

2018

SOLGELMADERA - Recubrimiento híbrido multifuncional sobre madera para diferentes usos finales en interior

Nº Expte IMDEEA/2017/128

Resultados.

AIDIMME



Contenido

1. Objetivos.....	3
2. Resultados.....	4
3. Bibliografía.....	33

1. Objetivos

El objetivo principal del proyecto es desarrollar un recubrimiento sol-gel con elevadas resistencias mecánicas frente al rayado y al desgaste pero específico para sustratos de madera con la finalidad de mejorar las resistencias mecánicas de los procesos de acabado para la madera que existen actualmente en el mercado para usos severos, para dar respuesta a una necesidad del sector que utiliza madera recubierta con necesidad de prestaciones técnicas altas (superficies de trabajo horizontales, suelos y revestimientos de paredes en espacios públicos), potenciando el uso de la madera que podrá competir al mismo nivel con otros sustratos sintéticos menos sostenibles..

Para ello nos basaremos en la tecnología híbrida-siloxano mejorada con aditivación, en aquellos casos que veamos necesario, con nanomateriales que puedan aportar una mayor resistencia o valor añadido al recubrimiento final.

Grado de innovación

Los recubrimientos híbridos de compuestos orgánico-inorgánicos sol-gel han sido estudiados a escala de laboratorio para aplicaciones en sustrato madera como protector UV y antimicrobiano principalmente aunque no han llegado a establecerse en el mercado al quedar barreras técnicas que superar. Sin embargo, en cuanto a los avances en lo referente a la mejora de propiedades mecánicas, resistencia a la abrasión y/o rayado no ha habido tantos.

Una de las novedades de este proyecto es el desarrollo de recubrimientos híbridos de Clase II sobre la madera, generando redes con enlaces fuertes covalentes entre los componentes orgánicos y los inorgánicos proporcionando a la vez elasticidad y adherencia con el sustrato y dureza y resistencia frente a agresiones externas sin que la apariencia estética de la madera se vea afectada ya que son transparentes y químicamente resistentes.

En el estado del arte, los artículos científicos encontrados para el sustrato madera son pocos y se han focalizado principalmente en las aplicaciones de protección UV, no se han encontrado ninguno con el tipo de desarrollo que se va a abordar en este proyecto. Los que se han encontrado se estudian como posibilidades de algún aditivo basado en la sílice, en algún alcóxido de sílice inorgánico, no sobre sistemas híbridos complejos como los que se pretenden estudiar en este proyecto.

2. Resultados

Las actividades asociadas a esta anualidad y su grado de avance respecto al proyecto global se indican en la siguiente tabla.

PT N ^o	Nombre
1	Estudio del estado del arte. Tecnología y materias primas. Interacción producto-superficie.
2	Selección y caracterización de sustratos, materias primas y métodos de ensayo.
3	Desarrollo de recubrimiento híbrido sol-gel para la madera
4	Aplicación y curado. Caracterización básica
5	Verificación de propiedades técnicas finales.
6	Gestión y coordinación del proyecto.
7	Difusión del proyecto.
8	Transferencia y promoción de los resultados.

Hasta la fecha se ha realizado el estudio del estado del arte, así como se han seleccionado qué sustratos estudiar, qué ensayos llevar a cabo y con qué materias primas realizar las formulaciones, caracterizando todos los materiales, encontrándose el proyecto en fase de desarrollo de éstas, incluyendo su aplicación y análisis.

PT 1. Estudio del estado del arte. Tecnología y materias primas. Interacción producto-superficie.

En este paquete de trabajo se ha obtenido información relativa a especies de madera, precursores organosilícicos y otras materias primas necesarias para realizar los distintos desarrollos y aplicaciones, así como de la tecnología sol-gel de aplicación para este proyecto.

Tarea 1.1 Recopilación de información sobre los sustratos de madera a utilizar.

En esta tarea se ha buscado información específica, características, composición y propiedades, de las especies de madera más utilizadas en carpintería de interior (revestimientos de paredes y techos, así como en superficies de trabajo) que puedan ser de interés para las distintas aplicaciones objeto de mejora en este proyecto.


Se han seleccionado cuatro tipos distintos de sustrato de madera: haya, fresno, roble europeo e iroko tras la clasificación de maderas más utilizadas para uso interior y mobiliario en España.

A modo de resumen, a continuación, se muestran en modo de ficha estas cuatro especies de madera seleccionadas con sus características principales:


Especies de madera más utilizadas para uso interior en España.

Coníferas	Fronosas templadas	Fronosas tropicales
a) Pino silvestre.	a) Roble europeo.	a) Bubinga.
b) Pino amarillo del Sur.	b) Roble blanco americano.	b) Iroko
c) Pino de Oregón.	c) Roble rojo americano.	c) Caoba.
d) Abeto rojo.	d) Haya.	d) Koto.
	e) Nogal.	e) Mongoy.
	f) Cerezo.	f) Mukali.
	g) Arce.	g) Sapelli.
	h) Fresno.	h) Wengé.
	i) Castaño.	


HAYA EUROPEA			
Durabilidad natural e impregnabilidad			
La madera está considerada como no durable frente a los hongos y sensible a los insectos, a las termitas y a los xilófagos marinos. Tanto la madera de duramen como la de albura son impregnables.			
Coefficiente de contracción: total (unitario)	Volumétrica:	18,6-24,6 %	0,45-0,62
	Tangencial:	12,0-15,0 %	0,26-0,50
	Radial:	5,0-8,0 %	0,12-0,30
Dureza media	(4,0) Semidura		
Densidad	690-710-750 kg/m ³		




ROBLE EUROPEO			
Durabilidad natural e impregnabilidad			
La madera está clasificada como durable frente a la acción de los hongos, sensible a los anóbidos, los líctidos y los cerambícidos, y medianamente durable a las termitas. La madera de duramen no es impregnable y la de albura es impregnable.			
Coefficiente de contracción: total (unitario)	Volumétrica:	11,9-14,1 %	0,40-0,49
	Tangencial:	6,9-10,5 %	0,23-0,35
	Radial:	3,9-4,7 %	0,11-0,22
Dureza media	(3,5-4,4) Semidura		
Densidad	670-710-760 kg/m ³		



FRESNO EUROPEO			
<i>Durabilidad natural e impregnabilidad</i>			
La madera está considerada como no durable frente a hongos, sensible a anóbidos, cerambícidos y termitas, pero resistente a los líctidos. Tanto la madera de duramen como la de albura son impregnables.			
<i>Coefficiente de contracción: total (unitario)</i>	Volumétrica:	19,1%	0,65
	Tangencial:	5,1%	0,18-0,27-0,38
	Radial:	3,2%	0,11-0,17-0,21
<i>Dureza media</i>	(4,0 -5,3) Semidura		
<i>Densidad</i>	680-700-750 kg/m ³		



IROKO			
<i>Durabilidad natural e impregnabilidad</i>			
La madera está clasificada como muy durable o durable frente a la acción de los hongos, durable a las termitas y sensible a los xilófagos marinos. La madera de albura es sensible a los líctidos. La madera de duramen no es impregnable y la de la albura es impregnable.			
<i>Coefficiente de contracción: total (unitario)</i>	Volumétrica:	10 %	(0,33 – 0,44)
	Tangencial:	5,5 – 5,8 %	(0,25 – 0,28)
	Radial:	3,5 – 3,7 %	(0,13 – 0,19)
<i>Dureza media</i>	(4) Semidura		
<i>Densidad</i>	630-650-670 kg/m ³		



Tarea 1.2. Recopilación de información de la tecnología sol-gel de aplicación para madera.

Se ha realizado una búsqueda bibliográfica en bases de datos científicas, patentes y productos comerciales de los distintos desarrollos o productos existentes en el mercado para la generación de los nuevos recubrimientos en base sol-gel con elevadas prestaciones mecánicas de resistencia a la abrasión y rayado en distintos sustratos de madera.

En el entregable E1.1 se recopilan todos los artículos y trabajos previos a este proyecto que han servido de base a los protocolos y selección de precursores y rutas de síntesis.

Las búsquedas se centran en recubrimientos híbridos entre organosilanos tanto orgánicos como inorgánicos y polímeros orgánicos para generar materiales híbridos de Clase II con una gran interacción química entre ellos. Se busca generar una red entrelazada con distintos tipos de enlaces covalentes y grupos funcionales que den prestaciones específicas. Además se buscan aditivos que puedan formar parte de la red con mayor movilidad en ella para que puedan “actuar” si fuera necesario y puedan estar bien distribuidos sin aglomeraciones gracias a las cargas estructurales que se generan en la red y los “huecos” que aparecen en ella mediante efecto estérico.

En el entregable E1.1. se describen los tipos de materiales híbridos existentes, a continuación a modo de ejemplo se muestra un esquema de uno de ellos. Se pretende conseguir estructuras híbridas complejas entrelazadas y conectadas por enlaces covalentes.

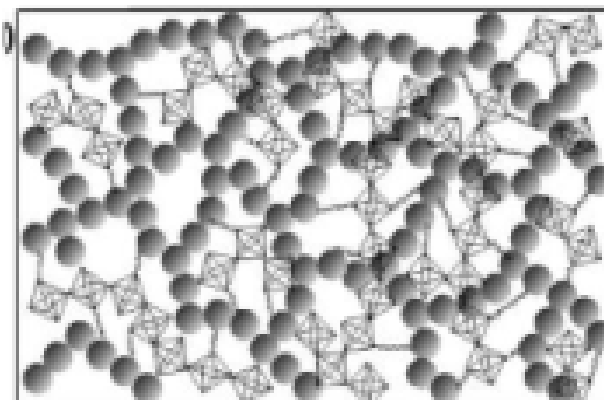


Figura 1. Esquema de un material híbrido Clase II. Polímeros entrelazados mediante enlaces covalentes.

En todos los casos se pretende que uno de los polímeros o redes a generar sea una polisiloxona.

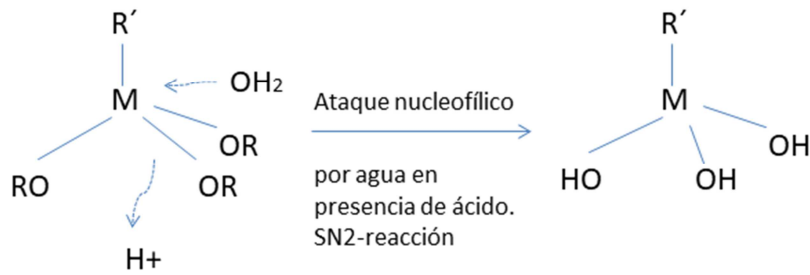
Las polisiloxonas se generan mediante enlaces de hidrólisis-condensación y éstos se dividen en dos pasos: **hidrólisis** de alcóxidos metálicos/metaloides para producir grupos hidroxilo en presencia de agua y en presencia de un catalizador ácido o básico, seguido de **condensación** de los grupos hidroxilo resultantes y grupos alcoxilo residuales para formar una red tridimensional (Figura 4).

En el caso de los polímeros lignocelulósicos como la madera, los hidroxilos superficiales en los polisacáridos de la madera o la lignina forman **enlaces de hidrógeno** con el recubrimiento sol-gel condensando y así generando el enlace entre ambos. El resultado de un material híbrido en madera sería el que se muestra en la Figura 5.

El esquema del proceso de la deposición de alcóxidos en la superficie de la madera se muestra en la siguiente figura (Figura 6).

De todos los que se han encontrado en bibliografía cabe destacar a modo de resumen las siguientes tres tablas (Tabla 1 a Tabla 3) en las que se han agrupado los trabajos según tipo de desarrollo por tipo de polímero en el recubrimiento y otra tabla (Tabla 4) en la que se ha recogido los recubrimientos encontrados específicos para el sustrato de madera.

