°4.....	198
Imatge: 16 Espectre infraroig de la resina n°4 amb els doblets dels grups carbonils a 1740 i 1714 cm <sup>-1</sup> . .....	198
Imatge: 17 Espectre infraroig de la resina n° 5 amb la seva banda característica a 1684 cm <sup>-1</sup> .....	199
Imatge: 18 Espectre infraroig de la resina n° 5 amb la seva banda característica poc definida aproximadament a 1684 cm <sup>-1</sup> . .....	199
Imatge: 19 Espectre infraroig de la resina n° 6 no s'han pogut observar les bandes característiques del grup amina.....	200
Imatge: 20 Espectre infraroig de la resina n° 6 no s'han pogut observar les bandes característiques del grup amina .....	200
Imatge: 21 Espectre infraroig de la resina n° 7. No s'han pogut observar les bandes característiques del grup epoxi.....	201
Imatge: 22 Espectre infraroig de la resina n° 7. No s'han pogut observar les bandes característiques del grup epoxi.....	201
Imatge: 23 Espectre infraroig del lauril sulfat sòdic que s'ha utilitzat en la síntesi de les resines acríliques. ....	202
Imatge: 24 Espectre infraroig de la resina 1 <sup>a</sup> que conté un 4% de lauril sulfat sòdic.....	202
Imatge: 25 Espectre infraroig de la resina 1b que conté un 2% de lauril sulfat sòdic. ....	203
Imatge: 26 Espectre infraroig de la resina 1c que conté un 1% de lauril sulfat sòdic. ....	203
Imatge: 27 Superposició de les tres resines amb les diferents concentracions de lauril sulfat sòdic. ....	204
Imatge: 28 Espectre infraroig del film de la resina reactiva resultant de la combinació dels grups funcionals d'àcid carboxílic i grup carbonil. ....	205
Imatge: 29 Espectre infraroig del film de la resina reactiva resultant de la combinació dels grups funcionals d'àcid carboxílic i grup amida. ....	205
Imatge: 30 Espectre infraroig del film de la resina reactiva resultant de la combinació dels grups funcionals d'àcid carboxílic i grup epoxi. ....	206
Imatge: 31 Espectre infraroig del film de la resina reactiva resultant de la combinació dels grups funcionals del grup nitril i grup epoxi. ....	206
Imatge: 32 Espectre infraroig del film de la resina reactiva resultant de la combinació dels grups funcionals d'amina i grup epoxi. ....	207
Imatge: 33 Detall de l'assaig de tracció d'un film en la part inicial de l'assaig i just abans de la ruptura total... ..	208
Imatge: 34 Detall del gràfic de tracció a la ruptura d'un film. ....	208
Imatge: 35 Valors de tracció de la resina n° 1 segons els diferents grups de reticulants.....	211
Imatge: 36 Valors d'allargament de la resina n° 1 segons els diferents grups de reticulants .....	212
Imatge: 37 Valors de mòdul d'elasticitat de la resina n° 1 segons els diferents grups de reticulants.....	212

Imatge: 38	Valors de tracció de la resina nº 2 segons els diferents grups de reticulants .....	213
Imatge: 39	Valors d'allargament de la resina nº 2 segons els diferents grups de reticulants .....	214
Imatge: 40	Valors de mòdul d'elasticitat de la resina nº 2 segons els diferents grups de reticulants .....	214
Imatge: 41	Valors de tracció de la resina nº 3 segons els diferents grups de reticulants .....	215
Imatge: 42	Valors d'allargament de la resina nº 3 segons els diferents grups de reticulants .....	216
Imatge: 43	Valors de mòdul d'elasticitat de la resina nº 3 segons els diferents grups de reticulants .....	216
Imatge: 44	Valors de tracció de la resina nº 4 segons els diferents grups de reticulants .....	217
Imatge: 45	Valors d'allargament de la resina nº 4 segons els diferents grups de reticulants .....	218
Imatge: 46	Valors de mòdul d'elasticitat de la resina nº 4 segons els diferents grups de reticulants .....	218
Imatge: 47	Valors de tracció de la resina nº 5 segons els diferents grups de reticulants .....	219
Imatge: 48	Valors d'allargament de la resina nº 5 segons els diferents grups de reticulants .....	220
Imatge: 49	Valors de mòdul d'elasticitat de la resina nº 5 segons els diferents grups de reticulants .....	220
Imatge: 50	Valors de tracció de la resina nº 6 segons els diferents grups de reticulants .....	221
Imatge: 51	Valors d'allargament de la resina nº 6 segons els diferents grups de reticulants .....	222
Imatge: 52	Valors de mòdul d'elasticitat de la resina nº 6 segons els diferents grups de reticulants .....	222
Imatge: 53	Valors de tracció de la resina nº 7 segons els diferents grups de reticulants .....	223
Imatge: 54	Valors d'allargament de la resina nº 7 segons els diferents grups de reticulants .....	224
Imatge: 55	Valors de mòdul d'elasticitat de la resina nº 7 segons els diferents grups de reticulants .....	224
Imatge: 56	Valors de tracció de les resines reactives .....	225
Imatge: 57	Valors d'allargament a la ruptura de les resines reactives.....	226
Imatge: 58	Valors de mòdul d'elasticitat de les resines reactives .....	226
Imatge: 59	Detall del duròmetre utilitzat en l'assaig de duresa Shore dels films.....	227
Imatge: 60	Detall de la duresa Shore de cada resina respecte als diferents reticulants emprats.....	229
Imatge: 61	Duresa Shore després de 15 dies .....	229
Imatge: 62	Detall de diferents films després d'assaig d'absorció d'aigua.....	232
Imatge: 63	Absorció d'aigua a 1 h i 24 h de la resina nº 1 amb els diferents reticulants .....	233
Imatge: 64	Absorció d'aigua a 1 h i 24 h de la resina nº 2 amb els diferents reticulants .....	233
Imatge: 65	Absorció d'aigua a 1 h i 24 h de la resina nº 3 amb els diferents reticulants .....	234
Imatge: 66	Absorció d'aigua a 1 h i 24 h de la resina nº 4 amb els diferents reticulants .....	234
Imatge: 67	Absorció d'aigua a 1 h i 24 h de la resina nº 5 amb els diferents reticulants .....	235
Imatge: 68	Absorció d'aigua a 1 h i 24 h de la resina nº 6 amb els diferents reticulants .....	235
Imatge: 69	Absorció d'aigua a 1 h i 24 h de la resina nº 7 amb els diferents reticulants .....	236
Imatge: 70	Comparativa d'absorció d'aigua a 1 h de les diferents resines i els diferents reticulants .....	236
Imatge: 71	Comparativa d'absorció d'aigua a 24 h de les diferents resines i els diferents reticulants .....	237
Imatge: 72	Detall de la mesura del color abans i després de l'engrogiment.....	241
Imatge: 73	espectre de color d'una resina acrílica .....	242
Imatge: 74	DL, Da i Db de la pell acabada amb la resina nº1 degudes al reticulant .....	247
Imatge: 75	DL, Da i Db de la pell acabada amb la resina nº2 degudes al reticulant .....	247
Imatge: 76	DL, Da i Db de la pell acabada amb la resina nº3 degudes al reticulant .....	248
Imatge: 77	DL, Da i Db de la pell acabada amb la resina nº4 degudes al reticulant .....	248
Imatge: 78	DL, Da i Db de la pell acabada amb la resina nº5 degudes al reticulant .....	249
Imatge: 79	DL, Da i Db de la pell acabada amb la resina nº6 degudes al reticulant .....	249
Imatge: 80	DL, Da i Db de la pell acabada amb la resina nº7 degudes al reticulant .....	250
Imatge: 81	Detall de l'assaig de l'adhesió de l'acabat.....	279
Imatge: 82	Detall de la gràfica de força de l'adhesió de l'acabat .....	279



