

2019/21



## Resultados del proyecto PUCO2

Nº Expte: IMIDEC/2019/5

Programa: Proyectos de I+D en Cooperación con Empresas (2019)

Paquetes de Trabajo 2, 3, 4 y 5.

### Breve descripción.

Informe de resultados de PUCO2.

### Realizado por:

AIDIMME  
AIMPLAS  
INESCOOP

### PROYECTO COFINANCIADO POR:



GENERALITAT  
VALENCIANA

**iVACE**  
INSTITUTO VALENCIANO DE  
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL



Una manera de hacer Europa

## Resumen

**PUCO<sub>2</sub>** es un proyecto en colaboración con los centros tecnológicos AIMPLAS, INESCOP y AIDIMME, así como una serie de empresas tractoras en la Comunitat Valenciana que mantienen un interés creciente sobre sus emisiones de CO<sub>2</sub> y el aprovechamiento del mismo. En este sentido, el proyecto tiene como principal objetivo la conversión del CO<sub>2</sub> capturado procedente de las emisiones industriales en productos químicos de alto valor añadido. Concretamente, PUCO<sub>2</sub> se centra en los **poliuretanos**, incluyendo los más innovadores grados libres de isocianato, dado el interés común tanto de los centros tecnológicos como de las empresas involucradas.

## Abstract

PUCO<sub>2</sub> is a project in collaboration with the technological centers AIMPLAS, INESCOP, and AIDIMME, as well as a series of driving companies in the Valencian Community that maintain a growing interest in the CO<sub>2</sub> emissions and use. In this way, project's main objective is the conversion of the captured CO<sub>2</sub> from industrial emissions into chemical products with high added value. Specifically, PUCO<sub>2</sub> focuses on polyurethanes, including the most innovative isocyanate-free grades, given the common interest of both the technology centers and the companies involved.

## Contenido

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>DESCRIPCIÓN DEL ENTREGABLE .....</b>  | <b>4</b>  |
| <b>TRABAJO REALIZADO .....</b>   | <b>4</b>  |
| <b>1. Resultados alcanzados según KPIs .....</b>   | <b>4</b>  |
| <b>2. Resultados alcanzados y conclusiones según los resultados obtenidos. ....</b>                              | <b>5</b>  |
| <b>3. Caracterizaciones realizadas con los adhesivos formulados para el sector del calzado.....</b>              | <b>8</b>  |
| <b>4. Caracterizaciones realizadas con los adhesivos formulados para el sector madera y mueble.<br/>11</b>       |           |
| <b>5. Caracterizaciones realizadas con los recubrimientos formulados para el sector madera y<br/>mueble.....</b> | <b>16</b> |

## DESCRIPCIÓN DEL ENTREGABLE

El objetivo del presente documento es mostrar un resumen de rápida visualización de los resultados obtenidos en el proyecto PUCO2.

## TRABAJO REALIZADO

### 1. Resultados alcanzados según KPIs

En la memoria de presentación u anexo técnico se definieron una serie de KPIs (“Key Performance Indicators”) que señalan resultados-objetivo de tipo cuantitativo que se buscaba alcanzar durante el desarrollo del proyecto. La Tabla 1 muestra el análisis de dichos resultados cuantitativos.

Tabla 1. Resultados cuantitativos del proyecto PUCO2.

| Tecnologías de PUCO <sub>2</sub>                            | Propiedades cuantificables   | Valores  | Resultados obtenidos   |
|---|--|--|--|
| Captura de CO <sub>2</sub> .                                | Coste de la captura de CO <sub>2</sub> .   | <50 €/ton CO <sub>2</sub> .  | 50-75 €/ton CO <sub>2</sub>  |
| Prototipo de conversión de CO <sub>2</sub> .                | Participación de CO <sub>2</sub> en poliuretano final  | > 50wt% de CO <sub>2</sub> en formulación final.   | 40% de CO <sub>2</sub>   |
|   | Rendimiento  | 0.3 t NIPUs o PUR/t CO <sub>2</sub>  | 1 t NIPUs / t CO <sub>2</sub>  |
|   | Coste objetivo de PUR/HNIPUs (largo plazo).  | < 3,500 €/t  | 2-2.4 €/t.   |
| Proceso de síntesis de HNIPUs a partir de CO <sub>2</sub> . | Rendimiento reacción/ Temperatura & Presión de carbonatos cíclicos / Huella de carbono del CO <sub>2</sub> | >75% / 150°C and 10 bar / 50% reducción.   | >90% / 130°C y 20 bar / >25% huella de carbono   |
| HNIPUS y PUR para pinturas, adhesivos y barnices.           | Propiedades mecánicas y térmicas.  | >20% Resistencia química.<br>>250°C Resistencia térmica.<br>>30% Módulo mecánico.<br>>20% propiedades adhesivas. | PURcurable con humedad>TPU<br>>300°C Resistencia térmica<br>40% Propiedades adhesivas<br>Propiedades mecánicas<br>recubrimiento:<br>Dureza < 66 %<br>Abrasión > 360%<br>Rayado = recubrimiento comercial |

## Resultados del proyecto PUCO2

Como se puede observar no todos los objetivos cuantificables han sido alcanzados, sino que algunos de ellos deberían mejorarse en posteriores mejoras o desarrollos precisos.

## 2. Resultados alcanzados y conclusiones según los resultados obtenidos.

La Tabla 2 muestra un resumen de los resultados alcanzados según los paquetes de trabajo definidos en el anexo técnico del proyecto. En resumen, podría comentarse que de los productos obtenidos a partir de la conversión de CO<sub>2</sub> el más maduro tecnológicamente sería la obtención de poliles a partir de CO<sub>2</sub>. Como resultado se han producido poliuretanos mediante ruta sintética convencional, para adhesivos de excelentes propiedades totalmente adecuados para su explotación comercial. Sin embargo, el reto de los HNIPUs está todavía lejos de la comercialización, dado los problemas, no tanto de propiedades sino de coste, en dos sentidos:

- Coste económico y medioambiental de la producción de los reactivos necesarios (epóxidos), pese al uso de un 30-40% de CO<sub>2</sub>.
- Necesidad de curado térmico que incrementa el coste de la aplicación. Es necesario un curado a temperatura ambiental.