Reacción de hidrólisis



Alquil alcoxi silano (cuando M=Si)

Reacción de condensación

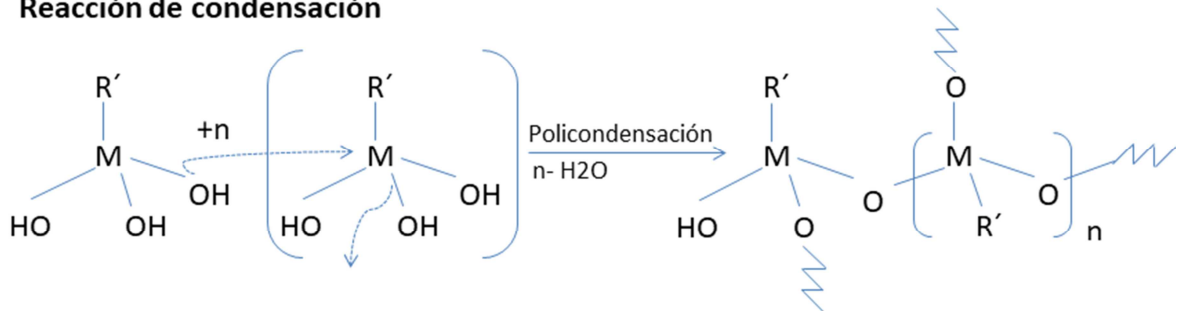


Figura 2. Reacciones de polimerización de hidrólisis y condensación por vía sol-gel de una polisiloxona.

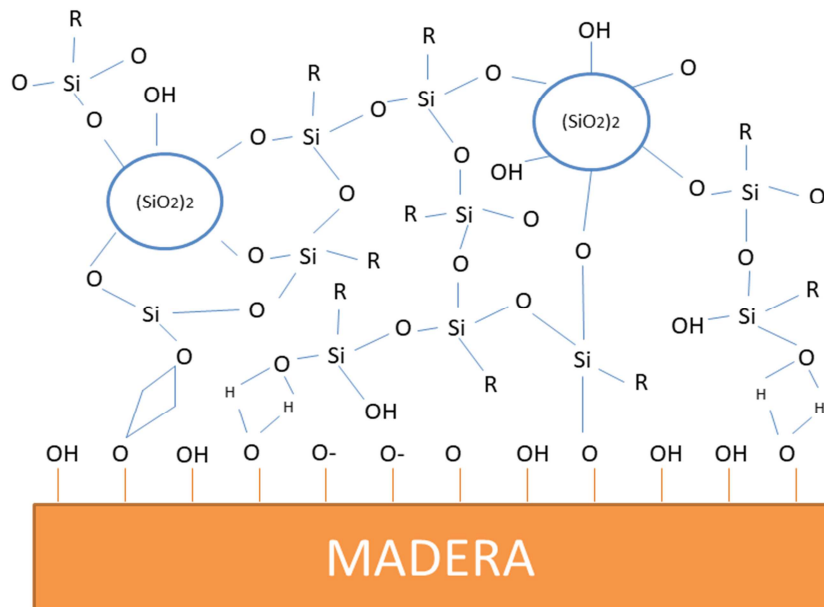


Figura 3. Formación de película de nanocompuestos en madera.

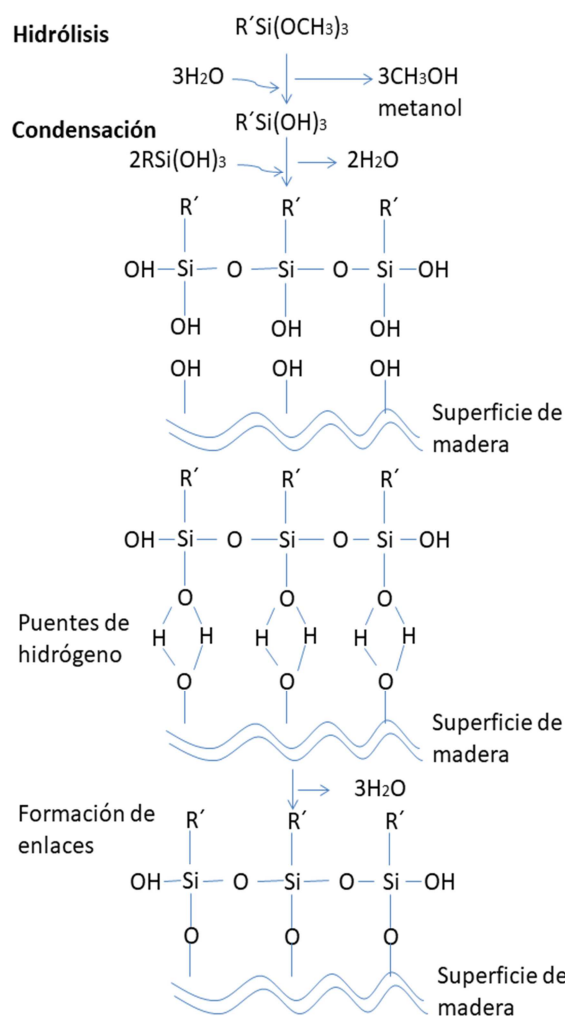


Figura 4. Proceso sol-gel de deposición de alcoxisilanos en la superficie de la madera.

Tabla 1. Resumen de recubrimientos híbridos epoxi-siloxano.

Año	Nombre Artículo/Tesis/Proyecto	Precursor
2005	INNOCENZI, KIDCHOB y YOKO, Hybrid organic-inorganic sol-gel materials based on epoxy-amine systems, <i>Journal of Sol. Gel Science and Technology</i> , Vol. 35, p. 225-235, 2005	Epoxy - amine, GPTMS, APTMS, DGBA, APTES,
2013	Y. QUIAO, W. LI, G. WANG, X. ZHANG AND N. CAO, Application of ordered mesoporous silica nanocontainers in anticorrosive epoxy coating on magnesium alloy surface, <i>RSC Adv.</i> , 2015	SiO ₂
2015	S. V. LAMAKA ET AL., Fault-tolerant hybrid epoxy-silane coating for corrosion	APTES

	protection of magnesium alloy AZ31, <i>Progress in Organic Coatings</i> , Vol. 80, 2015, p. 98-105	
2016	M. ECHEVERRIA ET AL., Viability of epoxy-siloxane hybrid coatings for preventing steel corrosion, <i>Progress in Organic Coatings</i> , Vol. 92, 2016, p. 29-43	polysiloxane
2016	ABDOLAHZADEH M. ET AL., Adhesion and long-term barrier restoration of intrinsic self-healing hybrid sol-gel coatings, <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> , 2016	APTES-tetrathiol

Tabla 2. Desarrollos híbridos sol-gel mediante vía acrílico-siloxano.

Fecha	Nombre artículo/Tesis/Proyecto	Precursor
2015	S.V. HARB et al. Siloxane-PMMA hybrid anti-corrosion coatings reinforced by lignin <i>Surface & Coatings Technology</i> 275 (2015) 9-16	PMMA-MPTS-TEOS/lignin
2015	F.B. DO SANTOS et al. On the structure of high performance anticorrosive PMMA-Siloxane-Silica hybrid coatings. <i>RSC Adv.</i> , 2015	PMMA-MPTS-TEOS
2013	F. KHELIFA et al. Sol-gel incorporation of silica nanofillers for tuning the anti-corrosion protection of acrylate-based coatings. <i>Progress in Organic Coatings</i> 76 (2013) 900–911	GMA-EHA-GPTMS-TEOS
2012	P. HAMMER et al. Highly corrosion resistant siloxane-polymethyl methacrylate hybrid coatings. <i>J Sol-Gel Sci Technol</i> (2012) 63:266–274	TEOS-MPTS-BPO

Tabla 3. Desarrollos híbridos sol-gel mediante vía uretano-siloxano

Año	Nombre artículo/Tesis/Proyecto	Precursor
2015	E. VISUET et al. The effect of TiO ₂ as a pigment in a polyurethane/polysiloxane hybrid coating/aluminium interface based on damage evolution. <i>Progress in Organic Coatings</i> 83 (2015), 36–46	APTES-TEOS
2012	L. ZHAI et al. Synthesis of TiO ₂ -SiO ₂ waterborne polyurethane hybrid with amino-siloxane terminated via a sol-gel process. <i>Materials Letters</i> 89 (2012) 81–85	APTES, TBOT
2007	H.T. JEON et al. Synthesis and characterizations of waterborne polyurethane-silica hybrids using sol-gel process. <i>Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects</i> 302 (2007) 559–567	DETA, TEA
2002	S. ZHOU et al. The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica. <i>Progress in Organic Coatings</i> 45 (2002) 33–42	MMA-St-BA-HEMA-TBPH
2000	H. NI et al. Polyurea/polysiloxane ceramer coatings. <i>Progress in Organic Coatings</i> 38 (2000) 97–110	TEOS

Tabla 4. Recubrimientos con organosilanos para sustrato madera

Año	Artículo	Sustrato	Precursor	Resultados obtenidos
2003	TSHABALALA M. y GANGSTAD J. Accelerated weathering of wood surfaces coated with multifunctional alkoxyxilanes by sol-gel deposition. <i>Journal of Coatings Technology</i> . Vol. 75, No. 943, 2003	Madera pino	HDMTMO S	Buena resistencia a la absorción de agua líquida y degradación fotoquímica en condiciones aceleradas de degradación.
2004	MAI C. y MILITZ H. Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds - a review, <i>Wood Sci Technol</i> , Vol. 37, 2004, p. 453-461	Madera haya y albura de pino	TEOS IPTEOS MPTMO S MTMO S PDMS, PTMO S TFPTMO S DTMO S	Todas características son mejoradas.
2004	C.A.S. HILL ET AL. The use of organo alkoxyxilane coupling agents for wood preservation, <i>Holzforschung</i> , Vol. 58, p. 316-325, 2004	Madera Pino corso	TMPS VTMS	El porcentaje en peso de la madera después del tratamiento, aumentó.
2006	TANGLUMLERT W. ET AL, Hard-coating materials for polymethyl methacrylate from GPTMS-modified silatrane via a sol-gel process, <i>Surface & Coatings Technology</i> , Vol. 200, 2006, p. 2784-2790	Madera	PMMA GPTMS	Cuando la proporción de GPTMS a silatrano en las suspensiones se incrementó de 3 a 10, la resistencia al rayado de la superficie de PMMA revestida fue impecable.
2007	M. A. TSHABALALA y L.-P. SUNG. Wood surface modification by in-situ sol-gel deposition of hybrid inorganic-organic thin films, <i>J. Coat. Technol. Res.</i> , Vol. 4, p. 483-490, 2007	Madera	MTMO S, HDTMO S y AIP	La deposición de películas delgadas protegen a la superficie contra la intrusión de la humedad
2008	N. CUBE, Use of a simple abrasive-wear resistance test device to assess the suitability of selected hardwoods for wood flooring, <i>Sci. Res. Essays</i> , Vol. 3, p. 168-173, 2008	Madera Acacia		La clasificación de las especies de madera dura seleccionadas en diferentes clases de tráfico de suelos de madera fue similar para los valores de dureza y los índices de resistencia al desgaste abrasivo.

2008	MAHLTIG B. ET AL. Functionalising Wood by nanosol application, <i>J.Maer. Chem</i> , 2008, Vol. 18, p. 3180-3192	Madera	Alkyl-silica, TEOS	Mejora las propiedades
2009	GAO Z. ET AL, Polyurethane solid wood composites. II. Flammability parameters, <i>Journal of Applied Polymer Science</i> , Vol. 113, p. 3279-3285, 2009.	Madera álamo	PU-TEA- DETA- TEDA- NMM	Los composites de madera PU preparados en presencia de varios catalizadores tenían una resistencia a la llama algo mejor que el control de madera no tratada.
2010	J. NILLOLA ET AL., Effect of curing process on simulated antisoiling properties of sol-gel coating on pine sapwood, <i>J. Coat. Technol. Res.</i> , Vol.7, p. 441-448, 2010	Madera albura de pino Pinus sylvestris	Alcóxido de silicio, proceso de curado	Mejoradas
2010	J. LI ET AL., Growth of TiO2 coating on wood surface using controlled hydrothermal method at low temperaturas, <i>Applied Surface Science</i> , Vol. 256, 2010, p.5046-5050	Madera Populus tomento sa	TBOT	El recubrimiento de TiO2 es bueno usando el método hidrotérmico basado en la hidrólisis de TBOT
2011	KOUBAA ET AL., Surface properties of methyl methacrylate hardened hybrid poplar Wood, <i>Journal of Applied Polymer Science</i> , 123, p. 1428-1436, 2012	Madera álamo	PMMA- MMA-Vazo 52	La dureza fue mejorada 1,5-2,9 veces, y la resistencia a la abrasión también creció.
2012	F. GRAZIOLA ET AL., Three-components organic-inorganic hybrid materials as protective coatings for wood: Optimisations, synthesis, and characterisation, <i>Progress in Organic Coatings</i> , Vol. 74, 2012, p. 479-490	Madera Larch	MAPTMS MMA y Zr12	La mejor formulación fue: MAPTMS:MMA:Zr12=1:3:0.01
2012	BRITA U. ET AL., Chemical aspects of wood modification by sol-gel-derived silica, <i>Wood Sci. Technol</i> , VOL. 47, 2013, p. 83-104	Madera Pinus sylvestris L.	TEOS	Los valores elevados de WPG (>20%) son condiciones previas para una protección efectiva de los materiales compuestos, pero solo garantizan mejoras