## **Annex V. INDEX DE TAULES DE L'ANNEX**

Taula: 1 Procés de síntesi de la resina 1a.....	167
Taula: 2 Procés de síntesi de la resina 1b .....	168
Taula: 3 Procés de síntesi de la resina 1c.....	169
Taula: 4 Procés de síntesi de la resina 2a.....	170
Taula: 5 Procés de síntesi de la resina 2b .....	171
Taula: 6 Procés de síntesi de la resina 3a.....	172
Taula: 7 Procés de síntesi de la resina 3b .....	173
Taula: 8 Procés de síntesi de la resina 4a.....	174
Taula: 9 Procés de síntesi de la resina 4b .....	175
Taula: 10 Procés de síntesi de la resina 5a.....	176
Taula: 11 Procés de síntesi de la resina 5b .....	177
Taula: 12 Procés de síntesi de la resina 6a.....	178
Taula: 13 Procés de síntesi de la resina 6b .....	179
Taula: 14 Procés de síntesi de la resina 7a.....	180
Taula: 15 Procés de síntesi de la resina 7b .....	181
Taula: 16 Especificacions per empenya de calçat .....	182
Taula: 17 Especificacions per cuir per folre .....	182
Taula: 18 Especificacions per cuir per tapisseria domèstica .....	183
Taula: 19 Especificacions per cuir per marroquineria .....	183
Taula: 20 Especificacions per cuir de confecció .....	183
Taula: 21 Especificacions per cuir d'automoció segons TL-52064:2009 .....	184
Taula: 22 Valors de Tg dels diferents grups funcionals .....	185
Taula: 23 Càlcul de la Tg teòrica de la resina nº 1a.....	185
Taula: 24 Càlcul de la Tg teòrica de la resina nº 2a.....	185
Taula: 25 Càlcul de la Tg teòrica de la resina nº 3a.....	185
Taula: 26 Càlcul de la Tg teòrica de la resina nº 4a.....	185
Taula: 27 Càlcul de la Tg teòrica de la resina nº 5a.....	186
Taula: 28 Càlcul de la Tg teòrica de la resina nº 6a.....	186
Taula: 29 Càlcul de la Tg teòrica de la resina nº 7a.....	186
Taula: 30 Comparativa de la Tg teòrica de les dues sèries de resines sintetitzades .....	186
Taula: 31 Calor de polimerització dels diferents monòmers utilitzats .....	187
Taula: 32 Resistències mecàniques de les resines de la sèrie A .....	209
Taula: 33 Resistència mecànica de la resina 1c.....	209
Taula: 34 Resistències mecàniques dels films de les resines de la sèrie B.....	210
Taula: 35 Resistències mecàniques dels films en l'estudi de reticulants. Resina nº 1.....	211
Taula: 36 Resistències mecàniques dels films en l'estudi de reticulants. Resina 2.....	213
Taula: 37 Resistències mecàniques dels films en l'estudi de reticulants. Resina 3.....	215
Taula: 38 Resistències mecàniques dels films en l'estudi de reticulants. Resina 4.....	217
Taula: 39 Resistències mecàniques dels films en l'estudi de reticulants. Resina 5.....	219
Taula: 40 Resistències mecàniques dels films en l'estudi de reticulants. Resina nº 6.....	221
Taula: 41 Resistències mecàniques dels films en l'estudi de reticulants. Resina nº 7.....	223
Taula: 42 Resistències mecàniques dels films en l'estudi de resines reactives funcionals. ....	225
Taula: 43 Valors obtinguts de la duresa Shore en la sèrie A .....	227
Taula: 44 Valors de duresa Shore de les resines de la sèrie B.....	228
Taula: 45 Valors de duresa Shore de la resina 1C .....	229
Taula: 46 Valors de la duresa Shore al llarg del temps en l'estudi de resines funcionals reactives .....	230
Taula: 47 % d'absorció d'aigua després de 1 h de les resines de la sèrie A.....	231
Taula: 48 % d'absorció d'aigua després de 24 h de les resines de la sèrie A.....	231
Taula: 49 % d'absorció d'aigua després de 1 h de les resines de la sèrie B .....	231
Taula: 50 % d'absorció d'aigua després de 24 h de les resines de la sèrie B.....	231
Taula: 51 % d'absorció d'aigua després de 1 h de la sèrie C .....	232
Taula: 52 % d'absorció d'aigua després de 24 h de la sèrie C .....	232
Taula: 53 Valors obtinguts d'absorció d'aigua del film a 1 h i 24 h de les resines funcionals reactives. ....	237
Taula: 54 Coordenades L, a, b abans i després d'engroguir de l'estudi de composició de monòmer funcionals. ....	238