Tabla 2. Resultados esperados del proyecto PUCO2 según paquetes de trabajo.

| <b>Resultados esperados.</b>  | <b>Resultados alcanzados</b>  | <b>Paquete de trabajo relacionado</b> |
|---|---|---------------------------------------|
| <i>Resultados que se esperaba alcanzar según se expuso en la memoria de solicitud presentada incluyendo los hitos fijados en cada paquete de trabajo. Si se trata de un proyecto plurianual se indicarán únicamente los resultados esperados en la presente anualidad</i> | <i>Resultados finalmente alcanzados durante la presente anualidad incluyendo los hitos alcanzados en cada paquete de trabajo</i>  |                                       |
| Proyecto finalizado   | El proyecto ha sido finalizado con todas las actividades terminadas en el tiempo previsto tras las modificaciones y desviaciones planteadas.  | PT1                                   |
| Asesoramiento sobre los sistemas de captura y conversión de CO <sub>2</sub> para las empresas asociadas.  | Diferentes reuniones con las empresas asociadas permitieron, primero, el acopio de datos de emisiones y problemas, y, segundo, la difusión de recomendaciones de futuro (ver entregable 2). En él se realizaron simulaciones con un proceso comercial de aminas, llegándose a la conclusión que bajas concentraciones de CO <sub>2</sub> en las emisiones lo hacían inviable energéticamente. | PT2                                   |

## Resultados del proyecto PUCO2

| <b>Resultados esperados.</b><br><br><i>Resultados que se esperaba alcanzar según se expuso en la memoria de solicitud presentada incluyendo los hitos fijados en cada paquete de trabajo. Si se trata de un proyecto plurianual se indicarán únicamente los resultados esperados en la presente anualidad</i> | <b>Resultados alcanzados</b><br><br><i>Resultados finalmente alcanzados durante la presente anualidad incluyendo los hitos alcanzados en cada paquete de trabajo</i>  | <b>Paquete de trabajo relacionado</b> |
|---|---|---------------------------------------|
| Análisis positivo de LCA y S-LCA.   | Los resultados no fueron positivos en impactos medioambientales. Sin embargo, el LCC (costes de producción) necesario para los cálculos de S-LCA han sido positivos (ver entregable 3).   | PT2                                   |
| Producción HNIPUs optimizado a partir de conversión de CO <sub>2</sub> en la escala de 1000g  | Se han optimizado diferentes tipos de carbonato cíclico (de uno, dos y tres ciclos), seleccionándose uno de ellos para posterior escalado (ver entregable 4). EL TMPTC se ha mostrado como el más interesante en este punto de la investigación, aunque otros carbonatos como el glicerol carbonato sean de mayor interés futuro. | PT3                                   |
| Montaje de prototipo de producción de HNIPUs a partir de CO <sub>2</sub>  | Se ha desarrollado un procedimiento de escalado de la producción de los carbonatos cíclicos y posterior HNIPUs en reactor presurizado de 10 litros. La información gráfica pertinente está en el entregable 4. El proceso ha mostrado la importancia de la homogeneidad del calentamiento y la agitación para los escalados.      | PT3                                   |
| Poliuretanos a partir de polioles (CO <sub>2</sub> ) con propiedades optimizadas.   | Se han desarrollado y caracterizado adhesivos, recubrimientos y elastómeros de poliuretano a partir de polioles procedentes del CO <sub>2</sub> . La información detallada se encuentra en el Entregable 5  | PT4, PT5                              |
| Formulación y optimización de recubrimientos a partir de poliuretanos procedentes de CO <sub>2</sub>  | Se realizaron diferentes mezclas y curados, para posteriormente desarrollar y optimizar formulaciones de recubrimientos adecuados al sector del mueble y la madera, a partir de los poliuretanos procedentes de CO <sub>2</sub> obtenidos en el proyecto.   | PT5                                   |
| Formulación y optimización de adhesivos a partir de poliuretanos procedentes de CO <sub>2</sub>   | Los adhesivos de poliuretano obtenidos a partir de polioles procedentes del CO <sub>2</sub> se han caracterizado con diferentes técnicas experimentales y estudio de propiedades adhesivas para ver su viabilidad en el sector calzado y mueble. La información detallada se encuentra en el Entregable 5 y 6.                    | PT4                                   |

## Resultados del proyecto PUCO2

| <b>Resultados esperados.</b><br><br><i>Resultados que se esperaba alcanzar según se expuso en la memoria de solicitud presentada incluyendo los hitos fijados en cada paquete de trabajo. Si se trata de un proyecto plurianual se indicarán únicamente los resultados esperados en la presente anualidad</i> | <b>Resultados alcanzados</b><br><br><i>Resultados finalmente alcanzados durante la presente anualidad incluyendo los hitos alcanzados en cada paquete de trabajo</i>   | <b>Paquete de trabajo relacionado</b> |
|---|--|---------------------------------------|
| Comparativa de propiedades en formulaciones de adhesivos y pinturas.  | Mediante los correspondientes estudios y caracterizaciones se compararon las propiedades de los recubrimientos y adhesivos formulados a partir de PURs y PHUs, así como con adhesivos y barnices convencionales del mercado.   | PT4                                   |
| Validación de los recubrimientos y adhesivos formulados a sustratos del calzado, madera y mueble  | <p>Se seleccionaron y aplicaron los recubrimientos y adhesivos formulados que dieron los mejores resultados, a diferentes sustratos del sector de la madera, el mueble y el calzado.</p> <p><b><u>POLIOLES DE CO<sub>2</sub></u>:</b> Como conclusión, la sustitución parcial de los polioles procedentes del petróleo por polioles basados en CO<sub>2</sub> sería viable para la obtención de una nueva generación de adhesivos de poliuretanos verdes con prestaciones semejantes a los adhesivos convencionales.</p> <p>El poliuretano obtenido a partir de polioles procedentes del CO<sub>2</sub> se utilizó como recubrimiento en materiales típicos de la industria del calzado como es el serraje. Los resultados obtenidos tras la caracterización del poliuretano basado en CO<sub>2</sub> como recubrimiento son satisfactorios y se comporta como un recubrimiento plástico (ver apartado 3).</p> <p>Los adhesivos estudiados para maderas mostraron buenos resultados, siendo de utilidad para el montaje de mobiliario con una muy buena resistencia estructural (ver apartado 4).</p> <p><b><u>BARNICES A PARTIR DE HNIPUs:</u></b> aunque se obtuvieron buenas propiedades mecánicas al formular la resina base de PHU, se necesitan más estudios para poder compararse con un recubrimiento comercial, principalmente porque es imprescindible que pueda curar a temperatura ambiente, sin aplicar</p> | PT4, PT5                              |