				eficientes si se conectan con la incorporación del componente inorgánico dentro de las paredes de las células.
2012	SIMONA M. ET AL., Hybrid alkosysilane-zirconium-oxocluster copolymers as coatings for wood protection, <i>Appl. Mater. Interfaces</i> , 2012, Vol. 4, p. 4871-4881	Madera Pinus sylvestris	Zr6, VTMS, MPTMS	
2013	RAGHAVAN S. ET AL., Multifuncional sol-gel coatings for protection of Wood, <i>Wood Material Science & Engineering</i> , Vol. 8, p. 226-233, 2013	Madera	MPTMS, DMDEOS y TEOS	Se observó que un sol nanocompuesto MPTMS-bohemita proporciona una mejor barrera para la absorción de agua cuando se compara con un sol de DMDEOS-TEOS. Un tiempo de inmersión de 24 h en el sol MPTMS-bohemita con una temperatura de curado de 130°C durante 2 h de duración condujo a una reducción significativa en la absorción de agua en comparación con la madera desnuda.
2016	T. KANOKWIJITSILP ET AL., Development of abrasión resistance SiO2 nanocomposite coating for teak Wood, <i>Progress in Organic Coatings</i> , Vol. 93, 2016, p. 118-126	Madera teca	SNPs y MTMS	La relación de 40:60 puede ser adecuada para comercializar más que la relación de 50:50 (SNP: MTMS).
2017	XIAOYING D. ET AL., Wood-based nanocomposite derived by in-situ formation of organic-inorganic hybrid polymer within wood via a sol-gel method, <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> , 2017	Madera álamo Populus ussuriensis	MMA, EGDMA, MUF, HDDA, GMA, TMPTA	El material compuesto derivado tiene una mejora del 50% al 1200% de la tenacidad al impacto, una mejora del 56% al 192% de la resistencia a la tracción y una mejora del 110% al 291% de la resistencia a la flexión respecto de los compuestos de madera y plástico típicos; e incluso una mejora del 34% de la resistencia a la tracción específica que la del acero 36A; 208% de

mejora de la dureza y 156% de mejora de la resistencia a la compresión que los de la madera sólida

De todos ellos se han extraído las siguientes conclusiones agrupadas por tipo de desarrollo y grupo funcional.

Conclusiones para el desarrollo epoxi-siloxano:

- Los materiales híbridos para desarrollos epoxi-siloxano están muy extendidos para sustratos metal con muy buenos resultados.
- Prácticamente no se han encontrado casi ningún desarrollo epoxi-siloxano para el sustrato madera pero sí que se han encontrado desarrollos con híbridos sólo con organosilanos para la madera.
- Los precursores organosilanos para la madera encontrados en la bibliografía son compatibles con los precursores para generar recubrimientos híbridos epoxi-siloxano.
- Introducir en los desarrollos híbridos organosilanos las resinas epoxi podrían mejorar las propiedades del recubrimiento original.

Todo esto y la experiencia previa tanto con metal como con desarrollos epoxi-siloxano hacen que se seleccione dicho desarrollo como primer tipo de recubrimiento a probar sobre el sustrato madera.

Los reactivos funcionales más utilizados en los desarrollos epoxi-siloxano son el 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) y el 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTES). Estos precursores se utilizan como modificadores de red ya que se enlazan formando reacciones epoxi-amino, considerándose precursores de polímeros orgánicos. En la reacción catalizada por ácido del GPTMS, la polimerización del resto de los grupos epoxi también se logra simultáneamente además de la formación de una red inorgánica, *produciendo recubrimientos híbridos transparentes uniéndose por enlaces covalentes*.

A modo de ejemplo se muestra una estructura típica de un recubrimiento híbrido epoxi-siloxano con precursores organosilanos GPTMS y TEOS y precursores de polímeros epoxi el DGEBA y el DETA:

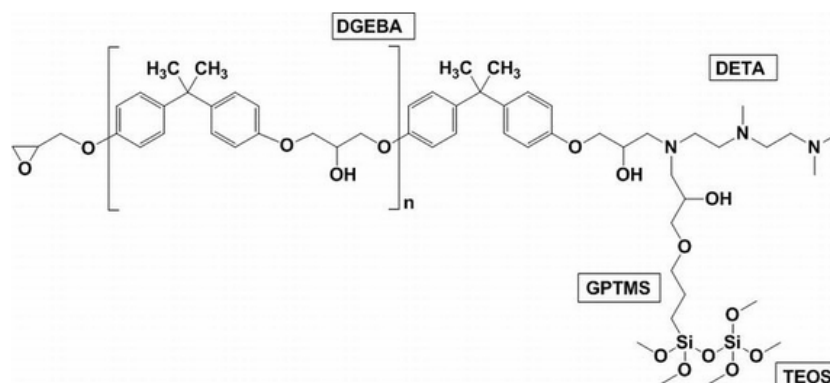


Figura 5. Estructura molecular del híbrido epoxi-siloxano.

Conclusiones para el desarrollo acrílico-siloxano:

- Los materiales híbridos para desarrollos acrílico-siloxano están muy extendidos para sustratos metal con muy buenos resultados.
- Los desarrollos acrílico-siloxano encontrados para el sustrato madera son escasos pero sus resultados son buenos.
- Los precursores organosilanos encontrados como aditivos para los recubrimientos sobre madera son compatibles con los precursores para generar recubrimientos híbridos acrílico-siloxano.
- También se han encontrado desarrollos con organosilanos para sustrato madera en los que se ha utilizado resinas de Metil-metacrilato con buenos resultados.
- Introducir en los desarrollos híbridos organosilanos las resinas acrílicas podrían mejorar las propiedades del recubrimiento original.

Con ello se seleccionan los desarrollos acrílico-siloxano como una vía de obtención de recubrimientos con alto potencial en desarrollos híbridos para el sustrato madera para obtener los objetivos marcados en este proyecto.

Este tipo de recubrimientos se enlazan a través del precursor organosilano MAPTMS que es el que tiene el grupo funcional metacril. En la siguiente figura se muestra a modo de ejemplo una posible ruta de síntesis.

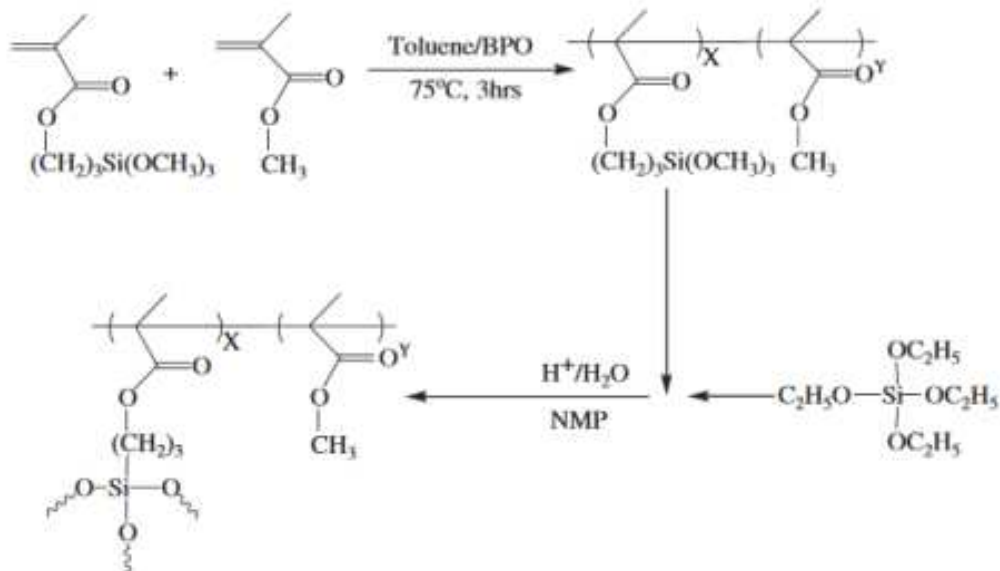


Figura 6. Síntesis de un material híbrido PMMA- sílica mediante sol-gel con MAPTMS como agente de acoplamiento.

Conclusiones para el desarrollo uretano-siloxano:

- Los materiales híbridos para desarrollos uretano-siloxano están muy extendidos para sustratos metal con muy buenos resultados.
- Los desarrollos uretano-siloxano encontrados para el sustrato madera presentan desarrollos complejos donde los organosilanos son aditivos o se introducen como polímeros independientes. Muy pocos se encuentran formando un híbrido Clase II como el que se pretende obtener. Los resultados son muy buenos.
- Los precursores organosilanos encontrados como aditivos para los recubrimientos sobre madera son compatibles con los precursores para generar recubrimientos híbridos uretano-siloxano.
- Existen productos comerciales con este tipo de desarrollos híbridos uretano-siloxano para las prestaciones de resistencia al rayado y abrasión. Aunque las casas comerciales todavía los comercializan a demanda.
- Presentan muy buena resistencia a las sustancias químicas y no presentan COVs.
- Introducir en los desarrollos híbridos organosilanos los precursores ureidos para generar polímeros híbridos de uretano-siloxona podrían mejorar altamente los recubrimientos de poliuretano originales para la madera.
- Los desarrollos encontrados en bibliografía de uretano-siloxano son complejos, pero el potencial que presentan en cuanto a sus propiedades hace interesante que se prueben dichos desarrollos o se busquen alternativas a ellos menos complejas.

Con ello se concluye que los desarrollos uretano-siloxano tiene un gran potencial sobre el sustrato madera, por lo que se seleccionan para alcanzar los objetivos marcados en este proyecto.

A continuación a modo de ejemplo se muestra una vía de desarrollo de dichos recubrimientos.

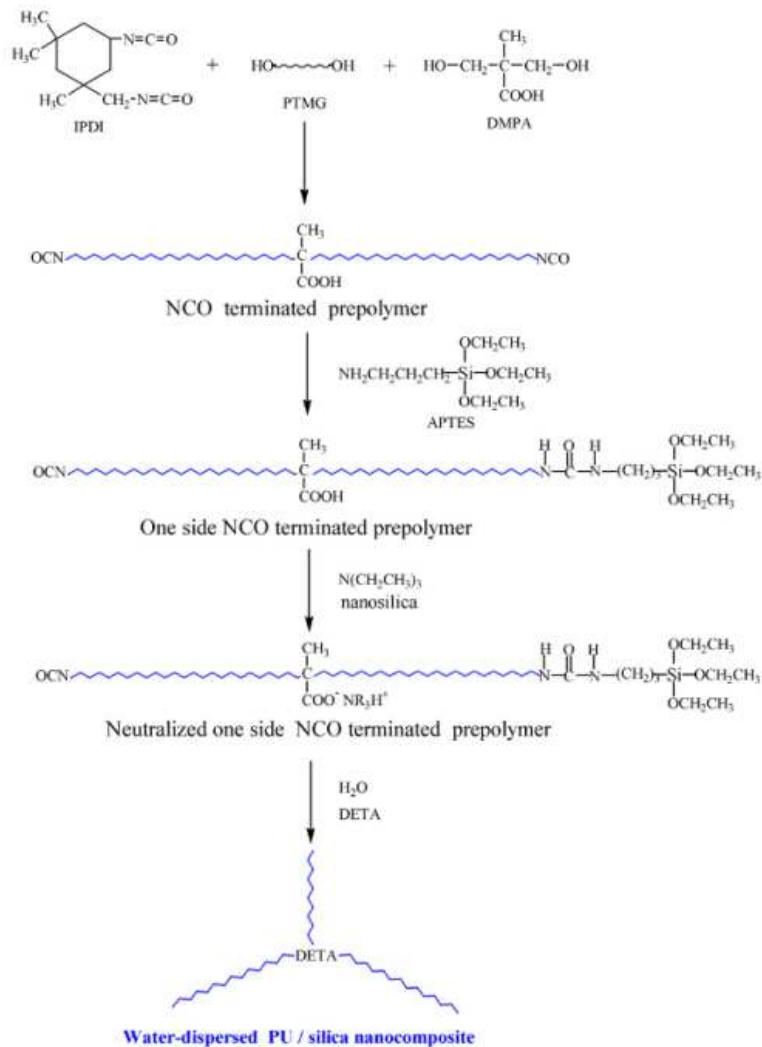


Figura 7. Síntesis de compuestos híbridos de PU / sílice a base de agua

PT 2. Selección y caracterización de sustratos, materias primas y métodos de ensayo.