Taula: 55 Dl, Da i Db abans i després de 100 °C 24h.....	239
Taula: 56 Dl, Da i Db abans i després de 100 °C 24h en l'estudi de concentració de tensioactiu.....	240
Taula: 57 Dl, Da i Db abans i després de 100 °C 24h de l'estudi de les resines funcionals reactives.....	240
Taula: 58 Coordinades L, a, b del acabat de la pell realitzat amb les resines reticulades. ....	246
Taula: 59 Coordinades L, a, b del acabat de la pell realitzat amb les resines funcionals reactives.....	246
Taula: 60 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat amb les resines de la sèrie A, mg/cm <sup>2</sup> h.....	276
Taula: 61 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat amb les resines del estudi de tensioactius, mg/cm <sup>2</sup> h. .....	276
Taula: 62 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat amb la resina n° 1. mg/cm <sup>2</sup> h.....	276
Taula: 63 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat amb la resina n° 2. mg/cm <sup>2</sup> h.....	276
Taula: 64 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat amb la resina n° 3. mg/cm <sup>2</sup> h.....	277
Taula: 65 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat amb la resina n° 4. mg/cm <sup>2</sup> h.....	277
Taula: 66 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat amb la resina n° 5. mg/cm <sup>2</sup> h.....	277
Taula: 67 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat amb la resina n° 6. mg/cm <sup>2</sup> h.....	277
Taula: 68 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat amb la resina n° 7. mg/cm <sup>2</sup> h.....	277
Taula: 69 Permeabilitat al vapor d'aigua de l'acabat realitzat les diferents combinacions de resines funcionals reactives. mg/cm <sup>2</sup> h.....	278
Taula: 70 Tracció i allargament a la ruptura de la pell .....	287

## 24. BIBLIOGRAFIA

[1]M. Salkind, Associate Editor, in collaboration with E. H. Riddle., Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa., and R. W. Keefer, Rohm & Haas Co., Bristol, Pa. *Acrylates and Methacrylates, Raw Materials, Intermediates, and Plant Integration. Industrial an engineering chemistry. Vol., 51, NO. 10 October 1959 pag 1232.*

[2]X. Liu, H. Chen, C. Ji, M. Meng Yu and Y. Xuan.. *Suspended Emulsion Copolymerization of Acrylonitrile with Methyl Acrylate: Effects of Reaction Parameters on the Polymerization. School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, China. Journal of Macromolecular Science R\_, Part A: Pure and Applied Chemistry (2009) 46, pag 656–662.*

[3]M. Jain, R.A. Vora, U.S. Satpathy. *Kinetics of emulsion copolymerization of methylmethacrylate and ethylacrylate: effect of type and concentration of initiator in unseeded polymerization system. European Polymer Journal 39 (2003) 2069–2076.*

[4]N. Kohut-Svelko, R. Pirri, J. M. Asua, J.R. Leiza. *Redox Initiator Systems for Emulsion Polymerization of Acrylates. Institute for Polymer Materials (POLYMAT), Departamento de Química Aplicada, The University of the Basque Country, Joxe Mari Korta Zentroa, Tolosa etorbidea 72, 20018 Donostia-San Sebastián, Spain. Arkema, Centre de Recherches de Lacq 24 64170, France Wiley Periodicals, Inc. J Polym Sci Part A: Polym Chem (2009) 47: 2917–2927.*

[5]Z. Liu, B. W. Brooks. *A Study of Inverse Dispersion Polymerization of Acrylic Acid Using Water-Soluble Redox Initiators. Department of Chemical Engineering, Loughborough University, Loughborough, Leicestershire, LE11 3TU, United Kingdom. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 66, 2191–2197 (1997) 1997 John Wiley & Sons, Inc. CCC 0021-8995/97/112191-07.*

[6]C.S. Chern. *Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. Department of Chemical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, 43 Keelung Road, Section 4, Taipei 106, Taiwan, ROC Prog. Polym. Sci. 31 (2006) 443–486.*

[7]D. Silvestri, M. Gagliardi. C. Cristallini, N. Barbani. P. Giusti. *Different composition poly(methyl methacrylate-cobutyl methacrylate) copolymers through seeded semi-batch emulsion polymerization. Received: 21 January 2009 / Revised: 22 April 2009 / Accepted: 27 April 2009 / Published online: 5 May 2009. \_ Springer-Verlag 2009. Polym. Bull. (2009) 63:423–439. DOI 10.1007/s00289-009-0095-2.*

[8].E.P. Pedraza and M.D. Soucek. *Effect of functional monomer on the stability and film properties of thermosetting core-shell latexes Department of Polymer Engineering, The University of Akron, 250 S. Forge St., Akron, OH 44325-0301, USA. Polymer Volume 46, Issue 24, 21 November 2005, Pages 11174-11185.*