### Resultados del proyecto PUCO2

| <b>Resultados esperados.</b><br><br><i>Resultados que se esperaba alcanzar según se expuso en la memoria de solicitud presentada incluyendo los hitos fijados en cada paquete de trabajo. Si se trata de un proyecto plurianual se indicarán únicamente los resultados esperados en la presente anualidad</i> | <b>Resultados alcanzados</b><br><br><i>Resultados finalmente alcanzados durante la presente anualidad incluyendo los hitos alcanzados en cada paquete de trabajo</i>                  | <b>Paquete de trabajo relacionado</b> |
|---|---|---------------------------------------|
|   | temperatura, después de la aplicación en el sustrato. (ver apartado 5)  |                                       |
| Difusión de resultados.   | Los centros tecnológicos han realizado diferentes acciones de difusión durante el desarrollo del proyecto, en el Entregable 8 se encuentran detalladas todas las acciones realizadas. | PT6                                   |
| Transferencia de resultados.  | Se realizó la transferencia del proyecto a las empresas de la Comunidad Valenciana.   | PT7                                   |

### 3. Caracterizaciones realizadas con los adhesivos formulados para el sector del calzado.

#### Caracterización de los adhesivos

A los adhesivos se les realizó análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido. Los termogramas de DSC correspondiente al segundo barrido muestran la temperatura de transición vítrea del poliuretano a baja temperatura. Los adhesivos basados en CO<sub>2</sub> muestran propiedades térmicas similares al adhesivo convencional de referencia. Las temperaturas de transición vítrea disminuyen con la incorporación de los polioles basados en CO<sub>2</sub>.

*Resultados del proyecto PUCO2*

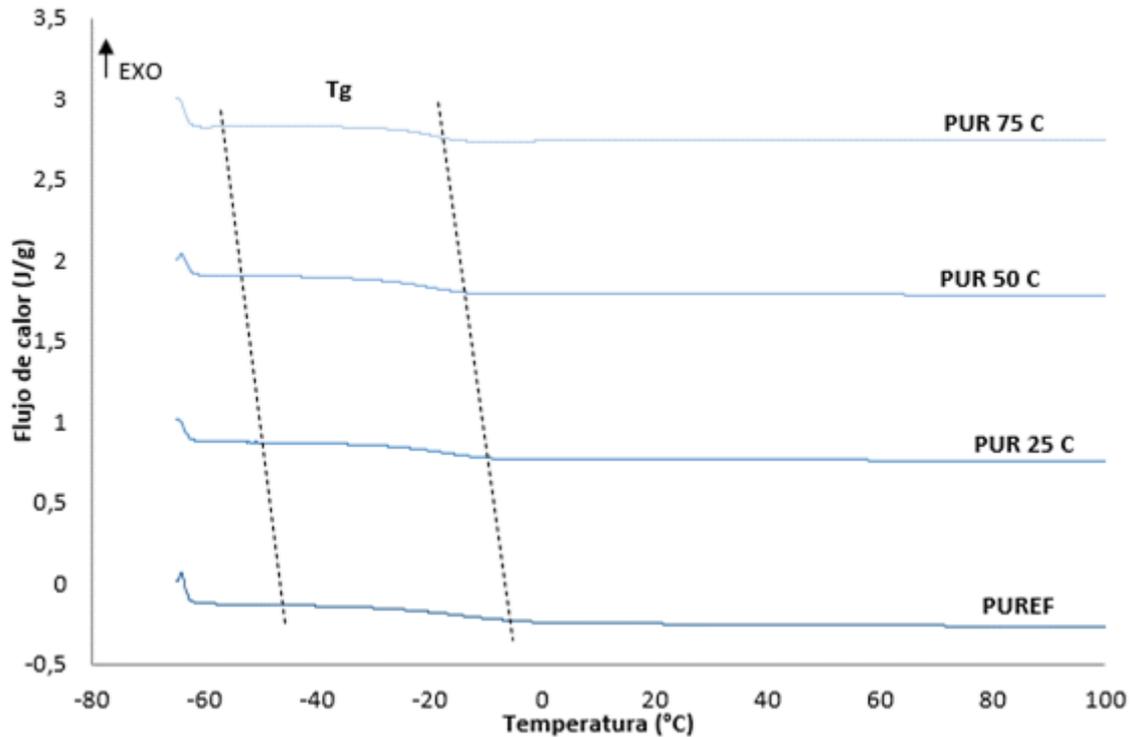


Figura 1. Termogramas de DSC de los adhesivos HMPUR C1. 2º Barrido

Determinación de las propiedades adhesivas. Ensayos de pelado en T.

La evaluación de las propiedades adhesivas de los adhesivos HMPUR se llevó a cabo mediante Ensayos de Pelado en T en una máquina de ensayos universal modelo INSTRON 1011, según norma UNE-EN 1392:2007. La conformidad de los adhesivos en el sector calzado se evalúa a partir de materiales representativos de la industria del calzado. En concreto, se han utilizado serraje y caucho SBR como material de empeine y de piso, respectivamente.

Los adhesivos hotmelt se aplicaron mediante una pistola manual específica de hotmelt. Posteriormente, el adhesivo fue reactivado mediante radiación infrarroja y a continuación se procedió a la formación de las uniones aplicando prensado. El proceso de pegado viene esquematizado en la Figura 2.