Con la información tanto comercial como científica obtenida en el primer paquete de trabajo se lleva a cabo las pruebas de este segundo paquete de trabajo, PT2.

Tarea 2.1. Caracterización de materias primas y sustratos.

Por una parte, se ha recogido información de las distintas materias primas seleccionadas, propiedades químicas (estructura química, nº CAS, peso molecular, densidad,...) y aplicación. Listado de materias primas seleccionadas a priori para el desarrollo de los productos híbridos objeto de este proyecto:

- Dietilentriamina (DETA): Curante no organosilano
- 3-Aminopropyl(diethoxy)methylsilane (APDMES): Curante organosilano
- 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES): Curante organosilano
- 3-(Glycidyloxypropyl)trimethoxysilano (GPTMS): .Organosilano orgánico grupo epoxy

- Tetraethylorthosilicate (TEOS): Organosilano inorgánico
- Phenyltriethoxysilane (pHTEOS): Organosilano orgánico, grupo funcional fenilo
- Tetraorthosilicate (TMOS): Organosilano inorgánico
- Methyltriethoxysilane (MTES): Organosilano inorgánico
- Methacryloxypropyltrimethoxysilane (MAPTMS): Organosilano orgánico
- 1,2 Bis(triethoxysilyl)ethane (BTSE): Bis-silano entrecruzante
- Resina 1: Resina tipo epoxi
- Resina 2: Resina tipo epoxi
- Aditivo anticráter para organosilanos

Por otra parte, para el seguimiento de las formulaciones sol-gel mediante caracterización físico-química y microscópica, a medida que se van incorporando a la formulación final los distintos componentes se realiza una caracterización química de los que se considera necesario para el seguimiento de las mezclas finales. Esta caracterización se ha realizado principalmente mediante espectroscopia FT-IR. La información que se obtiene se utiliza durante todo el desarrollo del PT3. En la figura 10 se muestra a modo de ejemplo el espectro FTIR del precursor APTES.

Aunque estaba prevista inicialmente la caracterización mediante análisis de tamaño de partícula con DLS, el tipo de materias primas seleccionadas no es susceptible de ser analizado mediante esta técnica, como se comprobó además con algunas pruebas realizadas.

Por otra parte se han caracterizado las especies de madera seleccionadas mediante medidas de ángulo de contacto, absorción y rugosidad, lo que nos sirve para el estudio de la interacción recubrimiento –soporte. Los resultados se presentan en el entregable 2.1, pero se resumen en las tablas 5, 6 y 7.

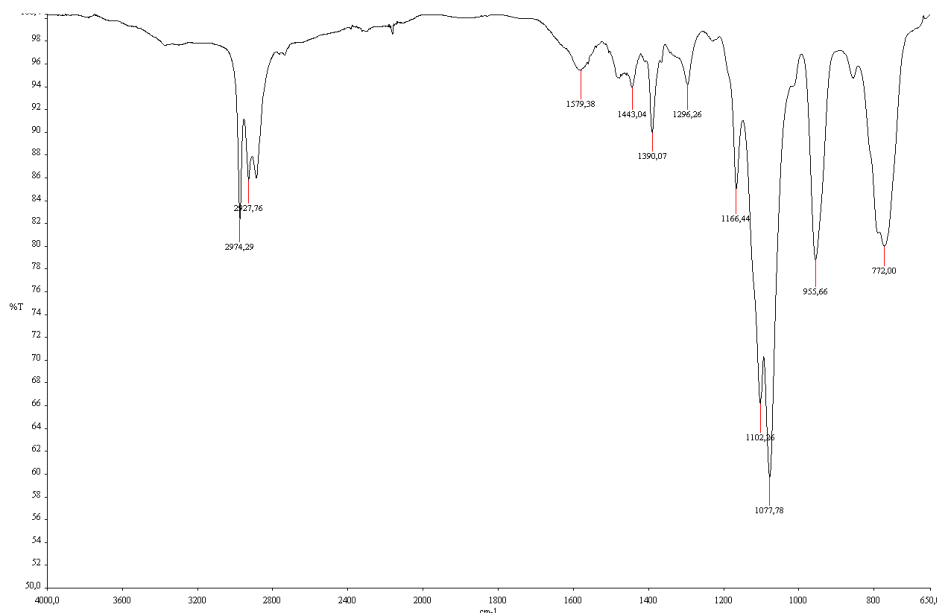


Figura 8. Espectro FT-IR de 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES): Curante organosilano. Figura 3 del entregable 2.1.

Tabla 5. Resultados ángulo de contacto.

SUSTRATO	Líquido testado	Ángulo de contacto			Resultado	
		X ₁	X ₂	X ₃	Promedio	Tiempo (s)
Fresno	Agua destilada	11	8	10	10±1	16
Haya	Agua destilada	12	9	9	10±2	14
Iroko	Agua destilada	12	21	23	19±6	19
Roble	Agua destilada	38	39	32	36±3	29

Tabla 6. Resultados obtenidos en la prueba de absorción de los soportes.

TIPO DE MADERA	TOLUENO
HAYA	103 mm
ROBLE	140 mm
FRESNO	133 mm
IROKO	97 mm

Tabla 7. Resultados rugosidad especies de madera

TIPO DE MADERA	Ra (µm)	Rz (µm)	Rq (µm)	Rt (µm)
Tablero de partículas rechapado haya	2,6 ± 0,3	11,5 ± 2,0	2,6 ± 0,3	11,5 ± 2,0
Tablero contrachapado de iroko	3,0 ± 1,6	11,4 ± 6,1	3,0 ± 1,6	11,4 ± 6,1
Tablero fibras chapado en roble	6,2 ± 3,4	30,7 ± 20,5	6,2 ± 3,4	30,7 ± 20,5
Tablero contrachapado de fresno	4,3 ± 1,7	15,6 ± 6,5	4,3 ± 1,7	15,6 ± 6,5

Tarea 2.2. Selección de métodos de ensayo y establecimiento de requisitos técnicos.

Se ha realizado una revisión de la normativa que aplica a los usos severos seleccionados, inicialmente suelos y superficies de trabajo para mobiliario, cocina, y mobiliario de uso público, con la finalidad, por una parte, de establecer los requisitos a cumplir por los nuevos

desarrollos, y por otra parte, seleccionar los métodos de ensayo de caracterización básica en el PT4 y de verificación de propiedades finales en el PT5.

Se ha detectado que si bien existen numerosas normas de métodos de ensayo a nivel europeo, no ocurre lo mismo con las normas de especificaciones según el uso final previsto. En este último caso existen normas de requisitos nacionales, pero no europeas, a excepción de las normas europeas de suelos que además de indicar métodos de ensayo establecen requisitos técnicos para cada ensayo indicado, que además permiten una clasificación de la idoneidad en función de que el uso sea general/ doméstico o severo/comercial.

Esto es así porque la normativa de especificaciones es muy difícil de pactar entre los expertos de los diferentes estados miembros del CEN (organismo europeo de normalización), al ser las tecnologías predominantes de los diferentes países algo diferentes entre ellos, por lo que indicar requisitos de comportamiento puede dar lugar a dificultades en la comercialización de determinados productos.

En el entregable 2.2 se indica para cada uso inicial seleccionado, la normativa existente, de ensayos y/o especificaciones, bien solo nacional, española, o europea, centrándonos en las normas que aplican a superficies recubiertas con procesos de acabado con recubrimientos orgánicos, y más concretamente en aquellas que tienen diferenciación para uso severo.

En la Tabla 8, (tabla 4 del entregable 2.2) se resumen las propiedades evaluadas mayoritariamente según normas específicas para cada uso final. Pero además existen otros ensayos que dan información adicional del comportamiento del producto, especialmente durante las etapas de desarrollo, como por ejemplo, resistencia a los choques térmicos, dureza Persoz, resistencia al frote,.....

Tabla 8. Alguna de las propiedades técnicas a evaluar según el uso final

Propiedades técnicas a evaluar según el uso final		
MOBILIARIO	COCINA	SUELOS
Adherencia	Adherencia	Adherencia
Resistencia al rayado	Resistencia al rayado	Resistencia al rayado
Resistencia al impacto	Resistencia al impacto	Resistencia al impacto
Resistencia al calor seco	Resistencia al calor seco 180°C	Elasticidad
Resistencia a agentes químicos	Resistencia a productos alimenticios y de limpieza.	Resistencia a agentes químicos
Solidez a la luz	Solidez a la luz	Solidez a la luz
Resistencia a la abrasión	Resistencia a la abrasión	Resistencia a la abrasión
Resistencia al calor húmedo	Resistencia al vapor de agua	Microrayado
Cold-check		

Aunque la propiedad que se evalúa es la misma, dependiendo de la norma, cambia el método, el tipo de valoración, los tiempos,y siempre los requisitos. Además no existe correlación entre los diferentes métodos de ensayo, con lo que, por ejemplo, si queremos saber si un

revestimiento es adecuado para mobiliario doméstico, cocina o suelos, tendríamos que hacer tres ensayos de abrasión diferentes, coincidiendo en este caso únicamente el equipo de ensayo, y lo mismo para el resto de ensayos.

En cuanto a los requisitos técnicos a alcanzar por los nuevos desarrollos objetivo de este proyecto, se concluye que el objetivo más ambicioso sería que los nuevos productos híbridos basados en la tecnología sol-gel fuesen capaces de alcanzar las prestaciones técnicas exigidas por el mercado para los revestimientos de:

- mobiliario, uso severo, tabla 5 del entregable 2.1
- mobiliario de cocina, planos de trabajo, uso intenso, tabla 11 del entregable 2.1
- suelos de laminados sintéticos para, mínimo, doméstico elevado o comercial moderado, clases 23 y 31, tabla 14 del entregable 2.1

tomando como referencia los valores obtenidos en la valoración de muestras de procesos de acabado y laminados sintéticos seleccionados como representación de lo existente en el mercado actualmente.

En base a la revisión de la normativa técnica y de especificaciones, al objetivo del proyecto, y teniendo en cuenta que durante la etapa de desarrollo inicial de producto la cantidad de muestra que se puede desarrollar es pequeña, se han seleccionado por una parte, métodos de ensayo que nos sirvan para la etapa de desarrollo y criba de productos, y por otra parte, los métodos que habrá que realizar para verificar que los productos finalmente seleccionados cumplen con los requisitos establecidos, comparándolos con los requisitos de mercado.

En el entregable 2.2, por una parte, se describen los métodos seleccionados para la criba inicial de productos que se listan a continuación:

- Valoración de aspecto.
- Ciclos de choque térmico.
- Dureza Persoz
- Resistencia al impacto, método del resorte.
- Resistencia al desgaste (Tribómetro).
- Resistencia a la abrasión por pérdida de masa.
- Resistencia al rayado lineal

Por otra parte, se detallan los métodos seleccionados para la verificación final de producto. El objetivo inicial es verificar para aquellos desarrollos que se vayan seleccionando, para que usos finales, de los inicialmente seleccionados son aptos, pero puesto que se necesitaría mucha cantidad de muestra, con el elevado coste asociado, siendo inviable en un proyecto de desarrollo como este, en base a los resultados de las pruebas de caracterización previas, se seleccionarán ensayos de cada uso, de entre los definidos en las tablas 5, 11, 13 y 14 del entregable 2.2, y en función de los resultados que se obtengan en estos ensayos se irá valorando con que otros ensayos continuar según el caso, pero lo más adecuado sería seguir la secuencia suelos-cocina-doméstico, de mayor a menor exigencia de prestaciones técnicas con resultados más elevados, tomando también como referencia los valores obtenidos en la valoración de muestras de procesos de acabado presentes actualmente en el mercado para

estos usos. En la Figura 9 se muestra la planificación prevista para los ensayos de verificación de adecuación al uso.

Para el caso concreto de la verificación de la resistencia al rayado y a la abrasión, puesto que existen diferentes métodos normalizados dependiendo del uso final previsto, se han seleccionado los métodos aplicables para los usos finales buscados, y se han realizado pruebas con los sustratos de referencia (recubrimientos orgánicos y laminados sintéticos), Tabla 9 para comprobar si existe una correlación entre ellos de manera que podamos seleccionar el método más adecuado y rápido para la etapa de criba inicial de formulaciones. Las muestras se diferencian entre ellas por la diferente naturaleza química, que a su vez les confiere diferente resistencia, pero además dentro de cada grupo se han seleccionado distintas calidades.

