

2018

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

Nº Expte IMDEEA/2018/72

Resultados.

AIDIMME



GENERALITAT
VALENCIANA

IVACE
INSTITUTO VALENCIANO DE
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de
Desarrollo Regional
Una manera de hacer Europa

"Proyecto cofinanciado por los Fondos FEDER,
dentro del Programa Operativo FEDER
de la Comunidad Valenciana 2014 - 2020"



Contenido

.....	1
1. Objetivos.....	3
2. Resultados.....	4
3. Bibliografía.....	48

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

En la siguiente tabla se indican los paquetes de trabajo del proyecto y se resumen las fechas de finalización de cada paquete de trabajo:

PT Nº	Nombre	Mes / Año finalización
1	Estudio del estado del arte. Tecnología y materias primas. Interacción producto-superficie.	09-2017
2	Selección y caracterización de sustratos, materias primas y métodos de ensayo.	12-2017
3	Desarrollo de recubrimiento híbrido sol-gel para la madera	10-2018
4	Aplicación y curado. Caracterización básica	12-2018
5	Verificación de propiedades técnicas finales.	06-2019
6	Gestión y coordinación del proyecto.	06-2019
7	Difusión del proyecto.	06-2019
8	Transferencia y promoción de los resultados.	06-2019

En el PT3, iniciado en la primera anualidad y finalizado en esta, se ha trabajado en el desarrollo de recubrimientos híbridos. Se han abordado dos líneas para el desarrollo de producto, por una parte, síntesis con reacciones químicas entrelazadas entre sí, de hidrólisis-condensación de los siloxanos y las propias de las resinas utilizadas y, por otra parte, formulación de productos híbridos, pero partiendo de resinas base que se combinan con resinas que ya contienen grupos silanos entrelazados o con aditivos inorgánicos con base de sílice en tamaño nanométrico.

Conforme se iban desarrollando los productos se estudiaban las condiciones de aplicación más adecuadas y se iba realizando una caracterización inicial en el PT4. Este paquete de trabajo nos ha servido como criba inicial de productos, valorándose tanto la aplicación y curado como el aspecto y propiedades básicas como por ejemplo la resistencia al choque climático, métodos iniciales rápidos pero válidos para cribar productos. En el caso del PT5 cuyo objetivo es verificar los producto/s seleccionados en el PT4, se han evaluado todas las propiedades técnicas finales necesarias para verificar si los productos seleccionados constituyen realmente una alternativa mejor a los procesos actuales con recubrimientos orgánicos o incluso una alternativa a los laminados sintéticos.

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

Durante la anualidad 2017-2018 se trabajó en el desarrollo de un recubrimiento híbrido tipo epoxi-siloxano.

Este desarrollo epoxi-siloxano se consigue con la siguiente metodología de síntesis, en la cual se puede observar que cada compuesto que se incorpora al recubrimiento tiene una función y

unas condiciones de incorporación debido al tipo de enlace. Cada incorporación lleva una metodología de ensayos que deben ser caracterizada para comprobar su afinidad entre los distintos compuestos, generando una red estable y homogénea y su afinidad al sustrato. La afinidad con el sustrato deberá ser tanto física (buena mojabilidad, extensibilidad y penetración) como química.

A continuación se muestra en forma de esquema la metodología de formulación del producto.

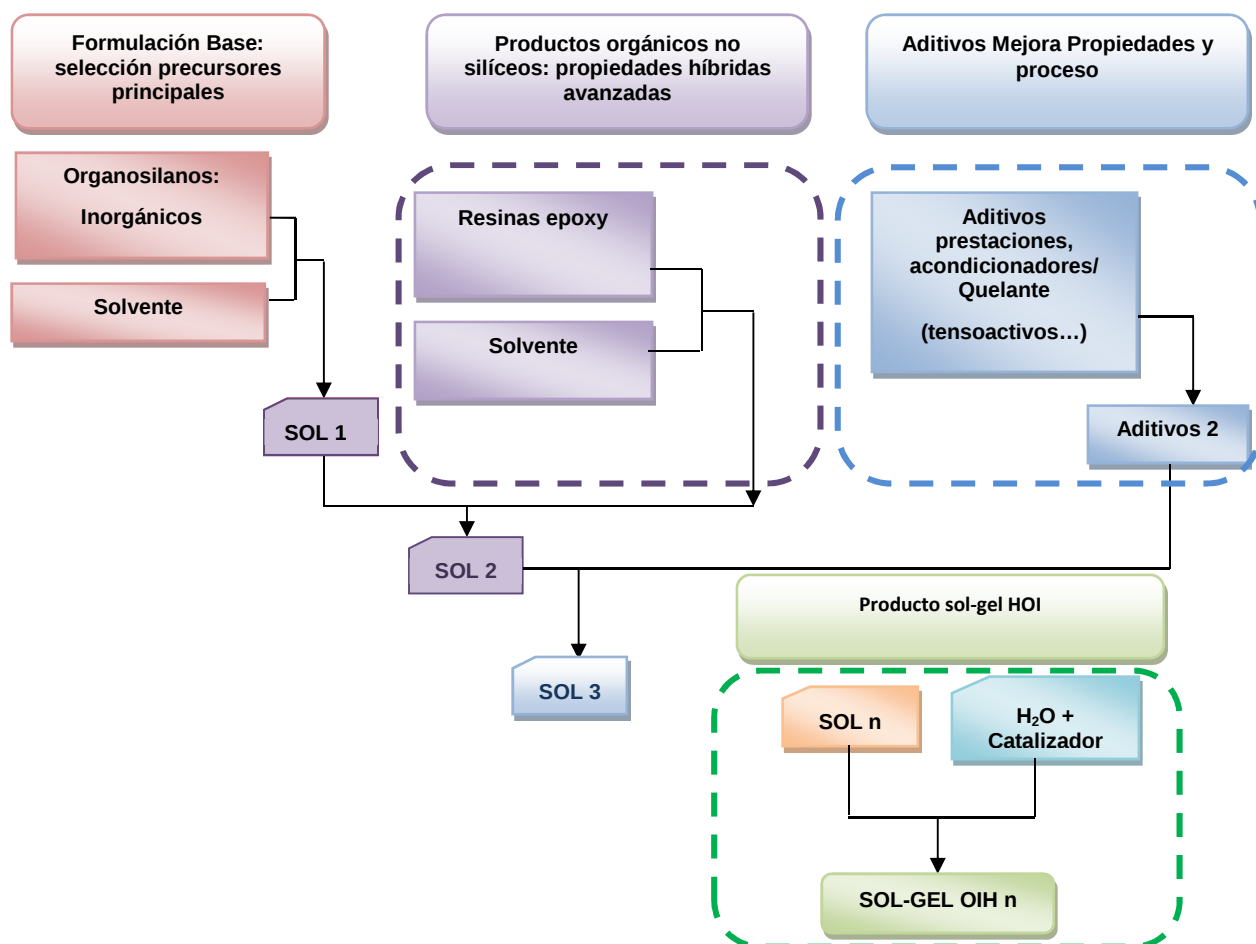


Figura 1. Metodología de formulación de productos híbridos sol-gel.

Las actividades relacionadas con este paquete de trabajo para conseguir el producto sol-gel híbrido son las siguientes:

Tarea 3.1. Identificación y selección de alternativas

Tarea 3.2. Estudio de afinidad de precursores poliorganosilíceos al sustrato madera

Tarea 3.3. Estudio de afinidad de compuestos orgánicos no silíceos en el recubrimiento

Tarea 3.4. Desarrollo de metodologías de incorporación de aditivos

A continuación se muestra un resumen de las tareas realizadas de forma conjunta ya que la formulación necesita de todos los componentes y de su interacción para poder obtener un buen resultado. Cada fórmula contiene en la medida de lo posible el máximo de componentes, aunque son consecutivos y en ocasiones no pueden ser introducidos todos debido a incompatibilidades químicas. Es por ello que se justifican en un único apartado donde se especifica cómo se introducen cada uno en las distintas formulaciones y en cada una de las etapas.

Los precursores que se seleccionaron para los desarrollos epoxi-siloxano son los siguientes:

- **Precursores silanos inorgánicos:**
 - o TEOS
 - o MTES
- **Precursores silanos orgánicos:**
 - o GPTMS
- **Endurecedores silanos:**
 - o APDMES
 - o APTES
 - o AATMOS.

Además se han seleccionado los siguientes componentes como productos orgánicos no silíceos para obtener propiedades híbridas avanzadas para introducir en la formulación como otro de los componentes principales según la metodología expuesta en la Figura 25.

- **Endurecedores para reacción epoxi**
 - o DETA.
- **Resinas tipo epoxi**
 - o EPOLAM 2015
 - o EPIKOTE 255

Para el desarrollo del producto se han realizado más de 40 síntesis de forma consecutiva y secuencial en el que se ha ido variando distintos parámetros como el tipo de precursor, endurecedor, relaciones molares, disolvente, etc.

Cada cambio en la formulación se traduce en una ruta distinta de síntesis. En el siguiente esquema se muestra los pasos seguidos en dicha metodología, en la que cada cambio se ha identificado con una síntesis o desarrollo.

La primera variable a estudiar fue la influencia de los precursores iniciales para los desarrollos tipo epoxi:

- Organosilano inorgánico: TEOS cuya función será generar una red de polisiloxona, no tiene grupo funcional y aporta dureza y resistencia a la abrasión.
- Organosilano orgánico: GPTMS, cuya función será ser de puente entre la red de polisiloxona y las resinas tipo epoxi ya que podrá enlazarse con los endurecedores y estos a su vez con la resina.

- Resina epoxi: resina epikote 255 o epolam 2015 con precursor principal DGEBA. Cuya función principal será generar las reacciones con los endurecedores aminados con o sin grupos organosilíceos.
- Endurecedor tipo amina: DETA, sirve de enlace con las resinas epoxi así como con los grupos epoxi de los organosilanos con grupo funcional epoxi, GPTMS.
- Endurecedor organosilanos: APTES/APDMES, se probarán ambos compuestos ya que en ambos casos se generan enlaces amino-epoxi y cadenas de polisiloxona.

Además, dentro de cada ruta se trabaja con dos relaciones estequiométricas que proporcionan buenos resultados según la revisión bibliográfica realizada por *Harb S.V, Organic-Inorganic Hybrid Coatings for Corrosión Protection of Metallic Surfaces, 2017*, (dx.doi.org/10.5772/67909): la denominada fórmula 0.5 que emplea una relación molar de: TEOS: 1, GPTMS: 0.5, RESINA: 1; y la denominada fórmula 1.5, que sigue la siguiente relación: TEOS: 1.5, GPTMS: 1, RESINA: 1.

Con el fin de garantizar un curado óptimo, se añadió un grupo epoxi por cada átomo de hidrógeno de los grupos amina. En base a eso y a las relaciones estequiométricas, se calculó el número de moles a añadir de cada componente.

En el caso del etanol y del agua se añadió la cantidad estequiométrica o bien de las relaciones molares o bien de la resina y estas se fueron variando a medida que se iban obteniendo resultados.