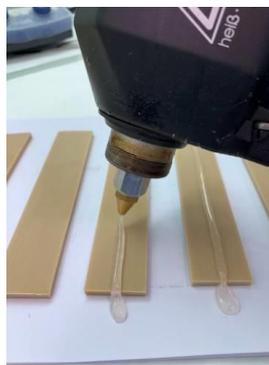


Figura 2. Aplicación de los adhesivos HMPUR

La evaluación de la influencia de las diferentes variables en la adhesión final se llevó a cabo mediante la resistencia al pelado de las diferentes uniones adhesivas tras 72 horas desde la

## Resultados del proyecto PUCO2

formación de la unión. Los ensayos se realizaron en condiciones estándar de laboratorio (25°C y 50%HR).

Con el propósito de evaluar la viabilidad de los nuevos HMPUR sintetizados en el sector calzado, se ha tenido en cuenta los requisitos de calidad de fuerzas de pelado en materiales para calzado según especificaciones establecidas en norma UNE-EN 15307:2015. El requisito de despegue final a las 72 horas debe estar entre 3.5-6N/mm.

En la Figura 3 se incluyen los valores de adhesión final de los adhesivos HMPUR obtenidos con los diferentes porcentajes de los polioles basado en CO<sub>2</sub>. Transcurridas 72 horas desde la formación de la unión, se produce aumento de la fuerza de pelado como consecuencia del curado y reticulación del adhesivo. Todos los adhesivos HMPUR basados en CO<sub>2</sub> en general poseen valores de adhesión obtenidos a las 72 horas tras realizada la unión adhesiva, que cumplen con los requisitos recomendados para calzado y son ADECUADOS.

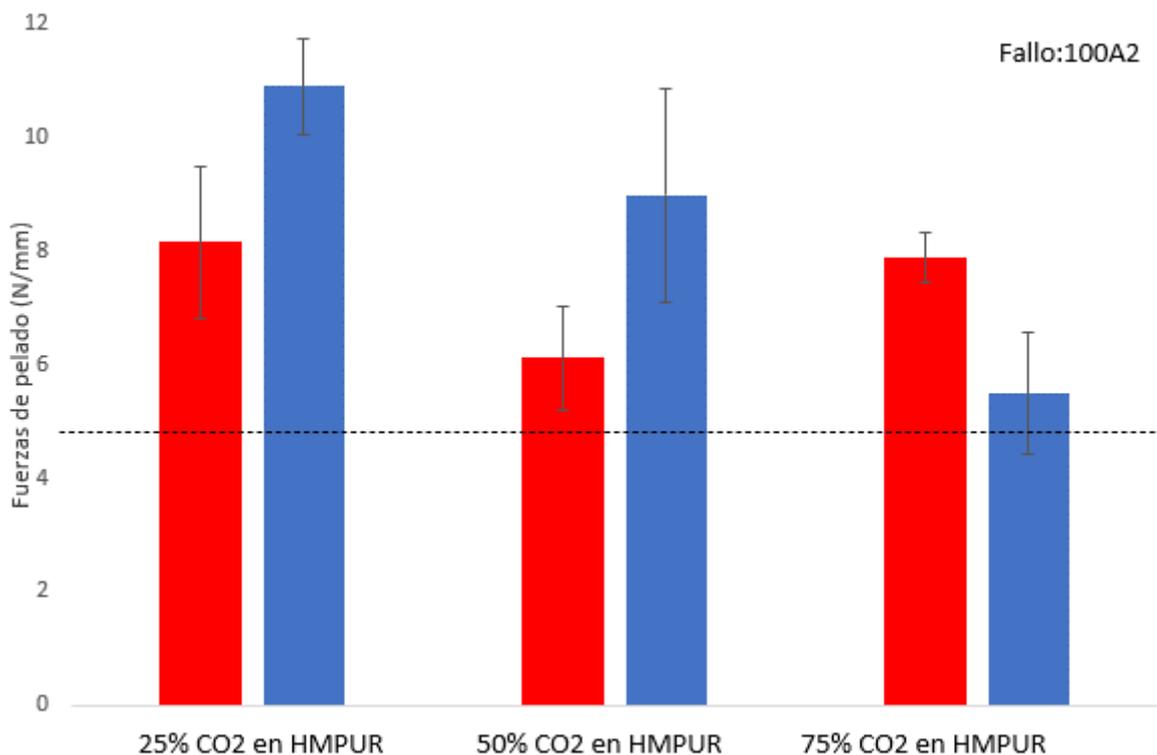


Figura 3. Fuerzas de pelado en T de uniones serraje/caucho SBR realizadas con los adhesivos HMPUR sintetizados con diferentes proporciones de polioliol C1 y polioliol C2, tras 72 horas Fallos obtenidos :100 A2

### Recubrimientos de poliuretanos termoplásticos basados en polioles procedentes del CO<sub>2</sub>.

Se han desarrollado recubrimientos de poliuretano basados en CO<sub>2</sub> para ser aplicados sobre materiales de empuje en el sector calzado, su viabilidad técnica se estudió con diferentes técnicas experimentales. Entre ellas: Ensayo de flexión en materiales de empuje para calzado cuyo recubrimiento está basado en CO<sub>2</sub>.



Figura 4.- Ensayo de flexion de empeine para calzado.

#### 4. Caracterizaciones realizadas con los adhesivos formulados para el sector madera y mueble.

Con respecto a los adhesivos se desarrollaron y optimizaron diferentes adhesivos procedentes de polioles a partir de CO<sub>2</sub> para evaluar su aplicación en la madera y mueble.

En primer lugar, se caracterizaron, de manera que se pudieran clasificar para su uso en madera no estructural, así como para el encolado de superficies.

Así pues, se analizaron 6 adhesivos desarrollados en el proyecto con el fin de estudiar su comportamiento como adhesivos para sustratos de madera y mueble.

##### Clasificación inicial de los adhesivos para su uso en madera no estructural

El estudio para la evaluación de los adhesivos preparados en el proyecto a partir de CO<sub>2</sub>, se llevó a cabo realizando, en primer lugar, un análisis de cizalladura para poder clasificar los adhesivos por grupos de esfuerzo. De esta manera se hizo una batida de todos los adhesivos y se pueden seleccionar los que den mejores resultados para continuar con los análisis y valorar sus posibles aplicaciones dentro del sector del mueble y la madera.