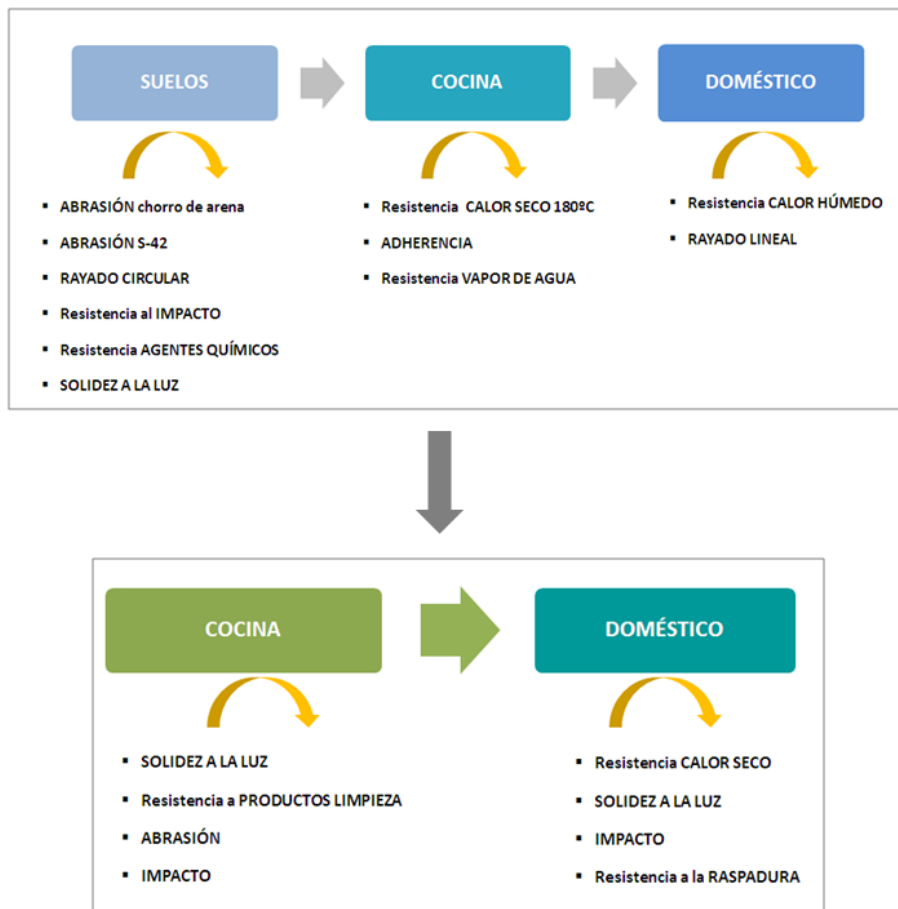


Figura 9. Planificación ensayos verificación de propiedades finales para adecuación al uso. (Figura 7 del entregable 2.2.)

Tabla 9. Descripción y código de las muestras seleccionadas y caracterizadas.

Código	Tipo de muestra
LS1	LAMINADO SINTÉTICO
LS2	LAMINADO SINTÉTICO
LS3	LAMINADO SINTÉTICO
PA1	PROCESO DE ACABADO PARA SUELOS
PA2	PROCESO DE ACABADO PARA SUELOS
PA3	PROCESO DE ACABADO PARA SUELOS

Los resultados de los diferentes ensayos realizados se presentan en el entregable 2.1., pero en las siguientes gráficas se puede ver la relación encontrada, para los métodos de abrasión, Figura 10, y para los métodos de rayado, Figura 11. Para comparar los métodos se ha valorado en cada caso, cada muestra, de 5 a 1, de mejor a peor. Se concluye que no existe correlación entre los ensayos que nos sirva para la criba inicial de productos, ni en abrasión ni en rayado, por lo que se seleccionará para las cribas iniciales aquel para el que se necesite menor cantidad de muestra, o el que proporcione un valor más objetivo, según sea el caso. Se ve como dependiendo de la muestra o no hay relación entre los ensayos, o coinciden dos ensayos pero sin seguir una tendencia e independientemente de que se trate de un laminado sintético o de un proceso de acabado.

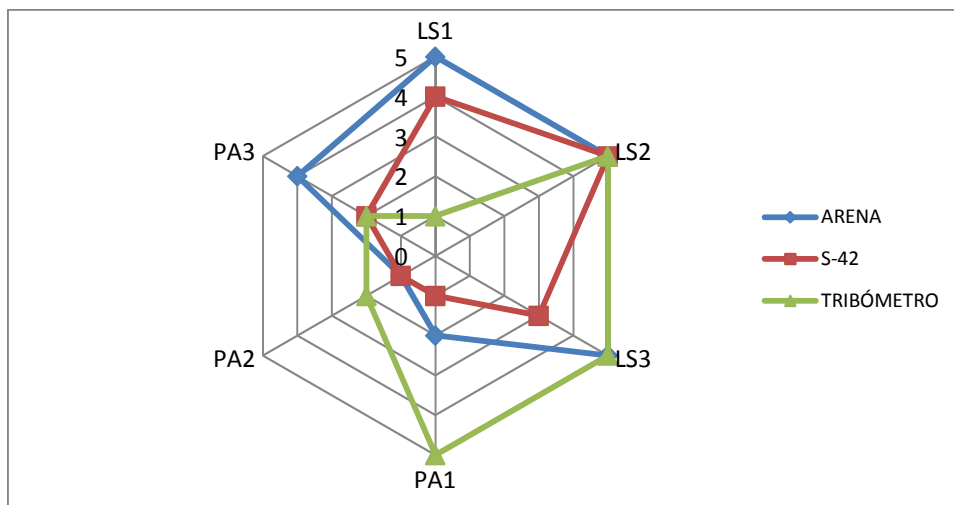


Figura 10. Comparativa resultados abrasión. Escala de 5 (mejor comportamiento a 1 (peor comportamiento).
Figura 11 del entregable 2.2.

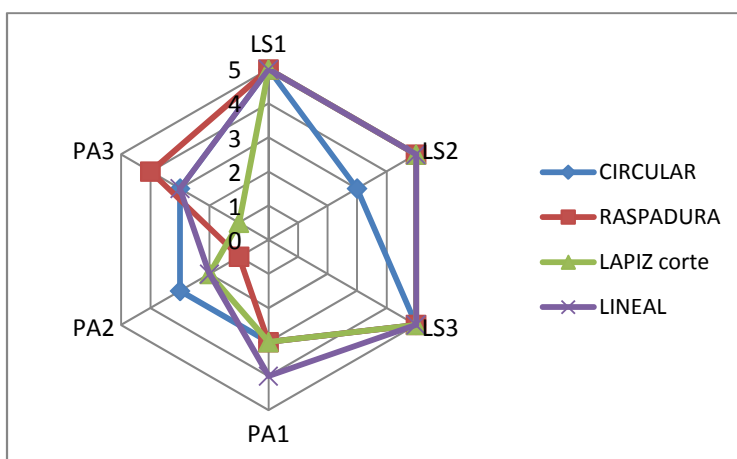


Figura 11. Comparativa resultados rayado. Escala de 5 (mejor comportamiento a 1 (peor comportamiento)). Figura 14 del entregable 2.2

Por otra parte, junto con las empresas que colaboran en el proyecto se han seleccionado siete procesos de acabado aplicados sobre las especies de madera seleccionadas en la tarea 2.1., todos ellos disponibles comercialmente, tanto para uso general como para uso severo, y se han realizado diferentes pruebas para verificar sus prestaciones técnicas, de manera que los resultados servirán como referencia para establecer los requisitos técnicos que deben alcanzar los nuevos desarrollos para superar el estado de la tecnología actual.

Las empresas colaboradoras han aportado las muestras según las necesidades planteadas, y en el caso de los fabricantes de pinturas y barnices participantes han realizado además las aplicaciones sobre los sustratos indicados.

En la Tabla 10 se resumen los procesos de acabado seleccionados, preparados y ensayados para esta tarea. Se ha intentado abarcar las diferentes opciones que existen comercialmente: en base agua, en base disolvente, de curado UV y para diferentes usos, general e intenso o severo.

Tabla 10. Resumen de los procesos de acabado seleccionados (tabla 30 del entregable 2.2)

EMPRESA	CODIGO	PROCESO	SOPORTE	DESCRIPCIÓN PROCESO
A	A_1_r	1	Roble macizo	Proceso al disolvente _ uso suelos
	A_2_r	2	Roble macizo	Proceso en base agua _ parqués
	A_3_r	3	Roble macizo	Proceso en base agua_tarimas exterior
B	B_1_r		MDF_ROBLE	
	B_1_f	1	contrachapado_FRESNO	Proceso al agua_uso doméstico
	B_1_i		contrachapado_IROKO	
	B_2_r		MDF_ROBLE	
	B_2_f	2	contrachapado_FRESNO	Proceso al disolvente_uso moderado
	B_2_i		contrachapado_IROKO	
	B_3_r		MDF_ROBLE	
	B_3_f	3	contrachapado_FRESNO	Proceso altos sólidos_tránsito elevado
	B_3_i		contrachapado_IROKO	
AIDIMME	M_0_f	0	contrachapado_FRESNO	Proceso suelos de interior_curado UV

Los resultados completos se indican de forma detallada en el entregable 2.2 pero a continuación se muestran algunas de las gráficas comparativas que resumen los resultados obtenidos en algunos de los ensayos realizados.

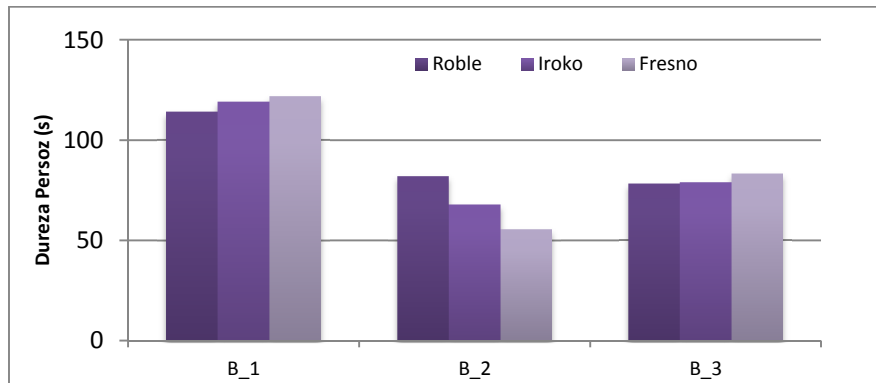


Figura 12. Comparativa de la dureza Persoz de los diferentes procesos B1, B2 y B3 aplicados sobre 3 ESPECIES DE MADERA. Figura 29 del entregable 2.2.



Figura 13. Muestra M0_f tras 40 ciclos de cold-check Imagen con equipo de análisis a 6,5x. Gritas finas lineales debidas al agrietamiento de los poros del fresno. Aparecen en menor cantidad que en el soporte en crudo. Figura 31, entregable 2.2.

Para los diferentes ensayos de abrasión, al igual que en las muestras estudiadas para ver si existía correlación entre los ensayos de propiedades mecánicas, apartado 4.3, se ha valorado en cada caso, cada muestra, de 5 a 1, de mejor a peor resultados, Figura 14. Se ve como dependiendo de la muestra o no hay relación entre los ensayos, o coinciden dos ensayos pero sin seguir una tendencia clara.

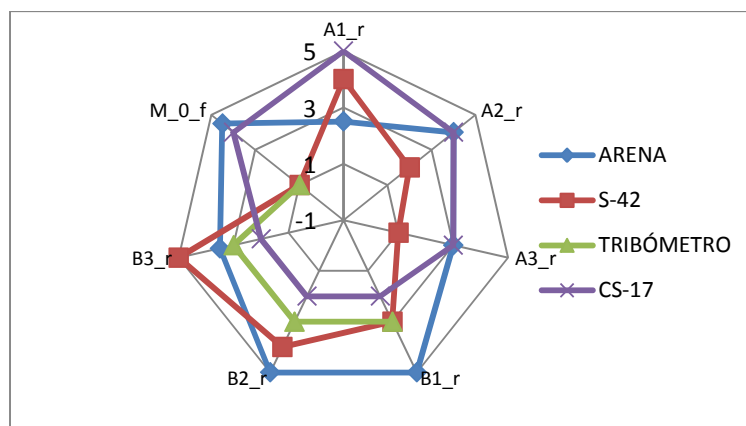


Figura 14. Comparativa resultados abrasión. Escala de 5 (mejor comportamiento a 1 (peor comportamiento). Figura 44, entregable 2.2.