- [9]R. Santillan Pérez. *Efecto de los grupos carboxilicos en el hinchamiento de latex polimericos multicapa*. Instituto Politecnico Nacional. Enero 2009.
- [10] M. Corea, R. López-Castaares, P., Brunner, F. Vázquez, and M. Olivares, 'Synthesis of Ethyl Acrylate-Methyl Acrylate Copolymers via Emulsion Polymerization', *International Journal of Polymeric Materials*, (2005) 54: 5, 347 — 357. To link to this Article: DOI: 10.1080/00914030390249637.  
URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00914030390249637>
- [11]A. Reza Mahdavian, M. Abdollahi. *The comparison between initial charge, shot and modified shot processes and their effects on macrostructure of particles in emulsion copolymerization of styrene-butadiene-acrylic acid*. *Reactive & Functional Polymers* 66 (2006) 247–254.
- [12]J. Hu, J. Ma, W. Deng. *Synthesis of alkali-soluble copolymer (butyl acrylate/acrylic acid) and its application in leather finishing agent* College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi 710021, People's Republic of China. *European polymer journal* 44 (2008) 2695-2701.
- [13] J. Riasol i J.M. Pont. *El acabado del cuero con polímeros carbonil funcionales*. *AQUEIC* nº 33 julio/agosto/septiembre 2006 pag 100-107.
- [14]O. A. Mohamed, A. B. Moustafa, M. A. Mehawed, N. H. El-Sayed. *Styrene and Butyl Methacrylate Copolymers and Their Application in Leather Finishing*. Published online 30 October 2008 in Wiley InterScience. ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)). Pag 1488-1495
- [15] JF Levy. *An update on crosslinking of leather finishes with polycarbodiimides*. *Stahl (USA), Inc.* 13 Corwin Street, Peabody, Massachusetts 01961-3039.
- [16] Youngjae Yoo, Geung-Hye Hong, Soon-Ryoung Hur, Yong Seok Kim, Sung-Goo Lee, Hyung-Joong Kim, Jae Heung Lee. *Preparation of Acrylic Copolymers and Crosslinking Agents and Properties as a Film*. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 112, 1587–1594 (2009) © 2009 Wiley Periodicals, Inc.
- [17] A. Bacardit, L. Ollé, M. Cobos and E. Borràs. *Epoxy resin cross-linked binders in aqueous finishing*. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 22 feb 210, Vol 94, núm 1, pag 1-8.
- [18] L. Ollé, A. Bacardit, J. M. Morera, E. Bartolí, D. Fernández. *Study of cross-linked polymers for aqueous finishing binders cross-linked with polyaziridine. Part II: Behaviour of acrylic binders*. *Journal- Society of Leather Technologists and Chemists* 92(3):96-102 · May 2008.
- [19]A. Bacardit, L. Ollé, M.D. Borràs, M. Cobos, A. Jericó and O. Solé. *Aqueous Finishing with Polycarbodiimide Cross-Linked Binders*. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 17 Juny 2010, vol. 94, núm. 3, p. 117-123.

- [20] A. Bacardit, L. Ollé, M. Cobos And E. Borràs. Epoxy resin cross-linked binders in aqueous finishing. *Journal- Society of Leather Technologists and Chemists* 94(3):117-123 · May 2010.
- [21] Andrew LaChapell. Effect of crosslinking chemistry on peel properties in acrylic emulsion psas. *Development Chemist, Momentive Specialty Chemicals, Roebuck, SC 1-11* March 18, 2014.
- [22] Fei.Xie, Zong-hui and De-qing Wei. Curing kinetics and properties of acrylic resin cured with aziridine crosslinker. *Chinese Journal of Polymer Science* Vol. 20, N°1, (2002), 65-70.
- [23] L.C.J. Hesselmans, A.J. Derksen, J.A.M. van den Goorbergh  
Stahl International B.V., Sluisweg 10, P.O. Box 110, 5140 AC Waalwijk, The Netherlands  
Polycarbodiimide crosslinkers *Progress in Organic Coatings* 55 (2006) 142–148.
- [24] Aroha Frías Alvarez. Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell. *Tesi doctoral. Enginyeria de Projectes i Sistemes. UPC. Data Juny 2014.*
- [25] D. Mestach *Reactive surfactants for commercial polymer Dispersions. Progr Colloid Polym Sci* (2004) 124: 37–41. DOI 10.1007/b12134. Springer-Verlag 2004.
- [26] P. Spyros Columbus. *Aqueous acrylate contact adhesive dispersions. Assignee Borden Inc. Ohio. US 4057527 NOV 8 1977.*
- [27] C. Choi, Bensalem. P. M. Lesko, K. Sue Rice. *Method for coating leather. Assignee Röhm and Haas Company. US 5723182 MAR 3 1998.*
- [28] P. M. Lesko, R. V. Slone. *Leather coating binder and coated leather having good embossability and wet-flex endurance. Assignee Röhm and Haas company. US 2001/0038085 A1 NOV 8, 2001.*
- [29] J.C. Chiang, S.J. Chiou, F. J. Schindler. *Leather coating composition. Assignee Ronald D. Bakule. Röhm and Haas Company. US 2002/0012750 A1. JAN 31, 2001.*
- [30] R. Craig Even, R. Victor Slone. *Coating method. Assignee Dr. R. D. Bakule. US-2002/0160118 A1 OCT 31, 2002.*
- [31] J.C. Chiang, S.J. Chiou, F. J. Schindler. *Leather coating composition. Assignee Röhm and Haas Company US 6471885B2 OCT 29, 2002.*
- [32] T. Rische, T. Hassel, J. Meixner, D.I. Schütze. *Water vapor-permeable coating composite. Assignee Bayer Aktiengesellschaft. US 7037590B2 MAY 2, 2006.*
- [33] Bhattacharjee, Debkumar, Grzesiak, Adam L., Hageman, Bradley K., Hoefler, Joseph M.. *Aqueous leather coating composition and method for coating leather. Assignee Rohm and Haas Company. Philadelphia. EP 2 727 949 A1.*