Este primer estudio se llevó a cabo siguiendo las instrucciones que marca la norma UNE EN 205: “Adhesivos. Adhesivos para madera de uso no estructural. Determinación de la resistencia a la cizalladura por tracción de juntas solapadas”.

##### *Clases de durabilidad*

Los adhesivos se aplicaron en tablas de madera de haya y se cortaron de manera adecuada para obtener las probetas necesarias para realizar los ensayos de tracción.

## Resultados del proyecto PUCO2

Una vez acondicionadas las probetas, se analizaron, en primer lugar, para comprobar si cumplen los requisitos para ser considerados como D1. Si un adhesivo es D1 significa que se puede utilizar como adhesivo estructural de interior, en el que el contenido en humedad de la madera no exceda del 15%.

Los adhesivos que cumplían con los requisitos para ser considerados D1, siguieron su estudio para comprobar si cumplían los requisitos para ser clasificados también con una clase de durabilidad D2.

El que un adhesivo se pueda clasificar como D2 significa que se puede utilizar como adhesivo estructural de interior, con exposiciones cortas ocasionales a agua corriente o condensada y/o a humedad alta ocasional de modo que el contenido en humedad de la madera no exceda del 18%.

El adhesivo que cumplía con los requisitos para ser considerado D2, en este caso solo fue el **Adhesivo 6**, siguió su estudio para comprobar si cumplía los requisitos para ser clasificados también con una clase de durabilidad D3. Sin embargo, el **Adhesivo 6** no consiguió llegar a una clasificación D3.

A continuación, se presenta una tabla resumen de los resultados obtenidos con cada uno de los adhesivos desarrollados en el proyecto (Tabla 3).

| Adhesivo | D1    | D2    | D3  | D4 |
|----------|-------|-------|-----|----|
| 1        | Red   |       |     |    |
| 2        | Red   |       |     |    |
| 3        | Red   |       |     |    |
| 4        | Red   |       |     |    |
| 5        | Green | Red   |     |    |
| 6        | Green | Green | Red |    |

Tabla 3. Resumen de las clasificaciones por grupos de esfuerzo obtenidas con los Adhesivos 1-6 tras el análisis de cizalladura.

Los **Adhesivos 1, 2, 3 y 4** no llegaron al número exigido para considerarse D1. El **Adhesivo 5** sí que pasó la evaluación de D1 y al **Adhesivo 6** pasó la evaluación D1 y D2.

### Caracterización de los adhesivos para encolado de superficies

#### *Encolado de cantos*

Anteriormente se observó que las muestras de **Adhesivos 1, 2, 3 y 4** no cumplían los requisitos de resistencia a la cizalladura contemplados en la norma UNE EN 204, para uso interior y es posible que el encolado sobre madera no presente unos valores de resistencia mecánica adecuada para los esfuerzos que se requieren a las piezas como perfiles de madera de uso interior.

No obstante, un uso adecuado para este tipo de adhesivos podría ser como colas para recubrir tableros con láminas decorativas.

Con el fin de confirmar la adecuación del adhesivo a estos procesos de fabricación, se realizó el encolado de láminas de cantos de tipo melamínico sobre tableros aglomerados y de tipo MDF (Figura 5). De esta manera se analizó la posibilidad real de utilizar los adhesivos desarrollados para el revestimiento de tableros derivados de la madera.

## Resultados del proyecto PUCO2



Figura 5. Aplicación de adhesivo sobre un tablero de fibras (izda.) y encolado de cantos en tablero MDF (dcha.).

El procedimiento para evaluar los adhesivos se basa en el descrito en la norma UNE 56875:2014, esta norma establece las especificaciones, requisitos y métodos de análisis para la evaluación de la resistencia, estabilidad, durabilidad estructural, propiedades de superficies y comportamiento físico del mobiliario de cocina de uso doméstico y residencial. En la parte de Ensayos Físicos de dicha norma se encuentra el análisis del Encolado de Cantos, en el punto 4.8.5.

Esta evaluación tiene por objeto determinar la resistencia del encolado de los cantos a un determinado ciclo de envejecimiento.

En este caso todos los adhesivos fueron correctos y no presentaron descolado.

ADIMME también tiene desarrollado un procedimiento interno que permite, además, evaluar el encolado de los cantos con respecto a su resistencia a la temperatura. De esta manera, las muestras objeto de estudio, se sometieron a distintas temperaturas crecientes en sucesivos intervalos de tiempo de una hora.

El análisis da comienzo a una temperatura inicial de 40°C, aumentando cada hora 10°C hasta apreciar un descolado evidente del canto o hasta que se alcancen los 90°C, que es la temperatura máxima del estudio (Figura 6).



Figura 6. Tableros encolados al inicio de su evaluación frente a la temperatura (izda.) y ejemplo descolado del canto bicapa (dcha.).

Al igual que en el estudio anterior, todos los adhesivos fueron correctos, por lo que los seis adhesivos son muy adecuados para su utilización en el encolado de cantos.

### Encolado de superficies

Seguidamente se estudió la utilización de los adhesivos desarrollados en el proyecto como colas de unión de superficies Solid Surface a tableros aglomerados y de MDF. Al ser análisis más

## Resultados del proyecto PUCO2

demandantes tan solo se realizaron con los adhesivos que mejores resultados estaban presentando: **Adhesivo 5** y **Adhesivo 6** (Figura 7).

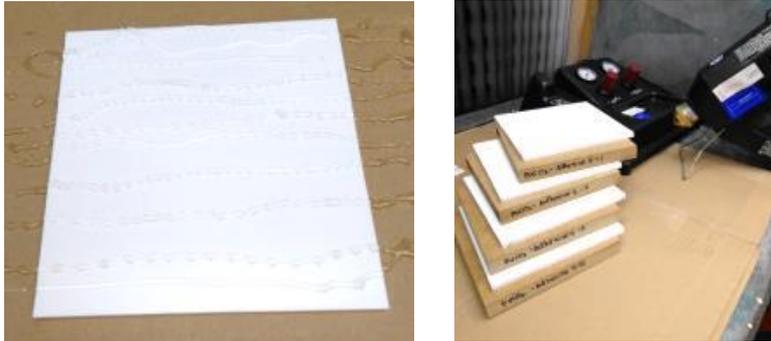


Figura 7. Aplicación de los Adhesivos 5 y 6 a Solid Surface y tableros aglomerados y MDF.