También se han realizado los dos métodos de rayado circular y lineal, y la diferencia de efecto de un método y otro se puede valorar en las figuras 18, 19 y 20, que se muestran a modo de ejemplo. Los resultados se resumen en la tabla 11 y en la gráfica de la Figura 15.

La mayor resistencia al rayado circular se obtiene con las muestras A1_r, B3_f y M0_f. Entre los procesos A, se observa la misma tendencia que en el resto de pruebas, A1 mayor resistencia que A2 y estos mayor que A3. En los procesos B, en este caso, no hay diferencias significativas entre procesos ni entre sustratos para un mismo proceso, excepto B3_f que se comporta significativamente mejor que el resto.

Tabla 11. Resultados obtenidos para la resistencia al rayado circular (N)

Fuerza que forma un círculo doble continuo > 90% (N)	
Muestra	Valor inferior
A_1_r	2,5
A_2_r	1,5
A_3_r	< 0,5
B_1_r	2,0
B_2_r	2,0
B_3_r	2,0
B_1_i	2,0
B_2_i	2,0
B_3_i	< 1,5
B_1_f	< 1,5
B_2_f	2,0
B_3_f	3,0
M0_f	2,5

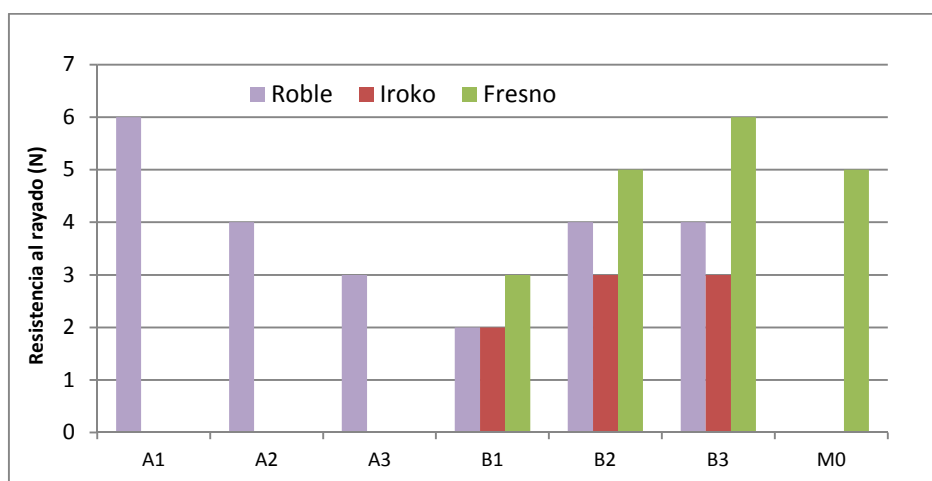


Figura 15. Comparativa de la resistencia al rayado lineal en función de la especie de madera.

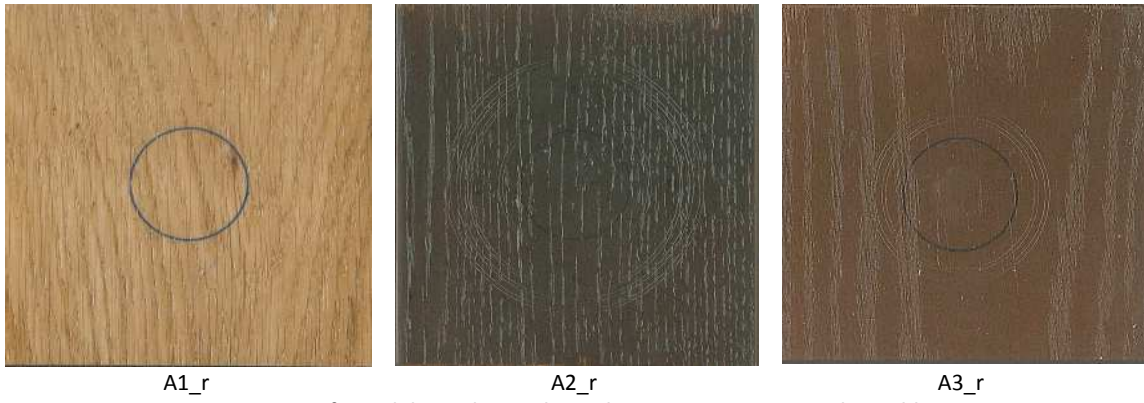


Figura 16. Efecto del rayado circular en las muestras A1 a A3 sobre roble.

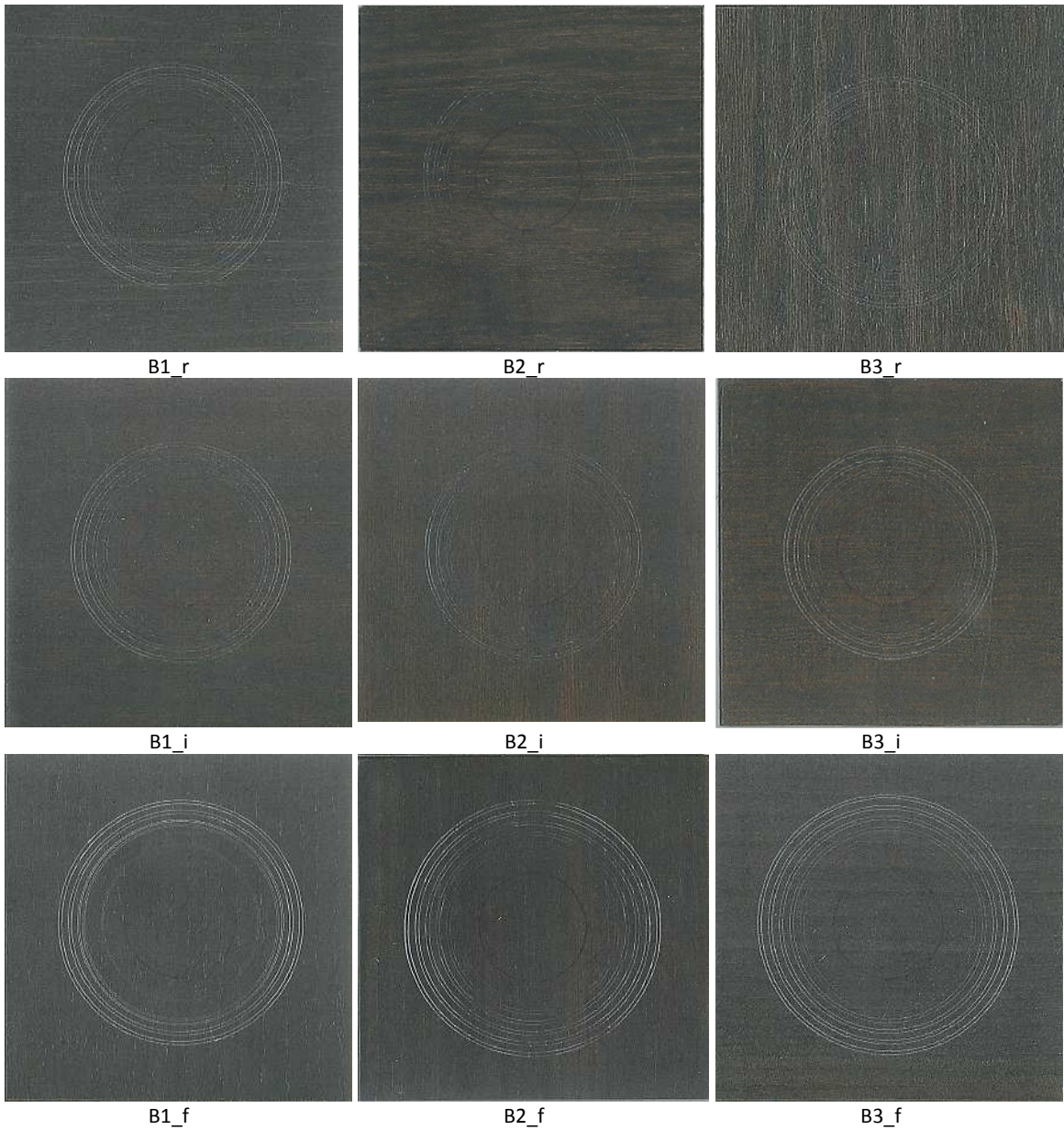


Figura 17. Efecto del rayado circular en las muestras B1 a B3 sobre roble, iroko y fresno.

En general, los procesos que mejor resistencia al rayado lineal presentan son el proceso A1 sobre roble y el proceso B3 sobre fresno. Entre los procesos A se sigue la misma tendencia observada en otros ensayos de propiedades mecánicas, siendo que A1 se comporta mejor que A2 y estos mejor que A3. Entre los procesos B, como también ocurre en las otras pruebas, B1 tiene menor resistencia que B2 y B3, mientras que entre B2 y B3, en este caso, las diferencias no son significativas, y respecto a otros ensayos de pruebas mecánicas depende de la propiedad evaluada, del método, así como de la especie de madera utilizada, pero sin observarse una tendencia clara. En este caso en concreto, en cuanto a la influencia de la especie de madera, Figura 15, la tendencia general observada es que se obtienen mejores resultados en fresno que en roble y los peores en iroko, pero sin que exista una explicación para ello.

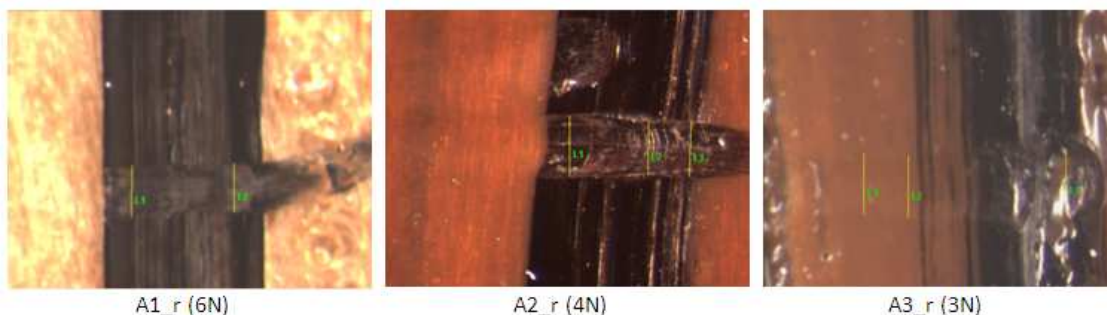


Figura 18. Muestras A1 a A3. Efecto de rayado con carga máxima que produce una anchura de raya $\leq 0,3$ mm. Figura 49, entregable 2.2.

El ensayo de impacto se realiza según el método de la norma UNE EN 438-2:2016 /UNE EN 13329:2007+A1:2009, anexo F. La resistencia al impacto es el valor máximo de la fuerza aplicada al resorte, en Newtons, para la cual no se produce daño en una serie de varios impactos, calculando la media con aproximación de 1N. Los resultados se resumen en la Figura 19.

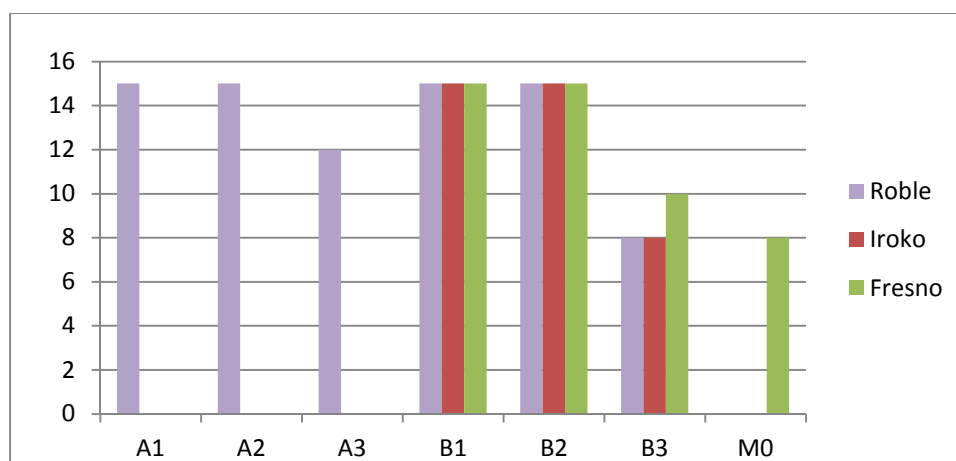


Figura 19. Comparativa de la resistencia al impacto en función de la especie de madera.