- [34] [http://es.wikipedia.org/wiki/Tacticidad#Pol.C3.ADmeros\\_sindiot.C3.A1cticos](http://es.wikipedia.org/wiki/Tacticidad#Pol.C3.ADmeros_sindiot.C3.A1cticos)
- [35] F. W. Harris. *Introduction to polymer chemistry*. Vol 58 N°11, nov. 1981 pag 838-841.
- [36] J. J. Delgado Tajadura, *influencia de la estructura química en la polimerización radical de monómeros acrílicos y metacrílicos derivados del 2-aminoetanol. Propiedades de los polimeros. Tesis doctoral. Universidad de Burgos. Area química orgánica, departamento de química. Facultad de ciencias. Burgos 2002 pag 103.*
- [37] M. Salkind, E.H. Riddle, Röhm and Haas,. *Acrylates and methacrylates. Industrial and engineering chemistry vol 51 n° 10 october 1959 pag 1232.*
- [38] M. Salkind, E.H. Riddle, Röhm and Haas,. *Acrylates and methacrylates. Industrial and engineering chemistry vol 51 n° 10 october 1959 pag 1232.-1233.*
- [39] <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/87/Vinyl.png>
- [40] R. Santillán Pérez. *Efecto de los grupos carboxilicos en el hinchamiento de latex polimericos multicapa pag 40. 2009. Instituto Politecnico Ncional. Méjico.*
- [41] R. Santillán Pérez. *Efecto de los grupos carboxilicos en el hinchamiento de latex polimericos multicapa pag 41. 2009. instituto politecnico nacional. Méjico.*
- [42] D. Mestach *Reactive surfactants for commercial polymer Dispersions. Progr Colloid Polym Sci (2004) 124: 37–41. DOI 10.1007/b12134. Springer-Verlag 2004. pag 39.*
- [43] R. Santillán Pérez. *Efecto de los grupos carboxilicos en el hinchamiento de latex polimericos multicapa pag 41. 2009. instituto politecnico nacional. Méjico.*
- [44] L.M. Labastida. *Seminario de resinas acrilicas. AGICSA. Pag 13.*
- [45] R. Santillán Pérez. *Efecto de los grupos carboxilicos en el hinchamiento de latex polimericos multicapa pag 21. 2009. instituto politecnico nacional. Méjico.*
- [46] R. Santillán Pérez. *Efecto de los grupos carboxilicos en el hinchamiento de latex polimericos multicapa pag 21. 2009. instituto politecnico nacional. Méjico.*
- [47] R. Santillán Pérez. *Efecto de los grupos carboxilicos en el hinchamiento de latex polimericos multicapa pag 21. 2009. instituto politecnico nacional. Méjico.*
- [48] R. B, Seymour et C. E. Carraher. *Introduccion a la química de los polimeros. Ed reverté . cap 9 polimerizacion en cadena de radicales libres pag 328.*
- [49] R. B, Seymour et C. E. Carraher. *Introduccion a la química de los polimeros. Ed reverté . cap 9 polimerizacion en cadena de radicales libres pag 328.*



[50] R. B. Seymour et C. E. Carraher. *Introduccion a la química de los polimeros. Ed reverté . cap 9 polimerizacion en cadena de radicales libres* pag 330.

[51] L.M Labastida. *Seminario de resinas acrilicas. AGICSA. Pag 16.*

[52] R. B. Seymour et C. E. Carraher. *Introduccion a la química de los polimeros. Ed reverté . cap 9 polimerizacion en cadena de radicales libres* pag 331.

[53] R.B, Seymour et C. E. Carraher. *Introduccion a la química de los polimeros. Ed reverté . cap 9 polimerizacion en cadena de radicales libres* pag 334.

[54] R. B. Seymour et C. E. Carraher. *Introduccion a la química de los polimeros. Ed reverté . cap 9 polimerizacion en cadena de radicales libres* pag 333.

[55] M. Jain, R.A. Vora, U.S. Satpathy, *Kinetics of emulsion copolymerization of methylmethacrylate and ethylacrylate: effect of type and concentration of initiator in unseeded polymerization system. European Polymer Journal 39 (2003) 2069–2076.*

[56] J. Hu, J. Ma, W. Deng. *Synthesis of alkali-soluble copolymer (butyl acrylate/acrylic acid) and its application in leather finishing agent. European Polymer Journal 44 (2008) 2695–2701.*

[57] G. Baiges Oliván, *Sintesis de una resina acrilica para tintas. tutor: Santana Pérez, Orlando Universitat Politècnica de Catalunya Pag. 13, 30.*

[58] G. Baiges Oliván, *Sintesis de una resina acrilica para tintas. tutor: Santana Pérez, Orlando Universitat Politècnica de Catalunya Pag. 30.*

[59] D. Braun, Dietrich, H. Cheldron, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit. *Methods and Techniques for Synthesis, Characterization, Processing, and Modification of Polymers. Polymer Synthesis: Theory and Practice. 2005. Springer Berlin Heidelberg.*

[60] D. Braun, Dietrich, H. Cheldron, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit. *Methods and Techniques for Synthesis, Characterization, Processing, and Modification of Polymers. Polymer Synthesis: Theory and Practice. 2005. Springer Berlin Heidelberg PAG 52-59.*

[61] L.M Labastida. *Seminario de resinas acrilicas. AGICSA. Pag 45-48.*

[62] L.M Labastida. *Seminario de resinas acrilicas. AGICSA. Pag 30.*

[63] L.M Labastida. *Seminario de resinas acrilicas. AGICSA. Pag 50-56.*

[64] A.Bacardit, Ll Ollé. *El acabado del cuero. Capitulo 4. ligantes* pag 38.

[65] A.Bacardit, Ll Ollé. *El acabado del cuero. Capitulo 4. ligantes* pag 38.

[66] D. Braun, Dietrich, H. Cheldron, M. Rehahn, H. Ritter, B. Methods and Techniques for Synthesis, Characterization, Processing, and Modification of Polymers. *Polymer Synthesis: Theory and Practice*. 2005. Springer Berlin Heidelberg PAG 119.

[67] R. Mitchell Blankenship, G. William Dombrowski, R. Craig Even. Aqueous polymerization process for preparing an aqueous polymer dispersion. Assignee: Rohm and Haas. Us 2005/0014883 A1. Jan 20, 2005 pag 2.

[68] M. Soo Yang, S. Woo Ko, and H. Jin Choi. Effect of Glass Transition Temperature of Pressure Sensitive Adhesives on Light Leakage in LCD panel. Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon, 402-751 Korea. *Journal of Macromolecular Science R\_, Part A: Pure and Applied Chemistry* (2009) 46, 1142–1150 Copyright C\_ Taylor & Francis Group, LLC ISSN: 1060-1325 print / 1520-5738 online DOI: 10.1080/10601320903245359.