El **Adhesivo 5** dio muy buenos resultados y las muestras se encontraban en perfecto estado tras los estudios, así como el desfibre tras el despegue fue del 100% en todos los casos. El **Adhesivo 6** también dio buenos resultados, no obstante, presentó mejores resultados con tableros aglomerados que en MDF en el arranque tras el envejecimiento a elevada temperatura.

### *Encolado madera laminada con fines estructurales*

Por último, los adhesivos seleccionados (**Adhesivo 5** y **Adhesivo 6**) se estudiaron para su utilización en el encolado de madera laminada con fines estructurales.

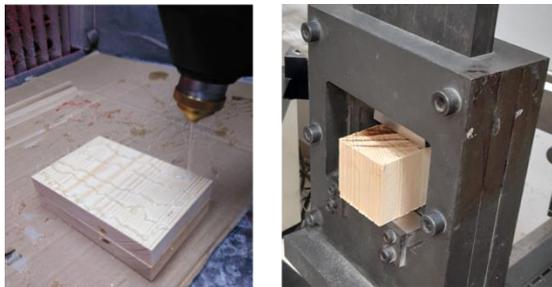


Figura 8. Encolado de tablillas de pino macizo y aplicación de carga para su análisis.

En ambos casos se obtuvieron buenos resultados y pasaron la evaluación para utilizarse en madera laminada encolada estructural con clase de servicio 1 para uso interior.

### Validación de los adhesivos formulados a sustratos de la madera y el mueble.

Para validar el **Adhesivo 6** sobre sustratos reales del mueble, una empresa colaboradora facilitó, por un lado, dos cajones idénticos desmontados pendientes de encolar y un cajón igual a los anteriores, encolado mediante su proceso y adhesivo habitual. En AIDIMME se realizó el encolado del cajón desmontado con el **Adhesivo 6** (Figura 9), para posteriormente analizarlo y comparar sus resultados con el cajón encolado con el adhesivo habitual de la empresa.

## Resultados del proyecto PUCO2



Figura 9. Aplicación del Adhesivo 6 sobre las piezas del cajón y ajuste del cajón con ayuda de sargentas.

Tras evaluar los cajones con el **Adhesivo 6** y el cajón de referencia en ninguno se produjo rotura, daño ni ningún cambio que impida el normal movimiento de apertura y cierre. Por lo que el Adhesivo 6 es adecuado para encolar esta tipología de mueble.

Por otro lado, la empresa facilitó unas tablas de las que se validó su unión mediante el **Adhesivo 6** (Figura 10). Al tratarse de una unión de tableros de madera maciza de roble para uso no estructural, se realizó un análisis normativo que establece un método de ensayo para determinar la calidad del encolado de los tableros de madera maciza monocapa mediante un ensayo de cortante.



Figura 10. Tablas encoladas en AIDIMME con el Adhesivo 6.

Sin embargo, en este caso la resistencia cortante dio una media inferior a lo que establece la norma, por lo que el **Adhesivo 6** no serviría para la unión de tableros de madera maciza de roble para uso no estructural.

Para completar el estudio se adquirió un mueble cajonera en kit para montar, en el cual durante el montaje se requería incorporar adhesivo en diferentes partes de su estructura. El kit incorporaba cola blanca entre los accesorios para el montaje. De esta manera, se adquirieron dos cajoneras, para la cuales en una se utilizó la cola blanca que incorporaba el kit, y en la otra el **Adhesivo 6** (Figura 11).



Figura 11. Cajonera completamente montada.

Tras su correspondiente evaluación se comprobó que tanto la cajonera de referencia como la cajonera con el **Adhesivo 6** presentaron buenos resultados, sin aparecer ningún tipo de desperfecto.

## Resultados del proyecto PUCO2

Así pues, el **Adhesivo 6** puede utilizarse en el montaje de mobiliario y ofrece una resistencia estructural muy buena al elemento.

## 5. Caracterizaciones realizadas con los recubrimientos formulados para el sector madera y mueble.

Formulación y optimización de recubrimientos para la madera y el mueble a partir de poliuretanos procedentes de CO<sub>2</sub>.

Con respecto a los recubrimientos, en primer lugar, se realizaron diferentes mezclas y curados a partir de los productos de síntesis obtenidos en las reacciones de aminólisis entre el carbonato cíclico (CC) y aminas para la obtención de PHU.

### Resumen de las composiciones

La Tabla 4 presenta el resumen de todas las mezclas realizadas, la temperatura del curado y los sustratos donde se han aplicado.

| Formulaciones | Muestras preparadas         |
|---------------|-----------------------------|
| Epoxi inicial | Curado temperatura ambiente |
|               | Vidrio grande               |
|               | Vidrio Persoz               |
|               | Teflón                      |
|               | Metálico adhesión           |
|               | Metálico abrasión           |
| G4            | Curado temperatura ambiente |
|               | Vidrio grande               |
|               | Teflón                      |
|               | Metálico adhesión           |
| G6            | Curado temperatura ambiente |
|               | Vidrio grande               |
|               | Teflón                      |
|               | Metálico adhesión           |
|               | Metálico abrasión           |
| G5            | Curado temperatura ambiente |
|               | Vidrio grande               |
|               | Teflón                      |