Tarea 2.3. Selección y caracterización de recubrimientos comerciales.

En el paquete de trabajo 1 se realizó una búsqueda de recubrimientos híbridos comerciales para madera. No existiendo mucha variedad disponible en el mercado y solo se pudo conseguir muestra de dos productos con los que se han realizado pruebas para estudiar la interacción de este tipo de recubrimientos con la madera, para poder acumular experiencia para la aplicación de los nuevos desarrollos. De estos dos productos, uno es para protección de la madera para exterior, por su carácter hidrófobo, producto A, y el otro es para mejorar prestaciones mecánicas, producto B.

Se ha determinado su contenido en sólidos, y se han caracterizado mediante espectroscopia FTIR, además se ha medido el ángulo de contacto y se han hecho pruebas de absorción. Los resultados se presentan en el entregable 2.2.

Con estos dos productos se han realizado pruebas de aplicación y caracterización para estudiar la interacción con las especies de madera seleccionadas, valorando si existen diferencias dependiendo de la especie de madera, para ver si es necesario el desarrollo específico para cada especie o grupo de especies de madera. Se ha valorado la extensibilidad, la absorción, y la apariencia final de la aplicación (rugosidad, transparencia, aparición de defectos tras la aplicación,..). Los resultados se presentan en el entregable 2.2 pero a modo de ejemplo se muestran las siguientes imágenes.



Producto para tratamiento de la madera en exterior.



Producto para mejora de propiedades mecánicas.

Figura 20. Ejemplo de aplicaciones sobre iroko y haya. Gramajes de izquierda a derecha: 100 – 200 – 300 g/m². Figuras 61 y 62 del entregable 2.2.

En las siguientes gráficas se resumen algunos de los resultados obtenidos para cada parámetro valorado, comparando los dos productos, figuras 64, 66 y 67 del entregable 2.2.

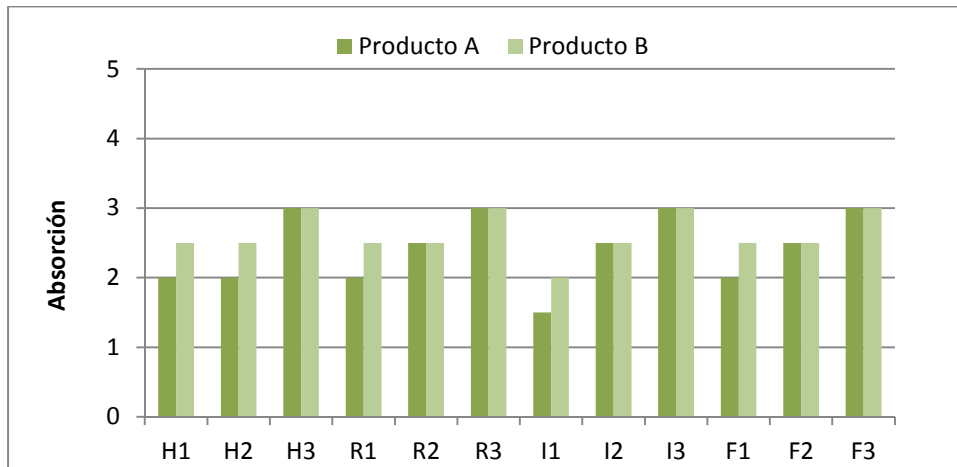


Figura 21. Comparativa de la ABSORCIÓN de los dos recubrimientos híbridos comerciales testados. Figura 64, entregable 2.2

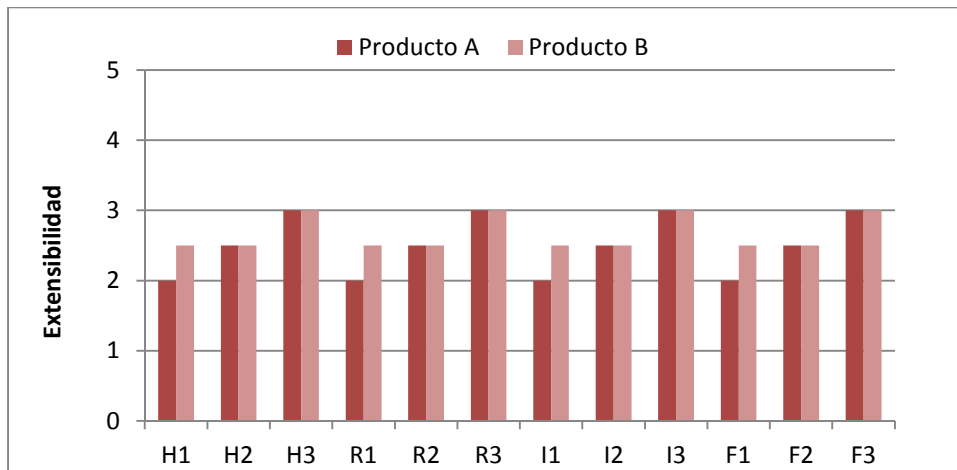


Figura 22. Comparativa de la EXTENSIBILIDAD de los dos recubrimientos híbridos comerciales testados.

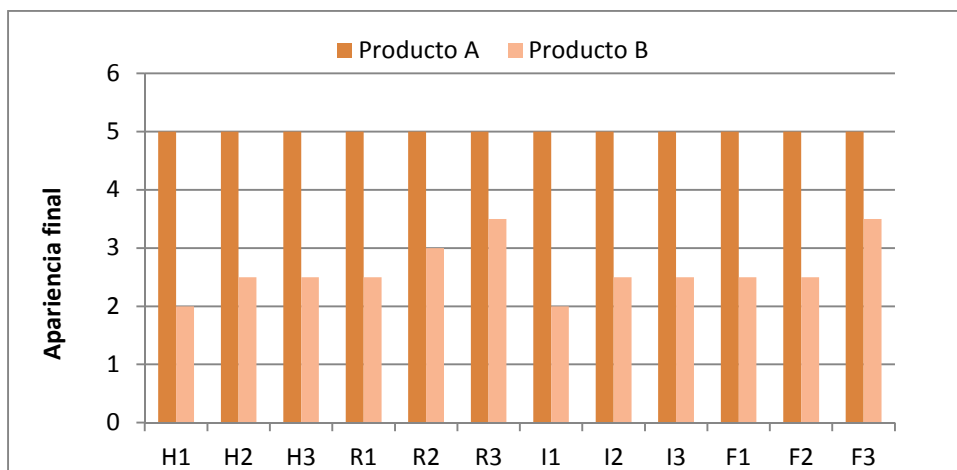


Figura 23. Comparativa de la APARIENCIA FINAL de los dos recubrimientos híbridos comerciales testados.

Se ha evaluado la posible aparición de defectos tras choques térmicos, y se han hecho pruebas preliminares de resistencia a la abrasión.

En las pruebas de choque térmico, el producto de tratamiento de la madera para exterior como no forma película de acabado no da lugar a grietas pero no protege de la aparición de las mismas en el sustrato. En el caso del producto para mejora de propiedades mecánicas, que sí que forma película de acabado, en las aplicaciones sobre haya no se detecta ningún defecto ni siquiera para el gramaje de 300 g/m² que podría ser delicado por elevado, mientras que en las aplicaciones sobre fresno, a partir de 200g/m² empieza a detectarse alguna grieta en la película de acabado, aumentando para el gramaje más alto. Tras analizar estas muestras con equipo de análisis de imagen, se observa claramente que el agrietamiento del recubrimiento se debe al agrietamiento de la chapa de madera que acaba provocando el agrietamiento del recubrimiento, lo que coincide con lo observado para el proceso MO_f de curado UV cuando se aplicaba sobre fresno.



Figura 24. Muestras con película de acabado con recubrimiento híbrido aplicada sobre haya. De izquierda a derecha 100 – 200 – 300 g/m². En rojo se han marcado las grietas detectadas. Figura 71, entregable 2.2

En lo que respecta a las pruebas de abrasión, en este caso se ha realizado con lijas s-42 según UNE EN 13329 por ser un método más agresivo. En la siguiente gráfica se resumen los resultados comparados con los procesos convencionales ensayados en la tarea 2.2.

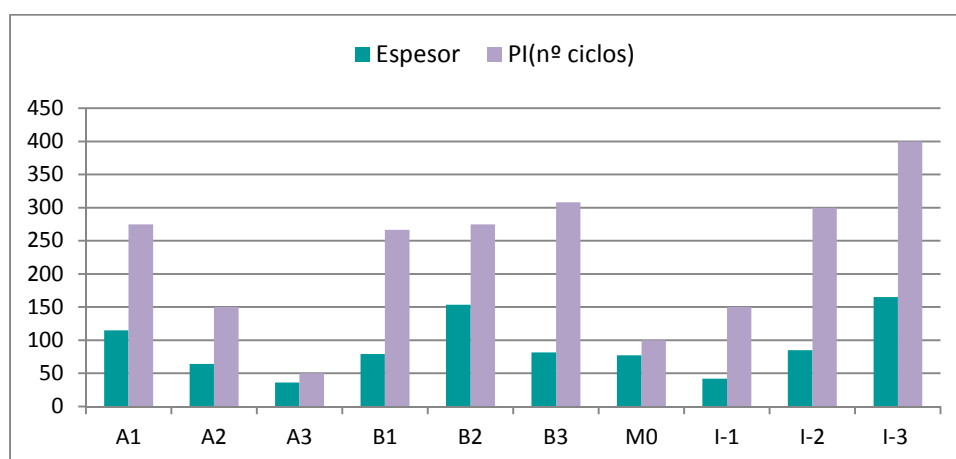


Figura 25. Comparativa resistencia a la abrasión del recubrimiento híbrido que forma película, con los procesos de acabado convencionales ensayados en este estudio. Figura 73, entregable 2.2.

PT3. Desarrollo de recubrimiento híbrido sol-gel para la madera.

Para la anualidad 2017-2018 el desarrollo que se ha realizado es el de un recubrimiento híbrido tipo epoxi-siloxano.

PT4. Aplicación y curado. Caracterización básica

Durante la anualidad 2017-2018 se han realizado tareas de aplicación y curado en distintos sustratos, principalmente en Haya y Fresno para los recubrimientos desarrollados tipo epoxi-siloxano. Se han probado distintos métodos de aplicación y distintas condiciones de curado. A modo de ejemplo, se muestra algunas de las aplicaciones realizadas.



Figura 26. Serie APDMES_1.5_E aplicadas.



Figura 27. Serie APDMES_DETA_1.5_F1.5H aplicadas.



Figura 28. Detalle del recubrimiento sobre Fresno de la Formulación APDMES 1.5E aplicado con pincel.

PT5. Verificación de propiedades técnicas finales.

En el paquete de trabajo 5, se han preparado soportes y probetas para las aplicaciones. Y de uno de los productos, Formulación APDMES 1.5E, que se ha podido seleccionar en base a los resultados de los paquetes de trabajo 3 y 4, se van preparando mezclas y realizando las aplicaciones, que tienen que ser inmediatas, mejorando la aplicación para mejorar el aspecto final, requisito indispensable. Se van preparando probetas para los ensayos y se están verificando propiedades técnicas finales para diversos usos. Este paquete de trabajo finaliza en la segunda anualidad.

3. Bibliografía

- [1] BRINKER C.J y SCHERER G. W. *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press Limited. 1990. ISBN: 978-0-12-134970-7
- [2] Síntesis sol-gel. Universidad de Oviedo [Consulta: 20 Febrero 2018] <<http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema4.MaterialesCERAMICOS.SintesisSOL.GEL.pdf>>
- [3] GARCÍA M.T., *Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en disilanos como unidades estructurales*. Director: Dr. Urbano Manuel Díaz Morales. Tesis doctoral. Universitat Politecnica de Valencia, Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química, 2012.
- [4] CHATTOPADHYAY D.K. y RAJU K.V.S.N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in polymer science*, 2007, vol. 32, p. 352-418.
- [5] TSHABALALA M. et al., *Surface chemistry and moisture sorption properties of wood coated with multifunctional alkoxysilanes by sol-gel process*, 2002.
- [6] KANOKWIJITSILP T. et al. Development of abrasion resistance SiO₂. *Progress in Organic Coatings*, 2016, vol. 93, p. 118-126.