En el caso del ácido se utilizó el acético y se fueron variando los pHs buscando el óptimo de estabilización. En aquellos casos que se pudo realizar se caracterizaron los recubrimientos mediante tecnología DLS de análisis de partícula.

Las principales variables estudiadas en cada una de las síntesis fueron las resinas utilizadas, la temperatura, el pH del medio y las proporciones de reactivos y disolventes.

Cada síntesis además tenía distintas rutas dependiendo de las estequiometrias. Las variables principales que se fueron cambiando y que repercutían directamente con los tiempos de reacción, estabilidad y acabado de los recubrimientos fueron los endurecedores y las combinaciones entre ellos.

A continuación, a modo de ejemplo, se muestran imágenes de algunas de las formulaciones de la Síntesis E y F combinadas descritas anteriormente.



Figura 2. APDMES_DETA_1.5_E1.5H tras primer componente.

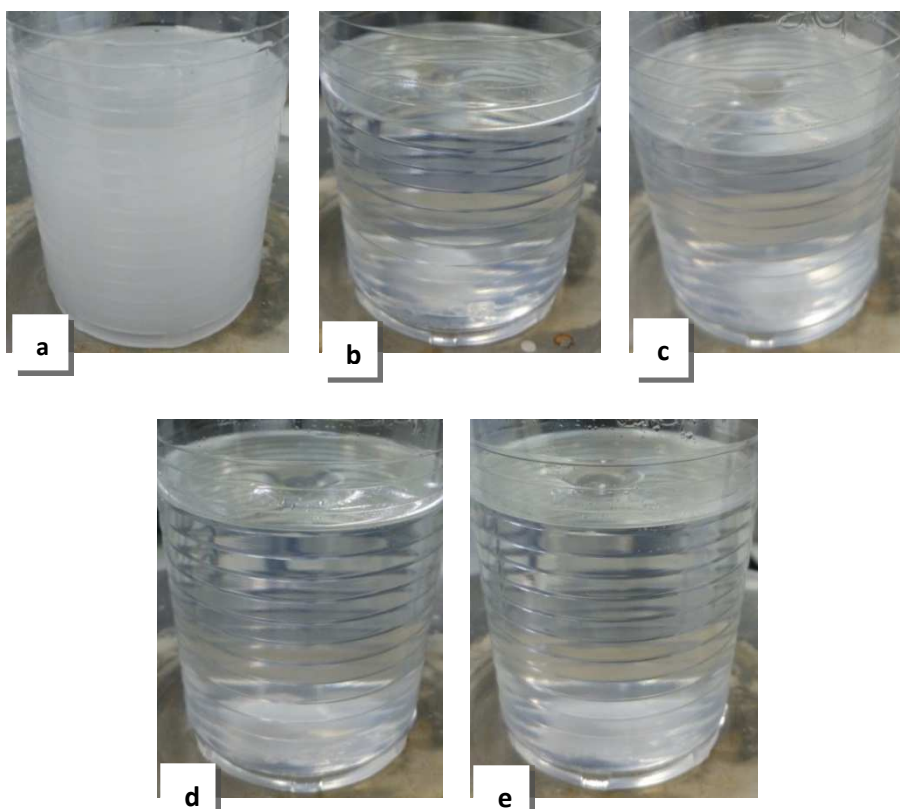


Figura 3. a) APDMES_DETA_1.5_E1.5H tras 0h del segundo componente. b) APDMES_DETA_1.5_E1.5H tras 1.5h del segundo componente. c) APDMES_DETA_1.5_E1.5H tras 2h del segundo componente. d) APDMES_DETA_1.5_E1.5H tras tercer componente APDMES. e) APDMES_DETA_1.5_E1.5H tras cuarto componente DETA.

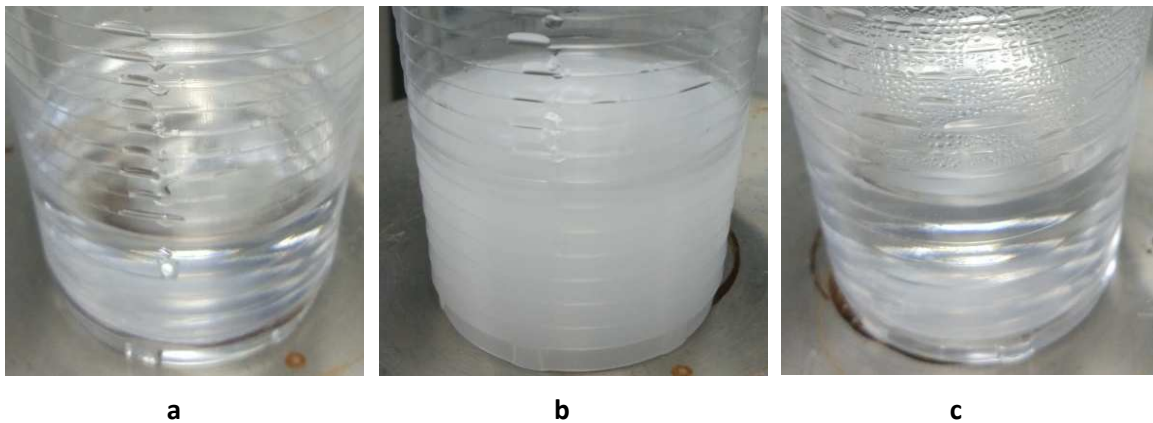


Figura 4. a) APDMES_DETA_1.5_F1H tras primer componente. b) APDMES_DETA_1.5_F1H tras segundo componente. c) APDMES_DETA_1.5_F1H tras tercer componente.

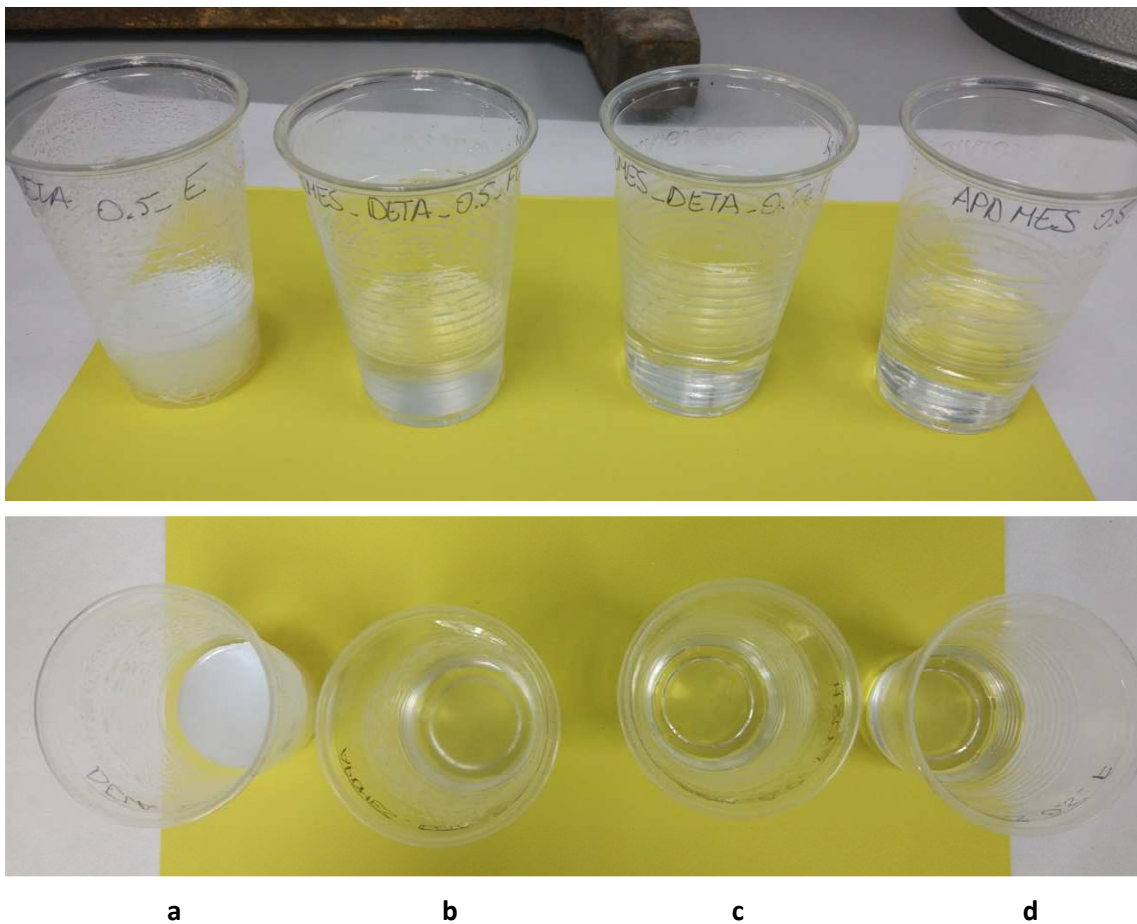


Figura 5. De izquierda a derecha se muestran las formulaciones finales de la Serie 0.5_APDMES-DETA, a) 0H, b) 0.75H, c) 1.25H y d) 1.5H.

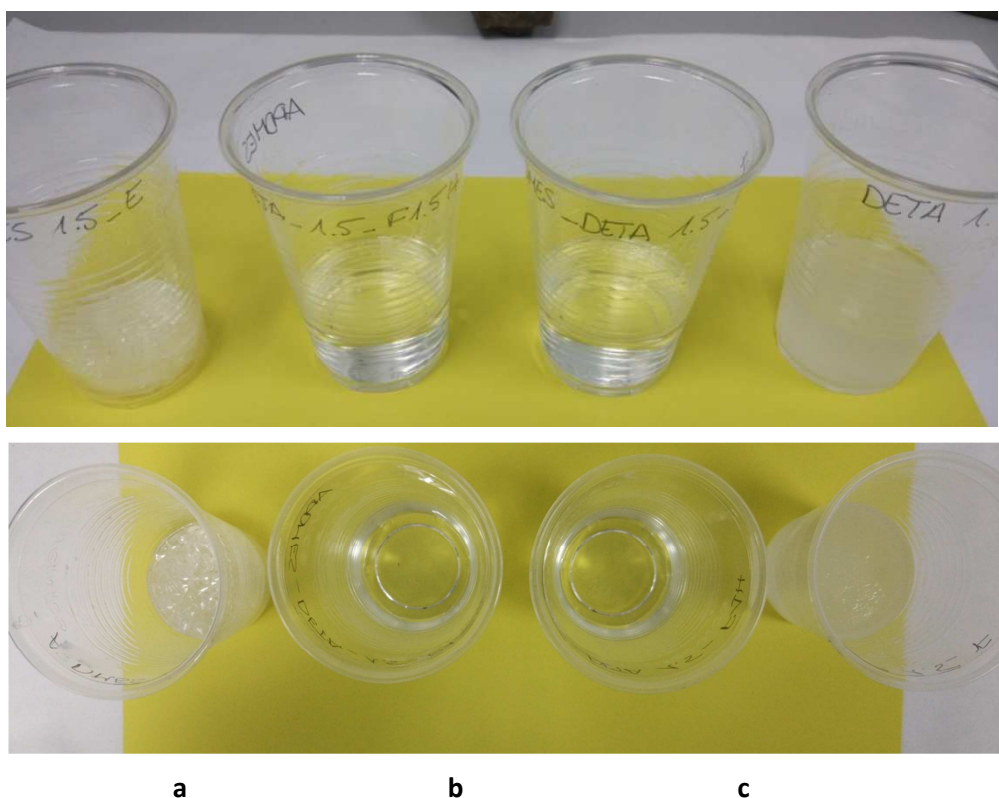


Figura 6. De izquierda a derecha se muestran las formulaciones finales de la Serie 1.5_APDMES_DET A, a) 2H, b) 1.5H, c) 1H y d) 0H

También a modo de ejemplo se muestra algunos de los tiempos de reacción y gelificación de estos últimos desarrollos.