[69] D. Braun, et al. *Methods and Techniques for Synthesis, Characterization, Processing, and Modification of Polymers. Polymer Synthesis: Theory and Practice* 2005. Springer Berlin Heidelberg. SN 978-3-540-26890-1. URL [http://dx.doi.org/10.1007/3-540-26890-1\\_2](http://dx.doi.org/10.1007/3-540-26890-1_2) pag 120.

[70] Polymer products from Aldrich.

[71] J. J. Delgado Tajadura, influencia de la estructura química en la polimerización radical de monómeros acrílicos y metacrílicos derivados del 2-aminoetanol. *Propiedades de los polímeros. Tesis doctoral. Universidad de Burgos. Area química orgánica, departamento de química. Facultad de ciencias. Burgos 2002 pag 114.*

[72] J. J. Delgado Tajadura, influencia de la estructura química en la polimerización radical de monómeros acrílicos y metacrílicos derivados del 2-aminoetanol. *Propiedades de los polímeros. Tesis doctoral. Universidad de Burgos. Area química orgánica, departamento de química. Facultad de ciencias. Burgos 2002 pag 110.*

[73] J. J. Delgado Tajadura, influencia de la estructura química en la polimerización radical de monómeros acrílicos y metacrílicos derivados del 2-aminoetanol. *Propiedades de los polímeros. Tesis doctoral. Universidad de Burgos. Area química orgánica, departamento de química. Facultad de ciencias. Burgos 2002 pag 110.*  
<http://www.ecem.com/sales/data/LMA.HTM>

[74] A.R. Katritzky, S. Sild, V. Lobanov, and M. Karelson. Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR) Correlation of Glass Transition Temperatures of High Molecular Weight Polymers. Center for Heterocyclic Compounds, University of Florida, Gainesville, Florida 32611-7200, and Institute of Chemical Physics, University of Tartu, 2 Jakobi Street, EE2400 Tartu, Estonia. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1998, 38, 300-304.

[75] A.R. Katritzky, S. Sild, V. Lobanov, and M. Karelson. Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR) Correlation of Glass Transition Temperatures of High Molecular Weight Polymers. Center for Heterocyclic Compounds, University of Florida, Gainesville,



Florida 32611-7200, and Institute of Chemical Physics, University of Tartu, 2 Jakobi Street, EE2400 Tartu, Estonia. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1998, 38, 300-304.

[76] A. Bacardit, Ll Ollé. *El acabado del cuero. Capitulo 4. ligantes* pag 54.

[77] A. Bacardit, Ll Ollé. *El acabado del cuero. Capitulo 4. ligantes* pag 38.

[78] (TL-52064-2009) *Leather. Material Requirements volkswagen AG.*

[79] P. M. Lesko, F. J. Schindler. *Leather coating binder and coated leather having good embossability and wet-flex endurance. Assignee Rohm and Hass. US 2001/0038085-A1. Nov 8 2001.)* PAG 1 y sig.

[80] A. R. Katritzky, S. Sild, V. Lobanov, and Mati Karelson. *Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR) Correlation of Glass Transition Temperatures of High Molecular Weight Polymers. Center for Heterocyclic Compounds, University of Florida, Gainesville, Florida 32611-7200, and Institute of Chemical Physics, University of Tartu, 2 Jakobi Street, EE2400 Tartu, Estonia. J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1998, 38, 300-304.

[81] D. Mestach *Reactive surfactants for commercial polymer Dispersions. Progr Colloid Polym Sci (2004) 124: 37–41. DOI 10.1007/b12134. Springer-Verlag 200. pag 37.*

[82] L.M Labastida. *Seminario de resinas acrilicas. AGICSA. Pag 30.*

[83] L.M Labastida. *Seminario de resinas acrilicas. AGICSA. Pag 32.*

[84] D. Mestach *Reactive surfactants for commercial polymer Dispersions. Progr Colloid Polym Sci (2004) 124: 37–41. DOI 10.1007/b12134. Springer-Verlag 2004. pag 37.*

[85] D. Braun et al. *Methods and Techniques for Synthesis, Characterization, Processing, and Modification of Polymers. Polymer Synthesis: Theory and Practice 2005. Springer Berlin Heidelberg. SN 978-3-540-26890-1 pag 52-59*

URL [http://dx.doi.org/10.1007/3-540-26890-1\\_2](http://dx.doi.org/10.1007/3-540-26890-1_2) pag 120.

[86] M. del Rosario Ruiz Guerrero. *Caracterización fisicoquímica de látex funcionalizados con ácidos carboxílicos. Tesis. Uuniversidad autonoma metropolitana unidad Iztapalapa. División de ciencias Básicas e ingeniería. pag 14.*

[87] N. Kohut-Svelko, R. Pirri, J. M. Asua, J.R. Leiza, *Redox Initiator Systems for Emulsion Polymerization of Acrylates. Joxe Mari Korta Zentroa, Tolosa etorbidea 72, 20018 Donostia-San Sebastian, Spain. Journal of polymner science, part A polymer chemistry. Pag 2917.*

[88] L.M Labastida. *Seminario de resinas acrilicas. AGICSA. Pag 39.*

[89] N. Kohut-Svelko, R. Pirri, J.M. Asua, J.R. Leiza, *Redox Initiator Systems for Emulsion Polymerization of Acrylates. Joxe Mari Korta Zentroa, Tolosa etorbidea 72, 20018 Donostia-San Sebastian, Spain. Journal of polymner science, part A polymer chemistry.. Pag 2918.*