- [7] GOMMANSRECENT L.H.P. et al. Advances in polysiloxane coatings. *Ameron (New Zealand) Limited, Ameron (Australia) Pty.*
- [8] H. NI ET AL. Polyurea/polysiloxane creamer coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2000, vol. 30
- [9] H. NI ET AL Preparation and characterization of alkoxyane functionalized isocyanurates. *Polymer*, 2000, vol 41, p. 57-71
- [10] SCHOTTNER G. Hybrid sol-gel derived polymers. Applications of multifunctional materials, *Chem. Mater*, 2001, vol. 13, p. 3422-3435
- [11] S. ZHOU ET AL. The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 45, p. 33-42, 2002
- [12] TSHABALALA M. y GANGSTAD J. Accelerated weathering of wood surfaces coated with multifunctional alkoxy silanes by sol-gel deposition. *Journal of Coatings Technology*. Vol. 75, No. 943, 2003
- [13] MAI C. y MILITZ H. Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds - a review, *Wood Sci Technol*, Vol. 37, 2004, p. 453-461
- [14] DONATH S. ET AL. Wood modification with alkoxy silanes, *Wood Sci Technol*, 2004, Vol. 38, p. 555-566
- [15] C.A.S. HILL ET AL. The use of organo alkoxy silane coupling agents for wood preservation, *Holzforchung*, Vol. 58, p. 316-325, 2004
- [16] SANCHEZ C. ET AL. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites, *J. Mater. Chem*, 2005, Vol. 15, p. 3559-3592.
- [17] INNOCENZI, KIDCHOB y YOKO, Hybrid organic-inorganic sol-gel materials based on epoxy-amine systems, *Journal of Sol.Gel Science and Technology*, Vol. 35, p. 225-235, 2005
- [18] SHAO- RONG LU. Preparation and characterization of epoxy-silica hybrid materials by the sol-gel process. *Journal of materials science*. Vol. 40, p. 1079-1085, 2005.
- [19] R. ZANDI-ZAND ET AL. Silica based organic-inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings*. Vol. 53, 2005, p. 286-291
- [20] JUY-MING YEH ET AL. Anticorrosively enhanced PMMA-SiO₂ hybrid coatings prepared forma the sol-gel approach with MSMA as the coupling agent, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, p. 1788-1795, 2006.
- [21] RODRIGUEZ R. et al. Abrasion properties of alkyd and acrylic-based polymer-ceramic nano-hybrid coatings on wood surfaces. *Materials Research Innovations*, 2006, Vol. 10:2, p. 193-206.
- [22] TANGLUMLERT W. ET AL, Hard-coating materials for poly(methyl methacrylate) from glycidoxypropyltrimethoxysilane-modified silatrane via a sol-gel process, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 200, 2006, p. 2784-2790
- [23] VINCENTZ NETWORK, New routes to sol-gel systems, *European Coatings Journal*, 2006
- [24] H. T. JEON ET AL. Synthesis and characterizations of waterborne polyurethane-silica hybrids using sol-gel process, *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng, Aspects*, Vol. 302, 2007, p. 559-567

- [25] D. K. CHATTOPADHYAY, K. V. S. N. RAJU, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications, *Prog. Polym. Sci*, Vol. 32, 2007, p. 352-418
- [26] M. A. TSHABALALA y L.-P. SUNG. Wood surface modification by in-situ sol-gel deposition of hybrid inorganic-organic thin films, *J. Coat. Technol. Res.*, Vol. 4, p. 483-490, 2007
- [27] NCUBE E. Use of a simple abrasive-wear resistance test device to assess the suitability of selected hardwoods for wood flooring. *Scientific Research and Essay*, 2008, Vol. 3 (5), p. 168-173.
- [28] AMERIO E. ET AL. Scratch resistance of nano-silica reinforced acrylic coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 62, 2008, p. 129-133
- [29] MAHLTIG B. ET AL. Functionalising Wood by nanosol application, *J. Maer. Chem*, 2008, Vol. 18, p. 3180-3192
- [30] GAO Z. et al. Polyurethane-solid wood composites.II. Flammability parameters. *College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University*, 2009, vol. 113, p. 3279-3285.
- [31] J. NILLOLA ET AL., Effect of curing process on simulated antisoiling properties of sol-gel coating on pine sapwood, *J. Coat. Technol. Res.*, Vol.7, p. 441-448, 2010
- [32] J. LI ET AL., Growth of TiO₂ coating on wood surface using controlled hydrothermal method at low temperatures, *Applied Surface Science*, Vol. 256, 2010, p.5046-5050
- [33] FUFA N. U. ET AL, Nano-Based coating and the influence on the hygroscopic properties of Wood, *Technical advances and applications in nanotech products*, 2010.
- [34] SANGERMANO M. y MESSORI M. Scratch resistance enhancement of polymer coatings. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2010, Vol. 295, p. 603-612.
- [35] KOUBAA A. et al. Surface properties of methyl methacrylate hardened hybrid poplar Wood, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, vol. 123, p. 1428-1436.
- [36] ZHAI L. et al. Synthesis of TiO₂-SiO₂ waterborne polyurethane hybrid with amino-siloxane terminated via a sol-gel proces. *Materials letters*, 2012, Vol. 89, p. 81-85.
- [37] F. GRAZIOLA ET AL., Three-components organic-inorganic hybrid materials as protective coatings for wood: Optimisations, synthesis, and characterisation, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 74, 2012, p. 479-490
- [38] BRITA U. ET AL., Chemical aspects of wood modification by sol-gel-derived silica, *Wood Sci. Technol*, VOL. 47, 2013, p. 83-104
- [39] PETER H. ET AL., Highly corrosion resistant siloxane-polymethyl methacrylate hybrid coatings, *J. Sol-Gel Technol*, Vol. 63, p. 266-274, 2012
- [40] SIMONA M. ET AL., Hybrid alkosylsilane-zirconium-oxocluster copolymers as coatings for wood protection, *Appl. Mater. Interfaces*, 2012, Vol. 4, p. 4871-4881
- [41] Y. QUIAO, W. LI, G. WANG, X. ZHANG AND N. CAO, Application of ordered mesoporous silica nanocontainers in anticorrosive epoxy coating on magnesium alloy surface, *RSC Adv.*, 2015
- [42] RAGHAVAN S. ET AL., Multifuncional sol-gel coatings for protection of Wood, *Wood Material Science & Engineering*, Vol. 8, p. 226-233, 2013

- [43] DING W. et al. Mechanical properties of MMA-hardened hybrid poplar Wood. *Industrial Crops and Products*, 2013, vol. 46, p. 304-310.
- [44] F. KHELIFA ET AL., Sol-gel incorporation of silica nanofillers for tuning the anti-corrosion protection of acrylate-based coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 76, 2013, p. 900-911
- [45] VEIGEL S. et al. Improving the mechanical resistance of waterborne wood coatings by adding cellulose nanofibres. *Reactive & Functional Polymers*, 2014.
- [46] R. TAURINO ET AL., Preparation of scratch resistant superhydrophobic hybrid coatings by sol-gel process, *Progress in Organic Coatings*, 2014
- [47] S. V. LAMAKA ET AL., Fault-tolerant hybrid epoxy-silane coating for corrosion protection of magnesium alloy AZ31, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 80, 2015, p. 98-105
- [48] F. C. DOS SANTOS ET AL., On the structure of high performance anticorrosive PMMA-Siloxane-Silica hybrid coatings, *RSC Adv.*, 2015
- [49] HARB S.V. et al. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosión protection of metallic surfaces. *New Technologies in Protective Coatings*, 2017, Chapter 2.
- [50] E. MAYA.-VISUET ET AL., The effect of TiO₂ as a pigment in a polyurethane/polysiloxane hybrid coating/aluminium interface based on damage evolution, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 83, 2015, p. 36-46
- [51] ABDOLAHZADEH M. ET AL., Adhesion and long-term barrier restoration of intrinsic self-healing hybrid sol-gel coatings, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016
- [52] T. KANOKWIJITSILP ET AL., Development of abrasion resistance SiO₂ nanocomposite coating for teak Wood, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 93, 2016, p. 118-126
- [53] M. ECHEVERRIA ET AL., Viability of epoxy-siloxane hybrid coatings for preventing steel corrosión, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 92, 2016, p. 29-43
- [54] XIAOYING D. ET AL., Wood-based nanocomposite derived by in-situ formation of organic-inorganic hybrid polymer within wood via a sol-gel method, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017
- [55] RAINER L. ET AL, Coating material with high scratch resistance - US 20150191625 A1, 2015
- [56] WILFRIED K. ET AL, Amino acid-modified siloxanes, process for preparing them and application- US 9481695 B2, 2016
- [57] CHRISTIAN W. ET AL., Novel, easily synthesizable, spontaneously watersoluble, essentially voc-free, environmentally friendly (meth)acrylamido-functional siloxanol systems, process for preparation there of and use- US 20160222038 A1, 2016
- [58] BRIAN D. BMMEL ET AL., Inorganic composite coatings comprising novel functionalized acrylics - WO 2014140846 A2, 2014
- [59] MATTHEW S. SCOTT ET AL., Coating compositions exhibiting corrosion resistance properties, related coated articles and methods - US 8748007, 2014
- [60] BO H. GIMVANG, Corrosion and abrasion resistant coating - US 8075679 B2, 2011
- [61] ZHIKAI WANG ET AL., Organic-inorganic hybrid material compositions and polymer composites - US 20140128495 A1, 2014

- [62] CHYI-MING LEU ET AL., Organic-inorganic hybrid material and fabrication method thereof-US 20110130495 A1, 2012
- [63] NORMAN R. MOWRER, Epoxy siloxane coating compositions - US 8846827 B2, 2013
- [64] A.K, SINGH ET AL., Anti-corrosion sol-gel hybrid coating on zinc and zinc alloy steel sheets and preparing method thereof - WO 2010095146 A1, 2010
- [65] ZHENG ET AL., Organic and inorganic coating material based on sol-gel technique and preparation method thereof - CN 105176394 A, 2015
- [66] KIRK KRAMER y LISA K. SALET, Ambient curable corrosion resistant sol-gel coating and composition and process for making the same - EP 3004419 A2, 2014
- [67] INNOCENZI, KIDCHOB y YOKO, Hybrid organic-inorganic sol-gel materials based on epoxy-amine systems, Journal of Sol.Gel Science and Technology, Vol. 35, p. 225-235, 2005
- [68] SHAO- RONG LU. Preparation and characterization of epoxy-silica hybrid materials by the sol-gel process. Journal of materials science. Vol. 40, p. 1079-1085, 2005.
- [69] S.V. HARB et al. Siloxane-PMMA hybrid anti-corrosion coatings reinforced by lignin Surface & Coatings Technology 275 (2015) 9-16
- [70] F.B. DO SANTOS et al. On the structure of high performance anticorrosive PMMA-Siloxane-Silica hybrid coatings. RSC Adv., 2015
- [71] F. KHELIFA eta al. Sol-gel incorporation of silica nanofillers for tuning the anti-corrosion protection of acrylate-based coatings. Progress in Organic Coatings 76 (2013) 900–911
- [72] P. HAMMER et al. Highly corrosion resistant siloxane-polymethyl methacrylate hybrid coatings. J Sol-Gel Sci Technol (2012) 63:266–274
- [73] J.M YEH et al. Anticorrosively enhanced PMMA-SiO₂ hybrid coatings prepared forma the sol-gel approach with MSMA as the coupling agent. Surface & Coatings Technology 201 (2006) 1788–1795
- [74] E. VISUET et al. The effect of TiO₂ as a pigment in a polyurethane/polysiloxane hybrid coating/aluminium interface based on damage evolution. Progress in Organic Coatings 83 (2015), 36–46
- [75] L. ZHAI et al. Synthesis of TiO₂-SiO₂waterborne polyurethane hybrid with amino-siloxane terminated via a sol-gel process. Materials Letters 89 (2012) 81–85
- [76] H.T. JEON et al. Synthesis and characterizations of waterborne polyurethane-silica hybrids using sol-gel process. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 302 (2007) 559–567
- [77] S. ZHOU et al. The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica. Progress in Organic Coatings 45 (2002) 33–42
- [78] H. NI et al. Preparation and characterization of alkoxyane functionalized isocyanurates. Polymer 41 (2000) 57
- [79] H. NI et al. Polyurea/polysiloxane ceramer coatings. Progress in Organic Coatings 38 (2000) 97–110