Tabla 1. Tiempos de reacción y gelificación de estos últimos desarrollos.

	APDMES_DETA													
	E								F					
	0.5		1.5				0.5		1.5					
	0H	1,25H	2H		1,5H		0,7 5H	1,25H	1,5H	2H	1,5H	1H	0H	
Tiempo de reacción	10 min	0 min	0 min	1 min	1 min	0 min	0 min		15 min	1 min	0 min	3 min	4 min	10 min
Tiempo de aplicación	1 min	1 h y 1:40 h	1:3 0 h	40 min y 2h	0:4 5 h	1h y 1:4 0 h	1:3 0 h	no	1 hora	1:10 horas	no	1:30 h	30 min	10 min
Tiempo de gelificación	1 h	> 2 h	1,5 h	> 2 h	1:1 5 h	>2 h	1,5 h	20 min	1:30 h	1:40 h	1:20 h	> 2 h	1 h	11 min

De aquellos recubrimientos que cumplieran con un mínimo de una hora de tiempo de gelificación se realizaron su caracterización mediante análisis de tamaño de partícula con el tiempo. También se caracterizaron mediante espectroscopía de infrarrojo para poder tener más información sobre las reacciones que se podían generar en los recubrimientos.

En las siguientes gráficas se muestran, a modo de ejemplo un análisis de partícula y el gráfico de espectroscopía de impedancias correspondiente a una de las formulaciones de los recubrimientos obtenidos mediante síntesis epoxi-siloxano.

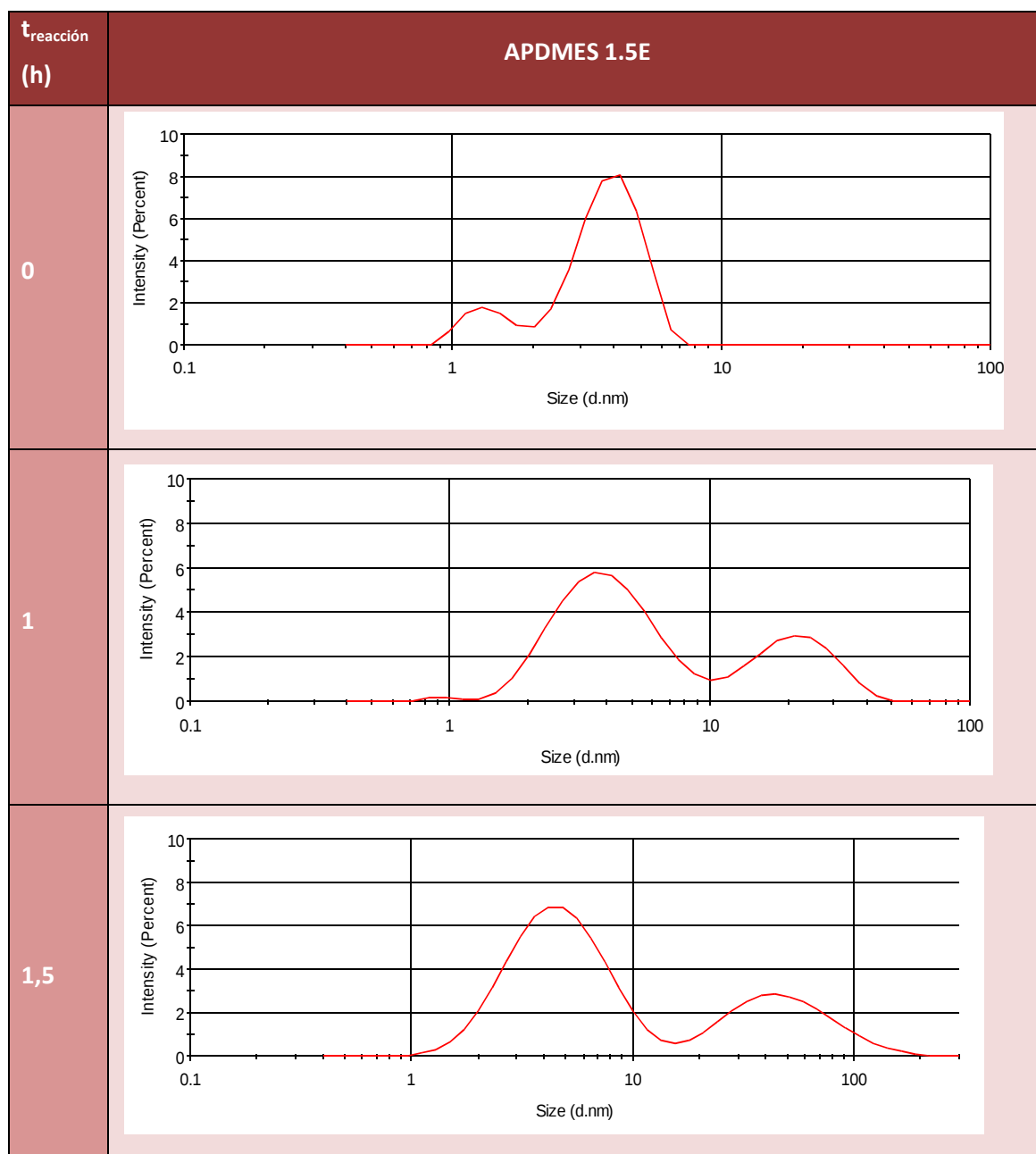


Figura 7. Resultados del tamaño de partícula correspondiente a la formulación APDMES_1.5_E.

En la siguiente figura se muestra el espectro de impedancias de la formulación APDMES 1.5E.

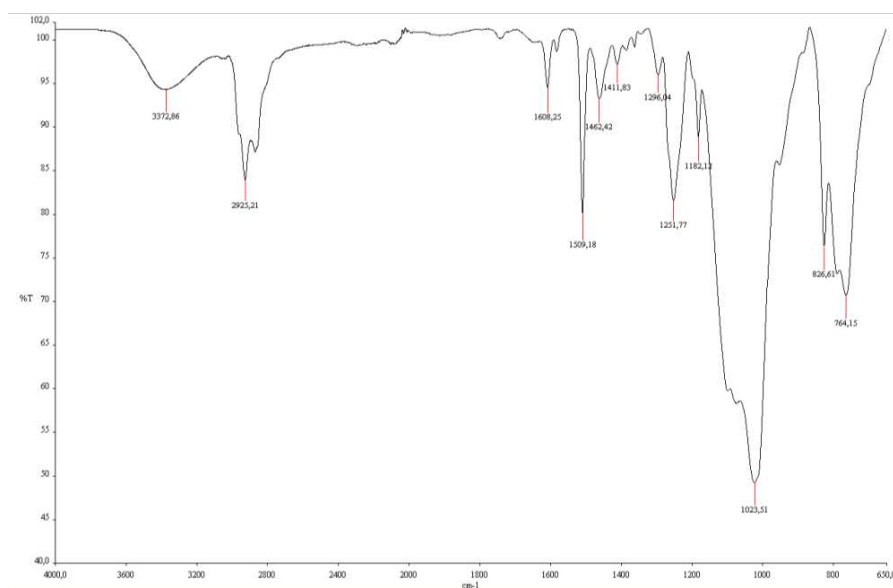


Figura 8. Espectro de la formulación APDMES_1.5_E

En todas las formulaciones que superaron la hora de tiempo de gelificación, en sus espectros se pudieron ver los picos característicos, descritos en la parte de desarrollo experimental, de las reacciones de hidrólisis, enlaces Si-OH. También en dicha banda de longitud se muestran los picos relacionados con los grupos -OH del etanol y del agua. Por otra parte, también se pudieron ver, los picos característicos de los enlaces de estructuras de condensación, Si-O-Si. Estos dos tipos de estructuras, Si-OH y Si-O-Si se corresponden a las reacciones características que se producen en los procesos sol-gel de hidrólisis-condensación, por lo que se confirma que dichas reacciones se dan en todas las formulaciones, es decir, los tiempos de reacción son para aquellas reacciones que superaron 1 hora de tiempo de gelificación adecuadas para generar redes de polisiloxonas. Lo que sí que se vieron diferencias entre ellas fueron en la intensidad de los picos y en los picos relacionados con los enlaces -O-Si-CH₃ correspondientes a los picos de interacción entre redes de polisiloxonas y de resinas.

Por último también se realizaron las evaluaciones de los recubrimientos finales tras su gelificación. Estos deben ser homogéneos, que no sean frágiles y se rompan y lo más transparentes posibles. A continuación a modo de ejemplo se muestran tres de los últimos recubrimientos tras su gelificación.



Figura 9. Recubrimientos finales tras gelificación de las formulaciones APDMES_1.5_E, APDMES_DETA_0.5_1.25H y APDMES_DETA_1.5_1.5H.

Durante la anualidad 2018-2019 se ha trabajado en el desarrollo de un recubrimiento híbrido de naturaleza metacrilo-siloxano.

Para el desarrollo del recubrimiento metacrilo-siloxano se partió de la siguiente metodología de síntesis, en la cual se puede observar que cada compuesto que se incorpora al recubrimiento tiene una función y unas condiciones de incorporación debido al tipo de enlace. Cada incorporación lleva una metodología de ensayos que deben ser caracterizada para comprobar su afinidad entre los distintos compuestos, generando una red estable y homogénea y su afinidad al sustrato. La afinidad con el sustrato deberá ser tanto física (buena mojabilidad, extensibilidad y penetración) como química.

A continuación se muestra en forma de esquema la metodología de formulación del producto metacrilo-siloxano (*Figura 10*).