- [90] R. B. Seymour et C. E. Carraher. *Introduccion a la quimica de los polimeros. Ed reverté . cap 9 polimerizacion en cadena de radicales libres* pag 338.
- [91] L.M Labastida. *Seminario de resinas acrilicas. AGICSA. Pag 22.*
- [92] N. Kohut-Svelko, R. Pirri, J.M. Asua, J.R. Leiza, *Redox Initiator Systems for Emulsion Polymerization of Acrylates. Joxe Mari Korta Zentroa, Tolosa etorbidea 72, 20018 Donostia-San Sebastian, Spain. Journal of polymner science, part A polymer chemistry.. Pag 2918.*
- [93] S. S. Rogers and L. Mandelkern. *Glass formation in polymers. I. The glass transitions of the poly-(n-alkil methacrylates).. National Bureau of Standards, Polymer Structure Section, Washington, D. C. Received April 5, 1957. vol 61 pag 986.*
- [94] V.D. Gerber, Eliseeva, V.I. *The effects of the nature of the functional groups on the properties of an acrylic polymer. Institute of physical Chemistry USSR, 20 july 1972, Pag 2269-2276.*
- [95] [http://www.arkema.com/sites/group/en/products/detailed\\_sheets/acrylics/norsocryl/our\\_products/speciality\\_monomers/amino\\_monomers/adame\\_madame.page](http://www.arkema.com/sites/group/en/products/detailed_sheets/acrylics/norsocryl/our_products/speciality_monomers/amino_monomers/adame_madame.page)
- [96] [http://www.polysciences.com/Catalog/Department/Product/98/categoryId\\_\\_285/productId\\_\\_446/](http://www.polysciences.com/Catalog/Department/Product/98/categoryId__285/productId__446/)
- [97] L.M Labastida. *Seminario de resinas acrilicas. AGICSA.38-39.*
- [98] E.P. Pedraza and M.D. Soucek *Effect of functional monomer on the stability and film properties of thermosetting core-shell latexes. Department of Polymer Engineering, The University of Akron, 250 S. Forge St., Akron, OH 44325-0301, USA. Polymer Volume 46, Issue 24, 21 November 2005, Pages 11174-1118.*
- [99] <http://www.iso.org/iso/home.htm>.
- [100] O. A. Mohamed, A. B. Moustafa, M. A. Mehawed, I N. H. El-Sayed. *Styrene and Butyl Methacrylate Copolymers and Their Application in Leather Finishing. Published online 30 October 2008 in Wiley InterScience. Pag 1494. (www.interscience.wiley.com). Pag 1488-1495.*
- [101] O. A. Mohamed, A. B. Moustafa, M. A. Mehawed, I N. H. El-Sayed. *Styrene and Butyl Methacrylate Copolymers and Their Application in Leather Finishing. Published online 30 October 2008 in Wiley InterScience. Pag 1494. (www.interscience.wiley.com). Pag 1488-1495.*
- [102] L.M Labastida. *Seminario de resinas acrilicas. AGICSA. pag 32.*
- [103] *Semicontinuous emulsion copolymerization of methyl methacrylate and n-butyl acrylate: 1. Effect of mixed emulsifiers in seeded polymerization. Elias Unzueta and Jacqueline Forcada. Grupo de Ingeniería Química, Departamento de Química Aplicada, Facultad de Química, Universidad del País Vasco, Apdo 1072, 20080 Donostia-San Sebastian, Spain*

*Polymer Vol. 36 No. 22, pp. 4301-4308, 1995.*

[104] *J.Y. Charmeau, E. Kientz, Y. Hall. Adhesion of latex films; influence of surfactants Institut Charles Sadron (CNRS and University Louis Pasteur), 4 rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France. Progress in Organic Coatings 27 (1996) 87-93.*

[105] *Jing Hu, Jianzhong Ma, Weijun Deng. Synthesis of alkali-soluble copolymer (butyl acrylate/acrylic acid) and its application in leather finishing agent. College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi 710021, People's Republic of China. European Polymer Journal 44 (2008) 2695–2701.*

[106] *L.M Labastida. Seminario de resinas acrilicas. AGICSA. pag 37-38.*

[107] *R. Seda Tiğli, Vural Eyren. Synthesis and characterization of pure poly(acrylate) latexes. Hacettepe University, Chemical Engineering Department, 06532 Ankara, Turkey. Progress in Organic Coatings 52 (2005) pag 144–150.*

[108] *V.D. Gerber, Eliseeva, V.I. The effects of the nature of the functional groups on the properties of an acrylic polymer. Institute of physical Chemistry USSR, 20 July 1972, Pag 2269-2276.*

[109] *A.Bacardit, Ll Ollé. El acabado del cuero. Capítulo 5 Reticulantes. pag 77.*

[110] *Andrew LaChapell. Effect of crosslinking chemistry on peel properties in acrylic emulsion psas. Development Chemist, Momentive Specialty Chemicals, Roebuck, SC pag 1, 8 March 18, 2014.*

[111] *L.M Labastida. Seminario de resinas acrilicas. AGICSA. pag 57.*

[112] *A.Bacardit, Ll Ollé. El acabado del cuero. Capítulo 5. Reticulantes. pag 79.*

[113] *L.C.J. Hesselmans, A.J. Derksen, J.A.M. van den Goorbergh Stahl International B.V., Sluisweg 10, P.O. Box 110, 5140 AC Waalwijk, The Netherlands Polycarbodiimide crosslinkers Progress in Organic Coatings 55 (2006) 142–148. Pag 144.*

[114] *A.Bacardit, Ll Ollé. El acabado del cuero. Capítulo 5. Pag 87.*

[115] *A.Bacardit, Ll Ollé. El acabado del cuero. Capítulo 5. Pag 102.*

[116] *European Coatings Journal. 05/2003. Vicentz.*

[117] *Dr. André Derksen Polycarbodiimides as Crosslinkers for Coatings. Picassian polymers. 29-01-2013. [www.picassian.com](http://www.picassian.com) .*

[118] *Guillaume Tillet. Utilisation de la reaction de cycloaddition de huisgen afin d'ameliorer les proprietes des polymeres fluores. Dec. 2010. Cap. 1, pag 39.*