**Resultados del proyecto PUCO2**

|   |                                     | Metálico abrasión |
|---|-------------------------------------|-------------------|
| T1 + EDA                                | Curado: temperatura 80 °C tiempo 2h |                   |
|   | 89/11                               | Vidrio Persoz     |
|   | 83/17                               | Vidrio grande     |
|   |                                     | Vidrio Persoz     |
|   |                                     | Teflón            |
|   |                                     | Metálico adhesión |
|   |                                     | Metálico abrasión |
|   | Curado temperatura ambiente         |                   |
|   | 70/30                               | Vidrio grande     |
|   |                                     | Teflón            |
| Metálico adhesión                       |                                     |                   |
| Metálico abrasión                       |                                     |                   |
| (70/30) + 30% epoxi                     | Vidrio grande                       |                   |
| 50/50                                   | Vidrio grande                       |                   |
| Carbonato de Glicerol + EDA catalizador | Curado temperatura ambiente         |                   |
|   | 70/30                               | Vidrio grande     |
|   | 70/30 + 25% de epoxi                | Vidrio grande     |
|   | 70/30 + 50% de epoxi                | Vidrio grande     |
|   | 40/60                               | Vidrio grande     |
|   | 40/60 + 100% epoxi                  | Vidrio grande     |
| T1 + HDMA                               | Curado: temperatura 80 °C tiempo 2h |                   |
|   | 70/30                               | Vidrio Persoz     |
| Carbonato de Glicerol + HDMA            | Curado: temperatura 80 °C tiempo 2h |                   |
|   | 60/40                               | Vidrio Persoz     |
| T2 + EDA                                | Curado: temperatura 80 °C tiempo 2h |                   |
|   | 83/17                               | Vidrio grande     |
|   |                                     | Vidrio Persoz     |
|   |                                     | Metálico adhesión |
| Metálico abrasión                       |                                     |                   |

Tabla 4. Tabla resumen de las mezclas y aplicaciones realizadas para realización de ensayos.

## Resultados del proyecto PUCO2

### Caracterización de las muestras aplicadas

Una vez realizadas las mezclas y curados se realizaron todos los análisis detallados en la Tabla 1, para caracterizar las muestras. Como resumen se adjunta la Tabla 5 donde se muestran todos los resultados obtenidos.

| Formulaciones | Ensayos  | Resultados   |  |
|---------------|--|--|--|
| Epoxi inicial | Curado temperatura ambiente  |  |  |
|               | Tiempo de secado   | 4 h  |  |
|               | Dureza Persoz  | Espesor = 60 micrómetros<br>Tiempo amortiguación = 199 s |  |
|               | Abrasión   | Pérdida de masa/ciclo = 1 mg                             |  |
|               | Adhesión   | Clasificación 0  |  |
|               | Rayado-lápiz   | HB   |  |
|               | Tensión  | La muestra queda muy granulada en la cara teflonada      |  |
| G4            | Curado temperatura ambiente  |  |  |
|               | Tiempo de secado   | 2 h 40 min   |  |
|               | Las muestras no son lo suficiente homogéneas para realizar otros ensayos |  |  |
| G6            | Curado temperatura ambiente  |  |  |
|               | Tiempo de secado   | > 7 días   |  |
|               | Las muestras no son lo suficiente homogéneas para realizar otros ensayos |  |  |
| G5            | Curado temperatura ambiente  |  |  |
|               | Tiempo de secado   | > 7 días   |  |
|               | Las muestras no son lo suficiente homogéneas para realizar otros ensayos |  |  |
| T1 + EDA      | Curado: temperatura 80 °C tiempo 2h                                      |  |  |
|               | 89/11  | Dureza Persoz  | Espesor = 317 micrómetros<br>Tiempo amortiguación = 22 s |
|               | 83/17  | Tiempo secado  | > 7días  |
|               |  | Dureza Persoz  | Espesor = 296 micrómetros<br>Tiempo amortiguación = 24 s |
|               |  | Abrasión   | Pérdida de masa/ciclo = 0,56 mg                          |
|               |  | Adhesión   | Clasificación 0  |
| Rayado-lápiz  |  | 8B (lápiz más blando)                                    |  |

### Resultados del proyecto PUCO2

|                                      |                                     |   |   |
|--------------------------------------|-------------------------------------|---|---|
|                                      |                                     | Tensión   | No se puede extraer la muestra  |
|                                      | Curado temperatura ambiente         |   |   |
|                                      | 70/30                               | Tiempo de secado  | > 7 días  |
|                                      |                                     | Problema de curado de las muestras a temperatura ambiente y con estufa. |   |
|                                      | (70/30) + 30% epoxi                 | Problema de curado de las muestras a temperatura ambiente y con estufa. |   |
|                                      | 50/50                               | Problema de curado de las muestras a temperatura ambiente y con estufa. |   |
|                                      | Curado temperatura ambiente         |   |   |
| Carbonato Glicerol + EDA catalizador | 70/30                               | Tiempo de secado  | > 7 días (no se seca)   |
|                                      | 70/30 + 25% de epoxi                | Tiempo de secado  | > 7 días (no se seca)   |
|                                      | 70/30 + 50% de epoxi                | Tiempo de secado  | > 7 días (no se seca)   |
|                                      | 40/60                               | Tiempo de secado  | Temperatura ambiente: > 7 días (no se seca)<br>Curado estufa 150°C, 1.30h: degradación            |
|                                      | 40/60 + 100% epoxi                  | Tiempo de secado  | Temperatura ambiente: > 7 días (no se seca)<br>Curado estufa 150°C, 1.30h: forma gotas degradadas |
| T1 + HDMA                            | Curado: temperatura 80 °C tiempo 2h |   |   |
|                                      | 70/30                               | Dureza Persoz   | Espesor = 278 micrómetros<br>Tiempo amortiguación = 34 s  |
| Carbonato Glicerol + HDMA            | Curado: temperatura 80 °C tiempo 2h |   |   |
|                                      | 60/40                               | No llega a entrelazar   |   |
| T2 + EDA                             | Curado: temperatura 80 °C tiempo 2h |   |   |
|                                      | <b>83/17</b>                        | Tiempo secado   | > 7 días  |
|                                      |                                     | Dureza Persoz   | Espesor = 100 micrómetros<br>Tiempo amortiguación = 62 s  |
|                                      |                                     | Abrasión  | Pérdida de masa/ciclo = 0.29 mg   |
|                                      |                                     | Adhesión  | Clasificación 1   |
|                                      |                                     | Rayado-lápiz  | 4B  |

Tabla 5. Tabla resumen de las muestras y sus resultados de ensayos.