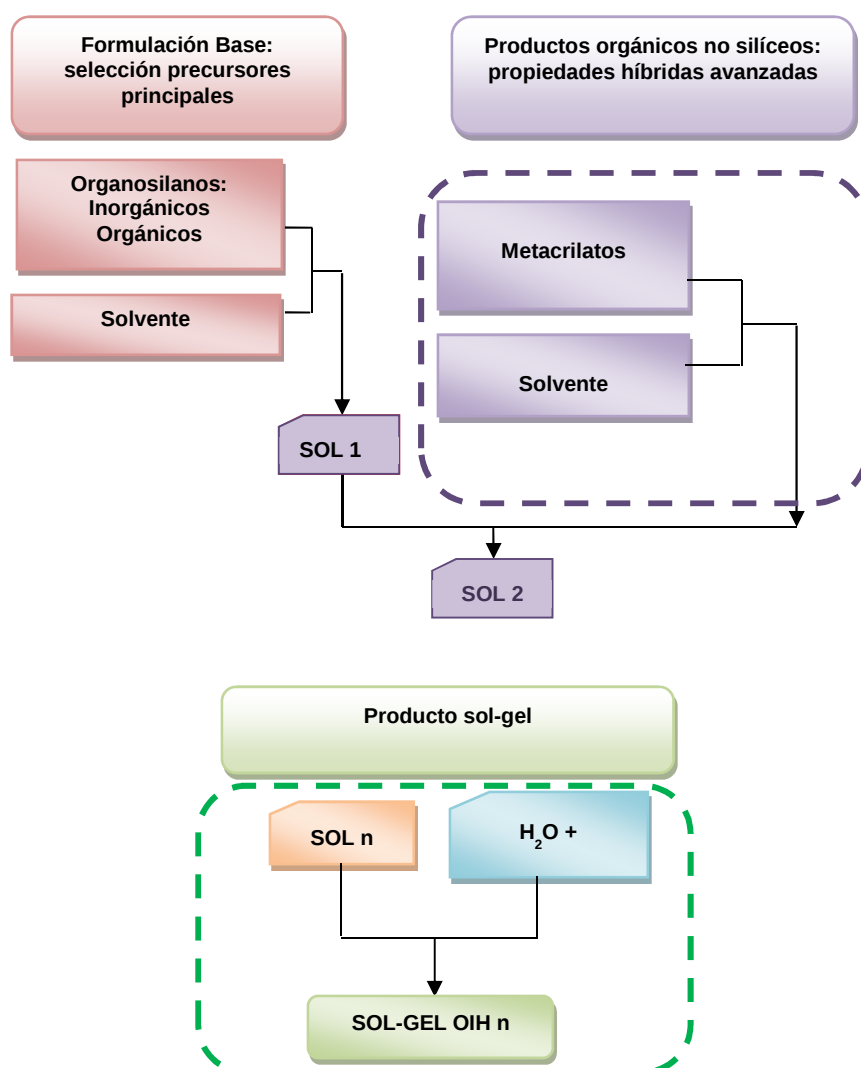


Figura 10. Metodología de formulación de productos híbridos sol-gel metacrilo-siloxano.

Para el desarrollo de estos productos en un primer momento se realizó un proceso de síntesis de forma consecutiva y secuencial, en el que se añadían los precursores y se variaron distintos parámetros como relaciones molares, tiempo de curado, etc. Posteriormente, se comprobó que la mejor forma de preparar estos recubrimientos era utilizando dos reacciones paralelas: una para generar el co-polímero y otra para generar el sol de silano. Posteriormente estas reacciones se mezclaban para obtener el recubrimiento híbrido metacrilo-siloxano. En este caso se ha ido variando distintos parámetros como el tipo de precursor, relaciones molares, disolvente, etc.

Cada cambio en la formulación se traduce en una ruta distinta de síntesis. En el siguiente esquema se muestran los pasos seguidos en dicha metodología, en la que cada cambio se ha identificado con una síntesis o desarrollo.

En la Figura 11 se puede observar el montaje general para la preparación de todas las formulaciones en base acrílica. La etapa 1 se realiza a calentando en baño de aceite y con agitación y bajo reflujo. La etapa 2 se hace con agitación a temperatura ambiente, aunque esta se calienta ya que la hidrólisis de los silanos inorgánicos es exotérmica.



Figura 11. Montaje de la reacción con las dos etapas.

A continuación, a modo de ejemplo, se muestran imágenes de algunas de las formulaciones de la Síntesis A, Figura 12, y síntesis B, Figura 13. Mientras que en la síntesis A, en ninguno de los casos se obtuvo un resultado válido para su aplicación, en la síntesis B, se pudieron hacer pruebas sobre fresno (entregable 4.1), aunque la gelificación era demasiado rápida y los resultados no fueron adecuados.



Figura 12. Ruta A. Formulaciones gelificadas tras un minuto.

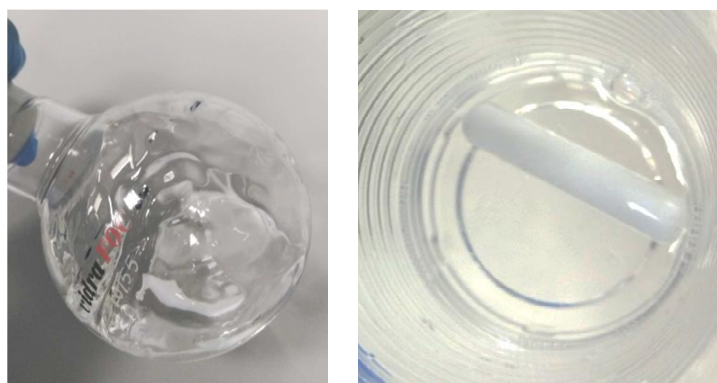


Figura 13. Ruta B. Izquierda: polímero gomoso generado en la formulación; derecha: aspecto de la formulación que no gelifica tan rápidamente tras mezclar las dos disoluciones precursoras.

Para disminuir la velocidad de gelificación, en la síntesis C se eliminó el precursor acrílico, además de modificar algunas de las otras variables, como las proporciones de silanos, y en cada una de esas variantes se variaba además las proporciones de componente metacrílicoacrílico y silano para discernir cuál era la mejor proporción de silano orgánico e inorgánico y la mejor proporción de agentes generadores de la resina metacrílica.



Figura 14. Ruta C. Aspecto de las formulaciones con diferentes proporciones de precursores a los 15 minutos (izquierda) y con otras proporciones a los 10 minutos (derecha).

En la síntesis o ruta D, se cambió el silano por uno más orgánico y se varió el pH del medio también con la finalidad de aumentar el tiempo de vida útil de las formulaciones al utilizar un organosilano un poco más orgánico y con una cinética más lenta. Dentro de esta síntesis también se hicieron pruebas variando las proporciones de mezcla.

En la ruta E se trabajó con mezclas de silano inorgánico y silano orgánico variando sus proporciones. Con esto se pretendía obtener un recubrimiento que combinara las propiedades del silano inorgánico (dureza) y del silano orgánico (elasticidad). El protocolo de preparación fue el mismo que en los anteriores casos pero variando también el pH del medio además de las proporciones de mezcla.

En la ruta F, se prepararon formulaciones con distintas proporciones de disolventes para intentar utilizar un disolvente más benigno. Se trabajó con 5 formulaciones distintas, variando las proporciones de disolventes.

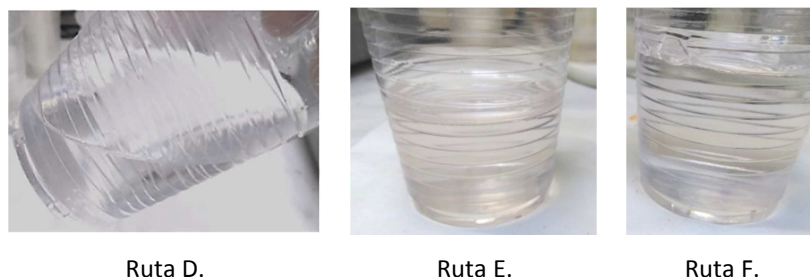


Figura 15. Aspecto de algunas de las formulaciones de las rutas de síntesis D a F.

Los distintos productos obtenidos de cada síntesis se han caracterizado mediante distintas técnicas de análisis, entre las que cabe destacar la técnica DLS que permite obtener el tamaño de partícula de los SOLES obtenidos en cada formulación y la de espectroscopía de infrarrojos.

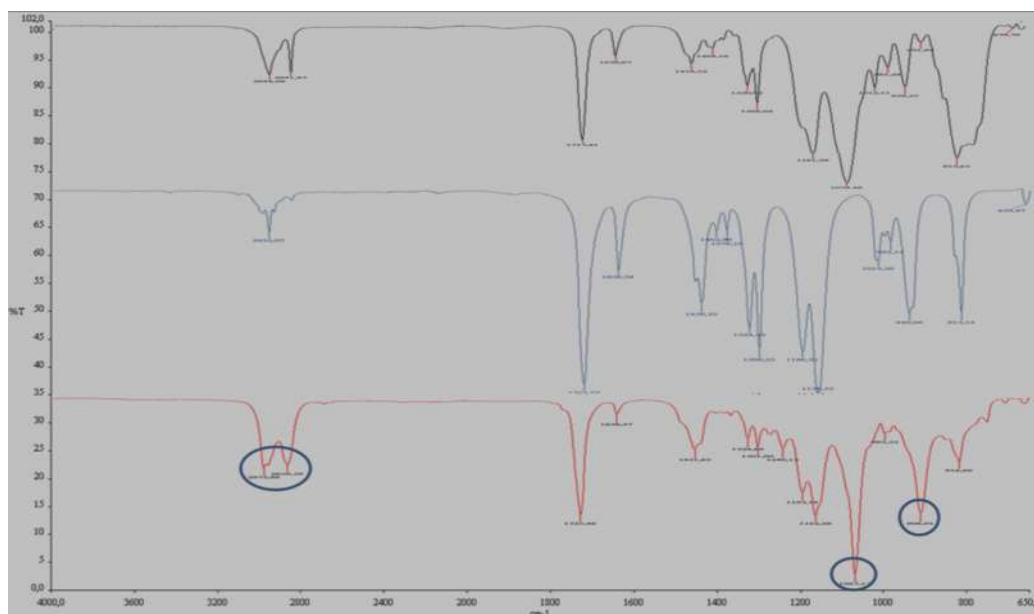


Figura 16. Espectro FT-IR de los precursores y la reacción de la etapa 1 para la preparación de una formulación: inicial, tras añadir el catalizador y final.

C) Desarrollo de productos híbridos partiendo de resinas que ya contienen grupos silanos.

En la línea de desarrollo de productos partiendo de resinas que ya contienen los grupos silanos, se han probado diferentes bases principalmente de naturaleza uretano-acrilada, variando el tipo de resina y las proporciones de mezcla, trabajando con sistemas de uno y dos componentes, de curado UV y de curado químico convencional, mediante la combinación de las resinas base con resinas que ya contienen grupos silanos entrelazados o con aditivos inorgánicos con base de sílice en tamaño nanométrico.

C.1) Productos de uno y dos componentes , 1K y 2K.

Partiendo de tres resinas diferentes pertenecientes a la misma familia se prepararon tres desarrollos distintos de productos de acabado monocomponente. Las tres resinas tienen organosilanos tipo polimetoxisilano y grupo funcional isocianato:

- VV-201
- VV-202
- VV-204

La diferencia entre ellas es el contenido en sólidos y la viscosidad, que dependen del contenido en grupos silanos y de las cadenas con grupos uretano, así como de la densidad de reticulación, lo que en principio conlleva diferencias en las propiedades de los productos finales.