- [119] José M<sup>a</sup> Morancho Llena. *Estudio del curado de materiales compuestos por un sistema epoxi y partículas elastoméricas. Escola tècnica superior d'enginyers industrials de barcelona. Universitat politècnica de catalunya. Para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas. Barcelona, noviembre de 1996. Cap. 2. Pag 21.*
- [120] José M<sup>a</sup> Morancho Llena. *Estudio del curado de materiales compuestos por un sistema epoxi y partículas elastoméricas. Escola tècnica superior d'enginyers industrials de barcelona. Universitat politècnica de catalunya. Para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas. Barcelona, noviembre de 1996. Cap. 2. Pag 22.*
- [121] *Paint and surface coatings. Theory and Practice. Second edition. Editors: R. Lambourne and T. A. Strivens. William Andrew publishing. Second edition 1999. ISBN 1-884207-73-1. pag 68.*
- [122] Ollé, Ll., Cobos, M, Solé, O., Bacardit, A.; *Aqueous finishing with polyisocyanate cross-linked binders. JSLTC 93, 6, 222-228.*
- [123] Ollé, Ll., Cobos, M, Solé, O., Bacardit, A.; *Aqueous finishing with polyisocyanate cross-linked binders. JSLTC 93, 6, 222-228.*
- [124] Dr. André Derksen *Polycarbodiimides as Crosslinkers for Coatings. Picassian polymers. 29-01-2013. [www.picassian.com](http://www.picassian.com).*
- [125] *European Coatings Journal. 05/2003. Vicentz.*
- [126] L.C.J. Hesselmans, A.J. Derksen, J.A.M. van den Goorbergh *Stahl International B.V., Sluisweg 10, P.O. Box 110, 5140 AC Waalwijk, The Netherlands Polycarbodiimide crosslinkers Progress in Organic Coatings 55 (2006) 142–148.*
- [127] Kun Huang, Zengshe Liu, Jinwen Zhang, Shouhai Li, Mei Li, Jianling Xia, Yonghong Zhou. *A self-crosslinking thermosetting monomer with both epoxy and anhydride groups derived from tung oil fatty acids: Synthesis and properties. European Polymer Journal 70 (2015) 45–54.*
- [128] A. Bacardit, L. Ollé, M. Cobos and E. Borràs. *Epoxy resin cross-linked binders in aqueous finishing. University of Catalonia (UPC), Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists", 22 Febrer 2010, vol. 94, núm. 1, p. 1-8.*
- [129] Kun Huang, Zengshe Liu, Jinwen Zhang, Shouhai Li, Mei Li, Jianling Xia, Yonghong Zhou. *A self-crosslinking thermosetting monomer with both epoxy and anhydride groups derived from tung oil fatty acids: Synthesis and properties. European Polymer Journal 70 (2015) 45–54.*
- [130] Umesh D. Harkal, Andrew J. Muehlberg, Dean C. Webster. *UV curable glycidyl carbamate based resins. Department of Coatings and Polymeric Materials, North Dakota State University, Fargo, ND, USA Progress in Organic Coatings 73 (2012) 19– 25.*

[131] A. Bacardit, L. Ollé, M. Cobos and E. Borràs. Epoxy resin cross-linked binders in aqueous finishing. University of Catalonia (UPC), *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*", 22 Febrer 2010, vol. 94, núm. 1, p. 1-8.

[132] A. Bacardit, L. Ollé, M. Cobos And E. Borràs. Epoxy resin cross-linked binders in aqueous finishing. *Journal- Society of Leather Technologists and Chemists* 94(3):117-123 · May 2010.

[133] Kun Huang, Zengshe Liu, Jinwen Zhang, Shouhai Li, Mei Li, Jianling Xia, Yonghong Zhou. A self-crosslinking thermosetting monomer with both epoxy and anhydride groups derived from tung oil fatty acids: Synthesis and properties. *European Polymer Journal* 70 (2015) 45–54.

[134] Umesh D. Harkal, Andrew J. Muehlberg, Dean C. Webster. UV curable glycidyl carbamate based resins. Department of Coatings and Polymeric Materials, North Dakota State University, Fargo, ND, USA *Progress in Organic Coatings* 73 (2012) 19– 25.

[135] Kun Huang, Zengshe Liu, Jinwen Zhang, Shouhai Li, Mei Li, Jianling Xia, Yonghong Zhou. A self-crosslinking thermosetting monomer with both epoxy and anhydride groups derived from tung oil fatty acids: Synthesis and properties. *European Polymer Journal* 70 (2015) 45–54.

[136] J.D. Nordstrom and J.E. Hinsch. Acrylic copolymers for radiation-cured coatings. *Ing. Chem prod. Res. Develop*, vol. 9. N° 2 , 1970 pg 156.

[137] Yudong Zhang. Preparation of Copolymers of Acrylic Acid and Acrylamide for Copper (II) Capture from Aqueous Solutions. A thesis presented to the University of Waterloo in fulfillment of the thesis requirement for the degree of Master of Applied Science in Chemical Engineering, Waterloo, Ontario, Canada, 2009 ©Yudong Zhang 2009 pag 12.

[138] [http://en.wikipedia.org/wiki/Shore\\_durometer](http://en.wikipedia.org/wiki/Shore_durometer).

[139] D. Mestach *Reactive surfactants for commercial polymer Dispersions. Progr Colloid Polym Sci* (2004) 124: 37–41. DOI 10.1007/b12134. Springer-Verlag 2004. pag 37.

[140] TL 52064:2009 Leder anforderungen. Volkswagen .

[141] Dr. J. M<sup>a</sup>. Adzed *et al. Tecnología del cuero. Volumen 4. capítulo 4. J. Font. Análisis y ensayo del cuero y sus materias primas* pàg. 336-370

[142] TL-52064:2009. Leather. Material Requeriments. Volkswagen.

[143] ISO/CD 16131. Leather -- Upholstery leather characteristics -- Selection of leather for furniture. ISO/TC 120/SC2 Leather-upholstery leather characteristics- Guide for the selection of leather for furniture. February 2006

[144] <http://www.chemexper.com/>

[145] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos. Ed. Alambra 1989 pág. I-5, I-195. ISBN 84-205-1181-1