## Resultados del proyecto PUCO2

### 5.1.3. Formulaciones

Después de realizar los diferentes ensayos sobre las resinas, desarrolladas a base del carbonato cíclico y la amina, y observando los resultados se escogieron las mezclas **T1 + EDA** comercial y **T2 + EDA** comercial para formular, con los aditivos descritos a continuación, los recubrimientos finales del proyecto y conseguir de este modo la optimización del material final.

Los aditivos son compuestos químicos que se incluyen a la mezcla base en pequeñas cantidades para optimizar o modificar algunas propiedades de las resinas y poder obtener recubrimientos propiamente dichos. Esta adición de aditivos se denomina formulación de un recubrimiento.

Uno de los puntos a mejorar del producto base PHU, en comparación con la resina comercial epoxi, es el tiempo de secado. El recubrimiento comercial logra curar a temperatura ambiente en un periodo de 4 horas, mientras que el recubrimiento del proyecto se ha de curar a una temperatura de 80°C durante 2 horas. Lo ideal sería que el PHU también se curara a temperatura ambiente porque de lo contrario no es viable a nivel comercial. Por ello, para aumentar la velocidad de reacción, se introdujo a la formulación catalizadores con este fin.

Los resultados del ensayo de dureza Persoz, el de abrasión y la dureza lápiz, muestran que las mezclas no tienen la **dureza** requerida en comparación con las resinas comerciales. Para mejorar esta propiedad se buscó para las formulaciones óxidos que aumentaran estas propiedades.

En cuanto a la estética de las mezclas seleccionadas para formular, se observa que, aunque son transparentes se ven algo amarillentas, después del curado en estufa, y presentan poros muy pequeños, posiblemente debido a la formación de burbujas de la mezcla. Los aditivos **antioxidantes** previenen la aparición del color amarillo, debido a la protección y a la resistencia al calor que ofrecen. También se utilizaron antiespumantes y dispersantes.

El equipo Dispermat se utilizó para la mezcla, homogenización y dispersión de los aditivos en la mezcla base de la resina compuesta por carbonato cíclico y amina.

Este equipo dispone de un eje de velocidad ajustable, al cual se le acopla un disco de dispersión.

Los aditivos se incorporaron en el recipiente especial del equipo Dispermat junto con el carbonato cíclico, se seleccionó una velocidad de 200 rpm y se agitó durante 5 minutos. Después, se detuvo para eliminar los restos adheridos al disco y se mezcló 5 minutos más.



Figura 12. Mezcla Formulación 1 con el equipo Dispermat.

## Resultados del proyecto PUCO2

Antes de la aplicación se añadió la amina, ya fuera del equipo Dispermat, para evitar el curado dentro del equipo.

Para impregnar cada uno de los soportes, se prepararon un **total de 5 g**. Si se utiliza más cantidad pueden surgir problemas causados por el pico exotérmico de temperatura, el cual depende directamente del volumen de la reacción.

Seguidamente, la formulación se aplicó sobre un sustrato de vidrio y se observaron las propiedades de manera preliminar, con este procedimiento se pueden ir modificando y adecuando las formulaciones y seleccionar las mejores.

Todas las formulaciones se curaron primero a temperatura ambiente durante más de 7 días (ensayo tiempo de curado). En general no se consiguieron buenas propiedades mecánicas mediante este método, ya que las muestras estaban blandas y se marcaban y rayaban aplicando poca presión.

Por ello, las formulaciones se tuvieron que curar en estufa a una temperatura de 80°C durante 2 horas. Las propiedades mecánicas en estas últimas condiciones se especifican en el apartado de ensayo de dureza Persoz. A partir de estos resultados se seleccionó una formulación para completar la caracterización con los ensayos de abrasión, adhesión y rayado lápiz.

Se desarrollaron 10 formulaciones. Tras su caracterización, se eligió la Formulación 8, como la que mejores resultados dio.

### Validación de la formulación de recubrimiento seleccionada en sustratos de madera

Para su validación final, la Formulación elegida **F8**, se aplicó a un sustrato de madera de pino, la cual suele ir barnizada en los muebles. El curado se realizó a 80 °C durante 2 horas (Figura 13).



Figura 13. Madera sin recubrir (izq.), con recubrimiento comercial epoxi de referencia (central) y F8 (dcha.).

El acabado con **F8** fue brillante y con un poco de burbujas, se distribuyó correctamente con pincel, aunque fue difícil conseguir una superficie de espesor homogéneo con este método. Se comparó con una aplicación de recubrimiento comercial epoxi de referencia, y se vio que el comercial se absorbía mejor en la madera y se conseguía una capa muy delgada de espesor homogéneo. El acabado en este último caso fue mate.

Por todo ello, y aunque se obtuvieron buenas propiedades mecánicas al formular la resina base de PHU, se necesitan más estudios para poder compararse con un recubrimiento comercial, principalmente porque es imprescindible que pueda curar a temperatura ambiente, sin aplicar temperatura, después de la aplicación en el sustrato.

## Resultados del proyecto PUCO2

### Conclusiones

En cuanto a la comparación final de las características de la formulación desarrollada y seleccionada **F8** con los recubrimientos comerciales, se concluyen los siguientes puntos:

- La **Formulación 8** tiene que curarse a una temperatura de 80°C durante 2h para alcanzar sus máximas propiedades. En cambio, los recubrimientos comerciales curan a temperatura ambiente. Se ha intentado solucionar este punto aplicando catalizador a la reacción base, pero no ha habido cambios significativos.
- La dureza, la resistencia al rayado, la adhesión y la abrasión de la **Formulación 8** mejoran de manera considerable respecto a la mezcla inicial, acercándose incluso a los requerimientos que cumplen los recubrimientos comerciales.
- Se han empleado desgasificantes en la **Formulación 8** para solucionar los problemas de poros. En los sustratos de vidrio y metal, este aspecto ha mejorado, pero en el sustrato de madera todavía se observaron burbujas en la superficie.