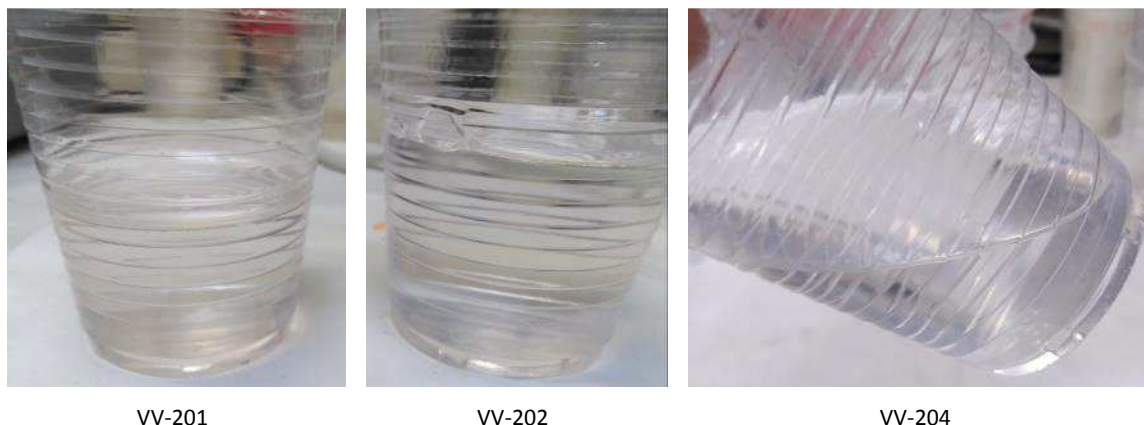


Figura 17. Aspecto desarrollos 1K en estado líquido.

Por otra parte, para la preparación del desarrollo de dos componentes, se partió de un producto base poliuretano de dos componentes, y se preparó un producto híbrido combinando una resina con grupos organosilanos tipo polimetoxisilano y grupo funcional isocianato de la misma familia que las utilizadas en los productos de un componente, VV-203. Para el PT4 y PT5, se aplicaron tanto el producto base, 2K_C, como el producto combinado, 2K_VV203, para verificar si existía mejora.

El aspecto inicial era adecuado en todos los casos, obteniéndose productos transparentes, incoloros y sin grumos.

En la siguiente tabla se resumen los productos de 1K y 2K con los que se ha trabajado.

Tabla 2. Tabla resumen de los productos 1K y 2K.

Producto	Descripción	% resina híbrida	Código
1K_híbrido	Producto de 1 componente con resina con grupos organosilanos, VV-201.	97	VV-201
	Producto de 1 componente con resina con grupos organosilanos, VV-202.	97	VV-202
	Producto de 1 componente con resina con grupos organosilanos, VV-204.	97	VV-204
2K_base	Producto convencional de dos componentes de tipo poliuretano.	-	2K_C
2K_híbrido	Producto convencional de dos componentes de tipo poliuretano, pero combinado con una resina con grupos organosilanos, VV-203.	50	2K_VV-203

Estos productos se caracterizaron mediante espectroscopia FT-IR.

C.2.) Productos de curado UV.

Para la preparación de productos híbridos de curado UV se partió de una resina convencional de curado UV de naturaleza uretano-acrilada y se combinó, por una parte con la resina M-150 (con grupos organosilanos) incorporada al 10%, y por otra parte con la dispersión de nanopartículas de sílice modificadas, incorporado al 5%. En la Tabla 3 se resumen los productos de curado UV preparados.

Tabla 3. Tabla resumen de los productos de curado UV.

Producto	Descripción	% aditivo	Código
UV_base	Producto de curado UV con resina convencional de naturaleza uretano-acrilada.	-	UV_C
UV_híbrido	Producto de curado UV con resina convencional de naturaleza uretano-acrilada + resina con grupos organosilanos M-150.	10	UV_M150
UV_nanopartículas	Producto de curado UV con resina convencional de naturaleza uretano-acrilada + aditivo con nanopartículas modificadas de sílice.	5	UV_NPs

El aspecto inicial era adecuado en todos los casos, obteniéndose productos transparentes, incoloros y sin grumos, y el problema del tiempo de vida útil del producto observado en todos

los casos anteriores, en mayor o menor medida, se solucionaba, puesto que estos productos no curan hasta que no pasan por el túnel de curado UV. Estos productos se caracterizaron mediante espectroscopia FT-IR y mediante fotocalorimetria diferencial de barrido, foto-DSC. Ejemplo en las Figura 18 y Figura 19.

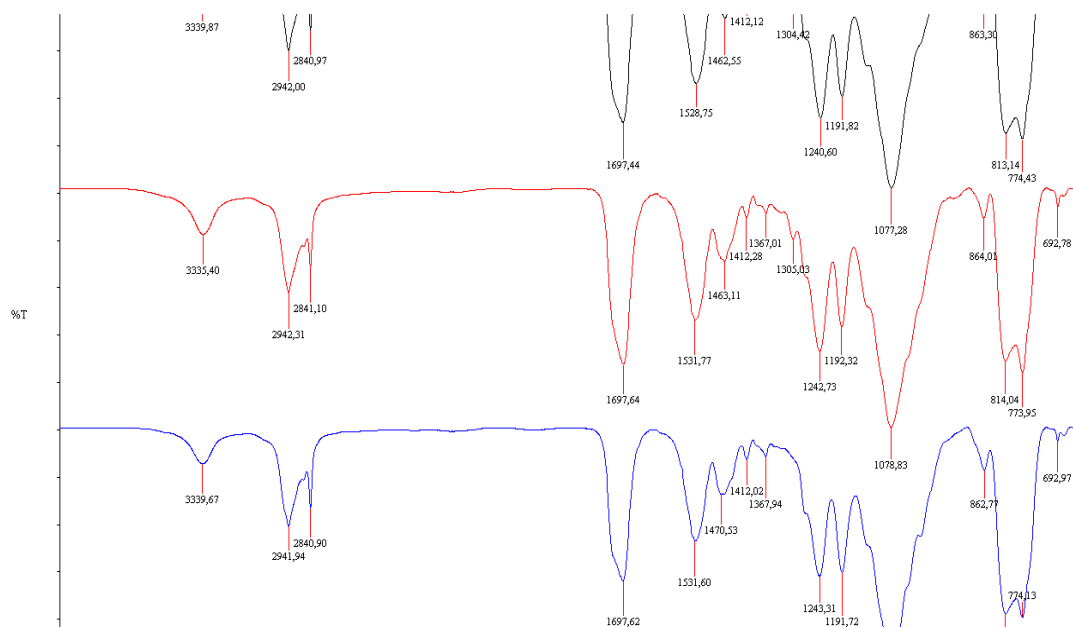


Figura 18. Espectro FT-IR de los productos 1K en estado líquido: VV-201 (---), VV-202(---) y VV-204.

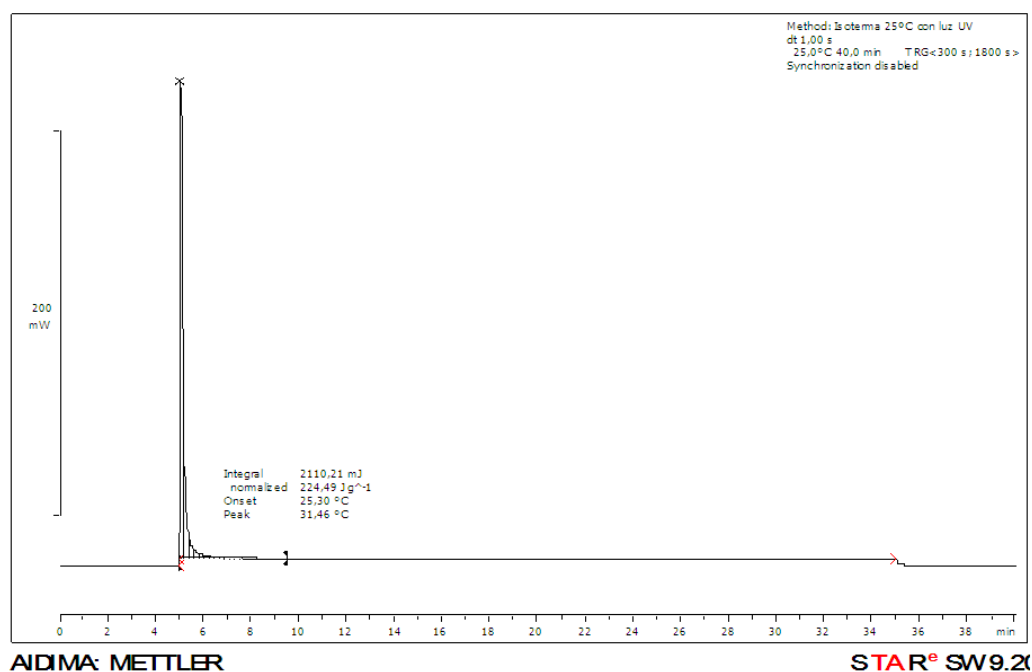


Figura 19. Foto-DSC obtenido para la muestra UV_M150

PT4. Aplicación y curado. Caracterización básica

Tras una primera fase de criba, dependiendo de la reacción de síntesis, del aspecto del producto líquido, y del tiempo de vida útil del producto, en el PT-3 se seleccionaron:

- dos formulaciones obtenidas mediante síntesis directa de la resina híbrida, una con base epoxi-silano, y la otra con base metacrilo-silano
- tres formulaciones de un componente, obtenidas a partir de resinas que ya contenían grupos silanos entrelazados,
- tres formulaciones a partir de la combinación de resinas convencionales con dos resinas que ya contenían grupos silanos entrelazados , y con un aditivo con óxido de sílice nanométrico, formulaciones de 2 componentes y de curado UV, junto con los respectivos productos base para verificar mejoras o problemas como consecuencia de la combinación.

Dentro de la tarea 4.1., se estudiaron las condiciones de aplicación más adecuadas, para estos productos, valorándose tanto la aplicación y curado como el aspecto de las muestras una vez aplicadas, lo que servía a su vez para hacer otra criba de productos, En aquellos seleccionados, se iba realizando una caracterización inicial, en la tarea 4.2, valorándose propiedades básicas como por ejemplo la resistencia al choque climático, métodos iniciales rápidos pero válidos para cribar productos. A continuación se muestran algunos ejemplos de pruebas realizadas.

- Formulaciones epoxi-silano.

En las imágenes de la Figura 20 a Figura 23, se puede apreciar el aspecto de algunas de las formulaciones con base epoxi-silano que se aplicaron en madera de fresno o de haya tras el secado, observándose que una misma formulación se comportaba de manera distinta según la especie de madera.

Como se vio en el paquete de trabajo 3, algunas de las formulaciones con base epoxi-silano que se prepararon no se pudieron ni aplicar debido a que se endurecían muy rápido, de las formulaciones con tiempo de curado suficiente, algunas no presentaron un aspecto estético adecuado tras el secado de la formulación.

En la Tabla 4, se resume la valoración de algunas de las muestras aplicadas y secas para algunas de las formulaciones con base epoxi-silano, el resto de resultados se pueden consultar en el entregable E4.1.

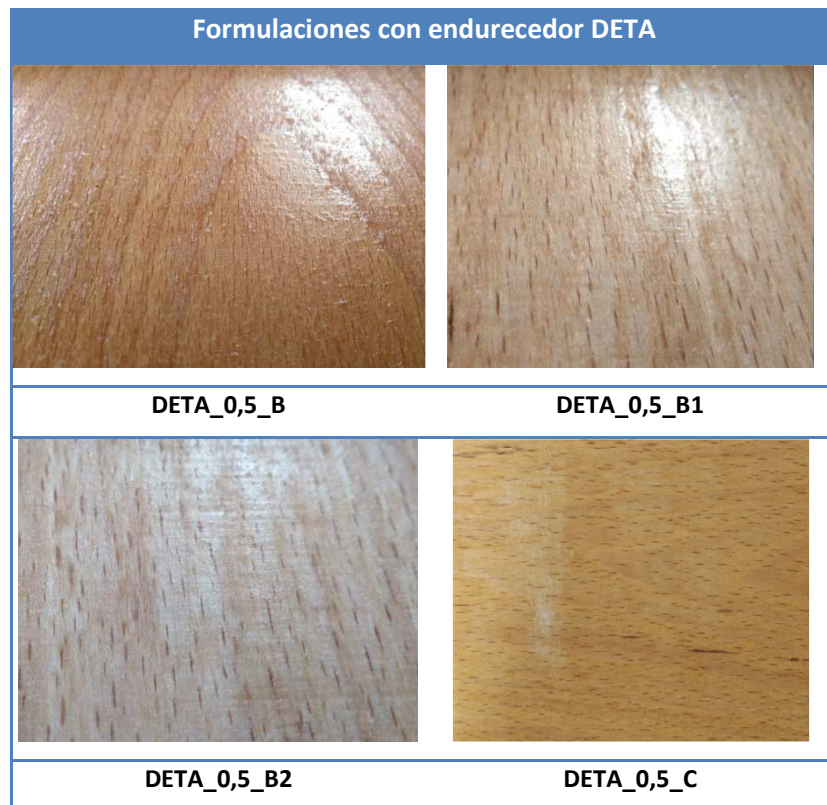


Figura 20. Fotografías de aplicación de los recubrimientos realizados con el endurecedor DETA



Figura 21. Superficie de una de las probetas con el desarrollo APDMES 0.5_B1.



Figura 22. Superficie con el desarrollo APDMES 1.5_C.

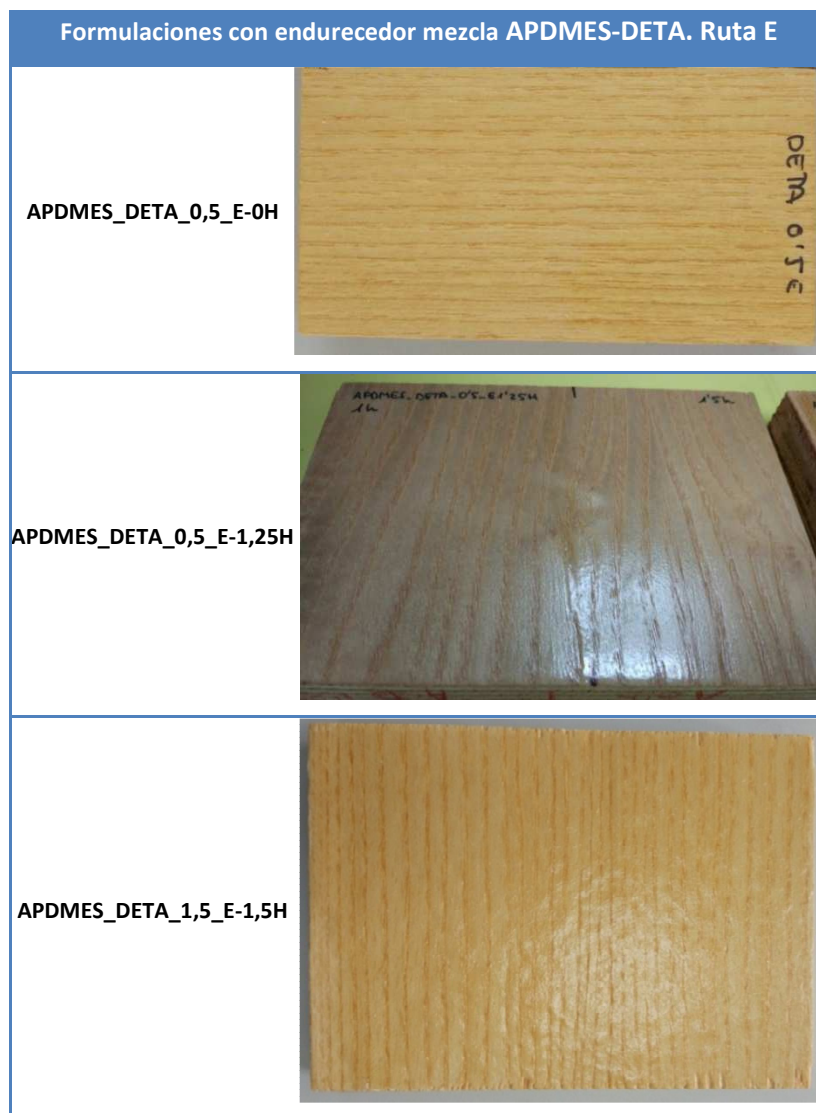


Figura 23. Fotografías de aplicación de los recubrimientos realizados con la mezcla de endurecedores APDMES-DETA de la ruta E, sobre fresno.

Tabla 4. Evaluación de parámetros estéticos de formulaciones epoxi-silano aplicadas sobre HAYA

	HAYA										
<u>Curante</u>	DETA				APDMES				APTES	APDMES-DETA	
	0,5_B	0,5_B1	0,5_B2	0,5_C	0,5_B1	1,5_C	1,5_D	1,5_E	1,5_C	1,5_F_1,5H	1,5_F_1H
Transparencia	-	+	-	-	+	+	+	+	-	+	+
Homogeneidad	-	+	+	-	-	-	+	+	-	+	-
Cubrición total de sustrato	-	-	+	-	+	-	+	+	-	-	-
Zonas con burbujas o defectos	+	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-
Craqueo	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Extensibilidad	-	+	+	-	-	-	+	+	-	+	-
Brillo		+					+	+		+	

Tabla 5. Evaluación de parámetros estéticos de formulaciones epoxi-silano aplicadas sobre FRESNO

Curante	FRESNO							
	APDMES-DETA							
	0,5_E_0H	0,5_E_1,25H	1,5_E_1,5H	0,5_F_1,25H	0,5_F_1,5H	1,5_F_2H	1,5_F_1,5H	1,5_F_1H
Transparencia	-	+	+	+	-	-	+	+
Homogeneidad	-	-	-	-	-	+	-	-
Cubrición total de sustrato	-	-	+	-	+	+	-	-
Zonas con burbujas o defectos	+	+	+	+	-	-	-	-
Craqueo	+	+	+	+	+	+	+	+
Extensibilidad	+	+	-	+	+	+	-	-
Brillo	-	-	-	+	-	+	+	+

Los mejores resultados se obtuvieron en las aplicaciones sobre fresno, pero solamente 6 de las formulaciones realizadas se acercan a los estándares establecidos en la evaluación estética o visual, y solo una de ellas presentaba la mejor interacción con el sustrato madera ya que no presenta ningún tipo de grietas tras los 40 ciclos de medida realizados en el ensayo cold-check, resultados en entregable E4.2. Esta formulación es la **APDMES_1.5_E**, y es la que se seleccionó para la etapa de estudio de las condiciones de aplicación y la de verificación de las propiedades técnicas del recubrimiento.

En la Figura 24 se pueden ver algunas de las aplicaciones de la formulación **APDMES_1.5_E** aplicada sobre diferentes especies de madera, para las pruebas de determinación de las prestaciones técnicas.

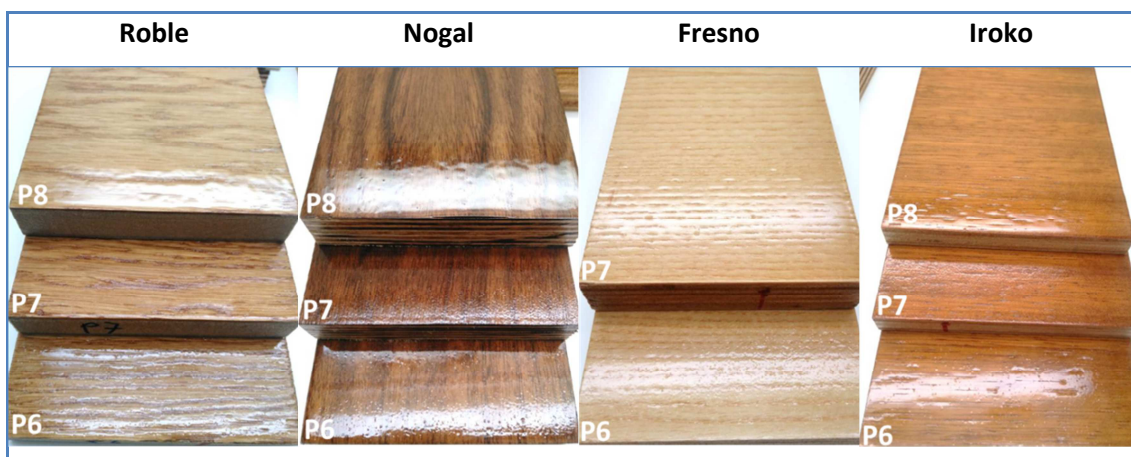


Figura 24. Aspecto de las pruebas P6-8 en los diferentes sustratos de madera.

- **Formulaciones metacrilo-silano**

Al igual que ocurrió con las formulaciones en base epoxi-silano, con las metacrilo-silano algunas de las formulaciones que se prepararon no se pudieron ni aplicar debido a que el tiempo de vida útil era muy bajo. Los mejores resultados en la aplicación se obtuvieron con las formulaciones preparadas en la síntesis D2 o en la síntesis F, que se seleccionaron para el estudio de las condiciones óptimas de aplicación y curado y para la etapa de verificación de prestaciones técnicas finales.

En las siguientes imágenes se pueden ver algunas de las aplicaciones con los productos con base metacrilo-silano.



Figura 25. Ejemplo de aplicaciones sobre diferentes especies de la formulación con base metacrilo-silano seleccionada, formulación MMA-MAP-TE(THF)_812_pH3, ACR1, curada a Tamb. (arriba) y en estufa a 60 °C (abajo).

- **Formulaciones partiendo de resinas que ya tienen grupos silano: productos 1K, 2K, y de curado UV**

Como ya se ha indicado, aparte del desarrollo de productos a partir de la síntesis directa, en una segunda línea de trabajo, se ha trabajado en el desarrollo de productos partiendo de

resinas que ya contienen los grupos silanos y con un aditivo con óxido de sílice en tamaño nanométrico, combinándolos con diferentes resinas base, principalmente de naturaleza uretano-acrilada, variando el tipo de resina y las proporciones de mezcla, trabajando con sistemas de uno y dos componentes, y con sistemas de curado UV.

a) Sistemas de un componente, 1K.

Se han desarrollado tres productos de un componente, partiendo de tres resinas diferentes que ya contenían grupos silanos: VV-201, VV-202, VV-204. La diferencia entre ellas es el contenido en sólidos y la viscosidad, que dependen del contenido en grupos silanos y de las cadenas con grupos uretano, así como de la densidad de reticulación, lo que conlleva diferencias en las propiedades de los productos finales, entre ellas las relacionadas con la aplicación.

En los tres casos, el tiempo de vida útil de la mezcla también era bajo por lo que la aplicación se tenía que hacer de forma inmediata. Con la formulación VV-201 y VV-202 se realizaron pruebas de aplicación y curado sobre iroko, fresno, roble y haya, sin necesidad de diluir.



Figura 26. Ejemplo de muestras con formulación VV-201 (1K) sobre fresno, roble, nogal e iroko.

Tanto la aplicación como el aspecto final fueron mejores que con los productos de síntesis directa, pero aun así, conforme aumentaba el tiempo desde la mezcla hasta la aplicación se detectaron defectos superficiales como microburbujas o arrugados.

A continuación se muestran algunos datos a modo de ejemplo.

Tabla 6. Resumen de la valoración de aspecto del producto 1K, VV-201, sobre diferentes especies de madera.

Prueba aplicación	Sustrato	Valoración aspecto	Prueba	Sustrato	Valoración aspecto
VV_201_I_1	Iroko	4	VV_201_I_3	Iroko	4
VV_201_R_1	Roble	3,5	VV_201_R_3	Roble	3
VV_201_N_1	Nogal	2,5	VV_201_N_3	Nogal	3,5
VV_201_F_1	Fresno	4	VV_201_F_3	Fresno	4
VV_201_I_2	Iroko	4	VV_201_I_4	Iroko	2,5
VV_201_R_2	Roble	3,5	VV_201_R_4	Roble	1
VV_201_N_2	Nogal	3,5	VV_201_N_4	Nogal	1
VV_201_F_2	Fresno	3	VV_201_F_4	Fresno	--



Figura 27. Blanqueamiento de poro en VV- 201 (1k)/Nogal. Replica 4.

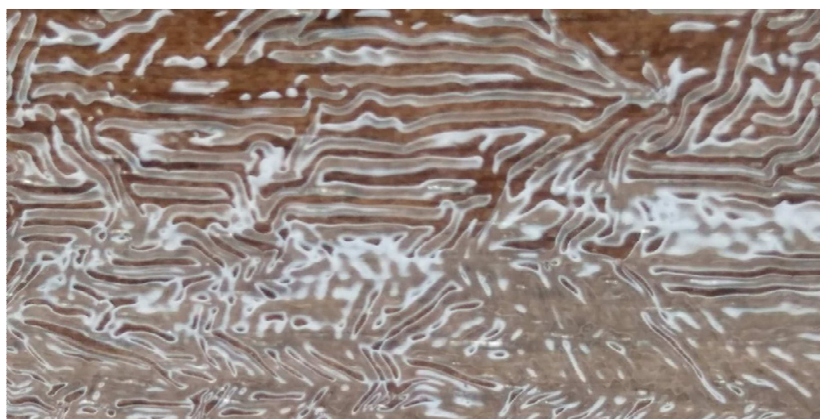


Figura 28. Efecto de micro arrugado, formulación con VV- 201 (1k)/Nogal. Replica 4.

Las primeras replicas aplicadas tenían mejor aspecto, sobre todo para el caso del Nogal y Fresno, pero a medida que pasa el tiempo desde la formación de la mezcla, igual que ocurría en VV-201, las réplicas presentan peor aspecto, debido al corto tiempo de vida útil del

producto, con aumento rápido de la viscosidad. La cuarta réplica en todas las especies no sería aceptable ni para hacer ensayos, presentando una película no uniforme por baja extensibilidad.



Roble. De izquierda a derecha R1-R2-R3-R4.



Iroko. De izquierda a derecha R1-R2-R3-R4.



Fresno. De izquierda a derecha R1-R2-R3-R4.



Nogal. De izquierda a derecha R1-R2-R3-R4.

Figura 29. Ejemplo de aplicaciones con la formulación VV-202 (1K).

En el caso de la formulación con VV-204, aunque con una viscosidad de partida de la resina con grupos silanos, del mismo orden que la utilizada en la formulación VV-202, se tuvieron problemas de extensibilidad. Se hicieron pruebas con diferentes disolventes en distintas

proporciones. En este caso las aplicaciones se realizaron sobre iroko y nogal que eran las especies de madera que mejores resultados habían dado con las formulaciones 201 y 202.



Figura 30. Aplicaciones de la formulación VV-204 sobre nogal y sobre iroko.

Al igual que en las formulaciones VV-201 y VV-202, en este caso también se observó un aumento de la viscosidad conforme transcurría el tiempo desde la preparación de la mezcla, que provocaba una peor extensibilidad del producto en las últimas réplicas preparadas.

b) Sistemas de dos componente, 2K.

En el caso de estos sistemas de 2K, se prepararon por una parte, muestras de control con el sistema de naturaleza uretanada sin ningún tipo de aditivación adicional, muestras 2K_C, y por otra parte, la misma base se combinó con una resina que ya contenía grupos silano similar a las de los sistemas de 1K, muestras 2K_VV203. En ambos casos, el aspecto fue correcto, sin defectos superficiales de ningún tipo, para las tres especies de madera utilizadas.



Figura 31. Detalla de superficie de una de las muestras aplicadas con el sistema de dos componentes 2K_VV203 sobre chapa tintada de roble. Muestra 2K_VV203/Roble

c) Sistemas de curado UV

En este caso se seleccionó como base un producto de curado UV de naturaleza acrílica, y se combinó por una parte con una resina que ya contenía grupos silano entrelazados, y por otra parte, con un aditivo con nanopartículas de sílice. Igual que en el caso anterior, se realizaron también aplicaciones del producto de curado UV con tecnología 100% sólidos convencional, UV_C, para comparar con los dos tipos de productos híbridos UV_M150 y UV_NPs.

En los tres casos, el aspecto fue correcto, sin defectos superficiales de ningún tipo, para las tres especies de madera utilizadas: iroko, roble, nogal.

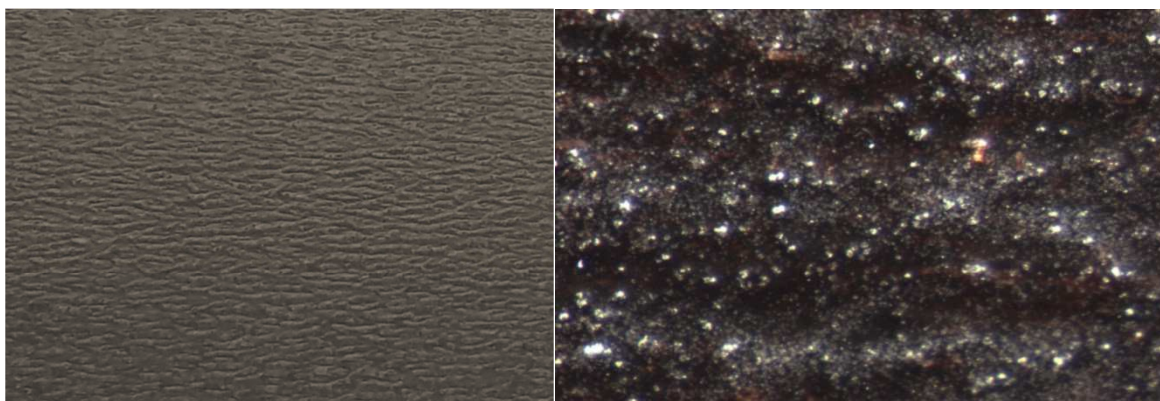


Figura 32. En todas las muestras UV se observa un efecto texturado. En esta imagen se muestra, a modo de ejemplo, el efecto observado en la aplicación UV_NPs sobre nogal. Derecha detalle de la superficie con cámara fotográfica, izquierda con equipo de análisis de imagen a 16x.

En la *Tabla 7* y *Tabla 8* en la se compara el aspecto en general que ofrecen las diferentes formulaciones desarrolladas. Utilizándose una escala simplificada de 1 (defectos significativos) a 5 (aspecto adecuado) para valorar entre ellas

Tabla 7. Comparación de aspecto entre los desarrollos que contienen solo resina con grupos silano.

Formulación	Valoración	Comentarios
APDMES_1,5_E	2	El aspecto varía mucho de una especie de madera a otra. El corto tiempo de vida útil es un problema que también influye en la etapa de aplicación. No es posible utilizar fondos para preparación del soporte por problemas de tensión superficial.
ACR	3	El aspecto mejora respecto del desarrollo anterior, si bien, debido al bajo contenido en sólidos, es necesario aplicar gramajes en húmedo elevados. El corto tiempo de vida útil, aunque mejorado respecto del desarrollo anterior, sigue siendo un problema en la etapa de aplicación. No es posible utilizar fondos para preparación del soporte por problemas de tensión superficial.

VV-201	4	El aspecto final es similar al del desarrollo ACR pero al tener contenido en sólidos y tiempo de vida útil más altos, mejora la etapa de aplicación. No es posible utilizar fondos para preparación del soporte por problemas de tensión superficial.
VV-202	4	
VV-203	4	

Tabla 8. Comparación de aspecto entre los desarrollos combinados con resina base y resina con grupos silano o con nanopartículas.

Formulación	Valoración	Comentarios
2K_C	5	El aspecto es uniforme y reproducible e independiente de la especie de madera utilizada. El tiempo de vida útil es mayor lo que permite una mejora de la aplicación. Se pueden utilizar fondos para preparar la superficie lo que influye en un mejor aspecto de la capa de acabado.
2K_VV203	5	
UV_C	5	
UV_C	5	
UV_M150	5	
UV_NPs	5	

Para la tarea 4.2 de caracterización básica de los sustratos aplicados, se preparan muestras de los diferentes desarrollos seleccionados, sobre diferentes especies de madera, en las condiciones seleccionadas para cada recubrimiento, para verificar propiedades básicas previamente seleccionadas: brillo, dureza Persoz, resistencia a los choques térmicos, resistencia al rayado lineal, resistencia a la abrasión por pérdida de masa. A continuación se muestran a algunos de los resultados obtenidos.

En la Figura 33 se representan las medidas de brillo a 60° para poder comparar las distintas muestras con grado de brillo intrínseco diferente. En general, las muestras que solo tienen resina con grupos silanos son de alto brillo, mientras que los desarrollos con combinación de resinas base y resinas con silanos son mate.

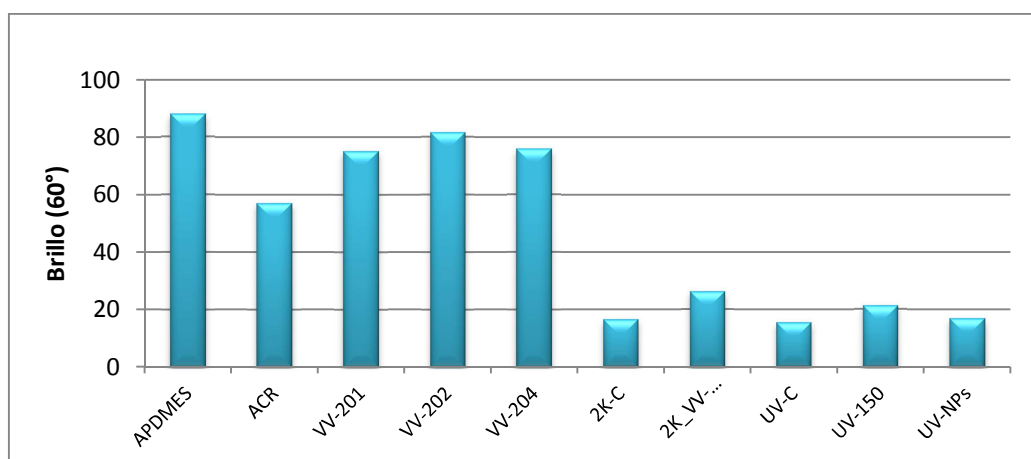


Figura 33. Resumen de los resultados de caracterización del brillo (60°).

Se realiza el **espectro FT-IR** de los recubrimientos una vez aplicados, y se comprueba que existen diferencias, en todos los desarrollo, en las bandas de absorción respecto de los productos líquidos, como consecuencia de las reacciones químicas que tienen lugar en la etapa de curado. Ejemplo Figura 34

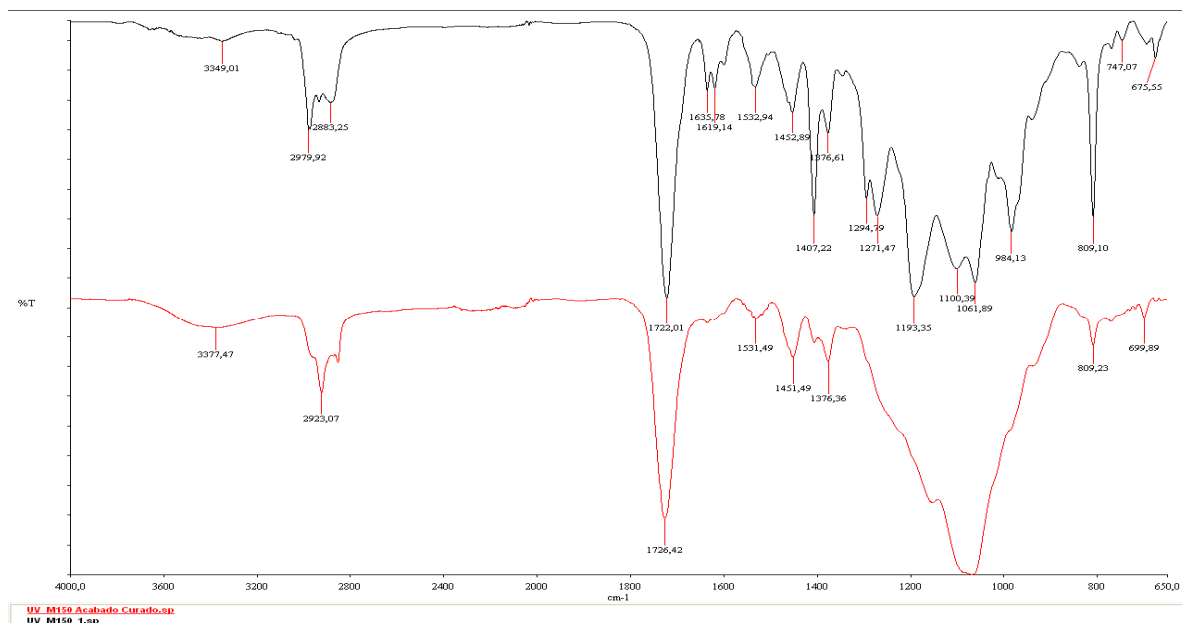


Figura 34. Espectros FT-IR del producto híbrido de curado UV, UV-M150, en estado líquido y una vez curado.

En la Figura 35 se puede ver el resumen de resultados de la dureza Persoz por productos (valor promedio de las diferentes medidas en las diferentes especies de madera utilizadas).

Los productos que tienen solo resinas con grupos silano son los que presentan valores más altos, siendo también los que presentan una mayor rigidez de película, y mayor desviación estándar debido a las diferencias de resultados según la especie de madera utilizada.



Figura 35. Resumen de los resultados de dureza Persoz, valor promedio de resistencia por productos.

Por otra parte, inicialmente se había previsto realizar la prueba de choques térmicos o **cold-check** como primera prueba de caracterización básica para criba de productos, puesto que los procesos aplicados sobre madera tienen que ser lo suficientemente elásticos como para adaptarse a los movimientos dimensionales de la madera, y en aquellos que pasasen esta prueba, continuar con las pruebas de caracterización básica dentro de esta tarea y con las de determinación de prestaciones técnicas dentro del PT5.

En la *Tabla 9* se muestran a modo de ejemplo las valoraciones de las diferentes rutas de síntesis de las formulaciones con base epoxi-silano aplicadas sobre Fresno.

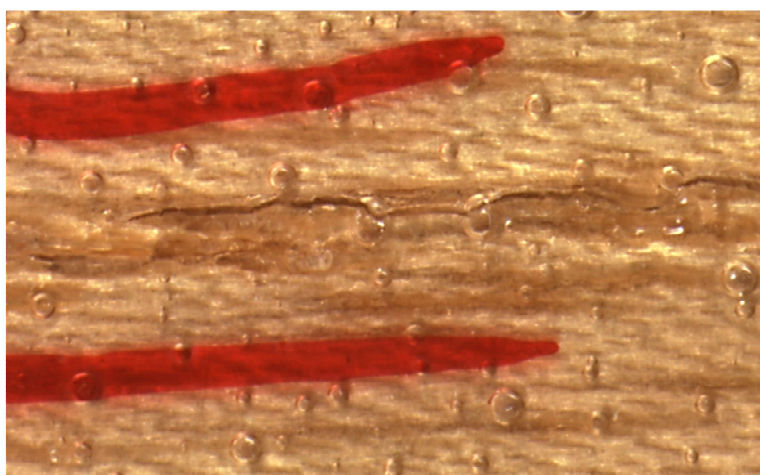


Figura 36. Detalle de grieta lineal tras cold-check. Imagen a 6,5x.

En la *Tabla 10* se indican las muestras de las diferentes formulaciones que no han presentado defectos tras la prueba de choques térmicos. Se observa, en general, una dependencia clara respecto de la especie de madera, obteniéndose los peores resultados en fresno y en nogal y los mejores en roble.

Tabla 9. Valoración tras 40 ciclos de cold-check. Formulaciones APDMES (epoxi-silano)

Formulación	Valoración	Comentarios
APDMES_DETA_0,5_F_1,25H	1	Gran cantidad de grietas lineales
APDMES_DETA_1,5_F_1,5H	1	Gran cantidad de grietas lineales
APMES_1,5_F	2	Algunas grietas lineales
APDMES_1,5_E	1	Gran cantidad de grietas lineales
APDMES_DETA_1,5_E_1,5H	1	Gran cantidad de grietas lineales
APDMES_DETA_0,5_E_1,25H	1	Gran cantidad de grietas lineales
APDMES_1,5_F	2	Algunas grietas lineales
APDMES_DETA_0,5_E_1,25H	2	Algunas grietas superficiales
APDMES_DETA_1,5_E_1,5H	1	Gran cantidad de grietas lineales
APDMES_1,5_E	3	Sin grietas

Tabla 10. Muestras sin grietas tras 40 ciclos de cold-check.

Formulación	Valoración	Comentarios	Especie de madera
APDMES_1,5_E	3	Sin grietas	FRESNO
ACR_1,6_I	3	Sin grietas	IROKO
ACR_1,7_N	3	Sin grietas	NOGAL
2K_C	3	Sin grietas	ROBLE
2K_VV203	3	Sin grietas	ROBLE
UV_C	3	Sin grietas	IROKO
UV_C	3	Sin grietas	ROBLE
UV_M150	3	Sin grietas	ROBLE
UV_NPs	3	Sin grietas	ROBLE

Como valoración previa de la resistencia al desgaste se seleccionó la prueba de resistencia a la abrasión por pérdida de masa. En la Figura 37 se representan los resultados promedio para las diferentes formulaciones ensayadas. Los mejores resultados se obtienen para la formulación APDMES1,5E obtenida por síntesis directa, para la formulación de un componente, VV-204, y para la de dos componentes, 2K_VV203.

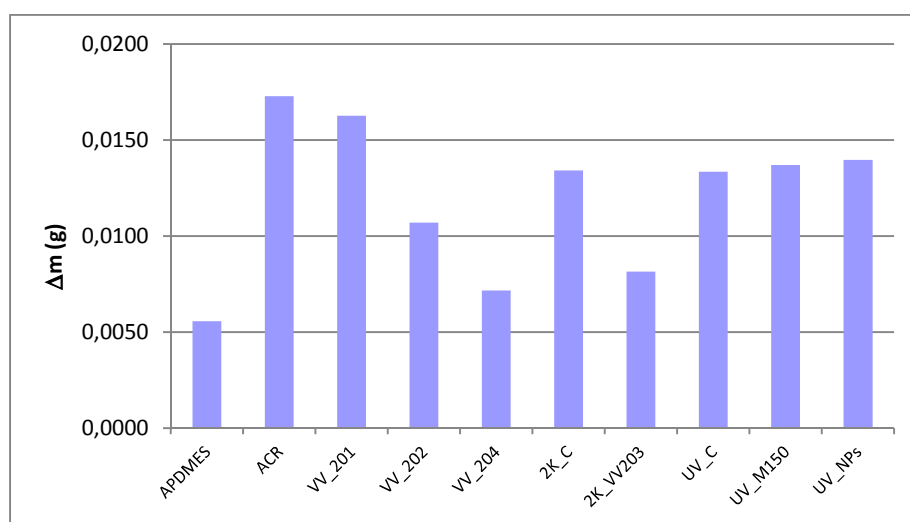


Figura 37. Resumen de los resultados de resistencia a la abrasión por pérdida de masa, valor promedio de resistencia por productos.

La valoración de la **adherencia** del recubrimiento al soporte se realizó en base a la norma UNE EN ISO 2409. En la Figura 38 se resumen los resultados para los distintos desarrollos (valores promedio obtenidos de las diferentes aplicaciones sobre diferentes especies de madera).

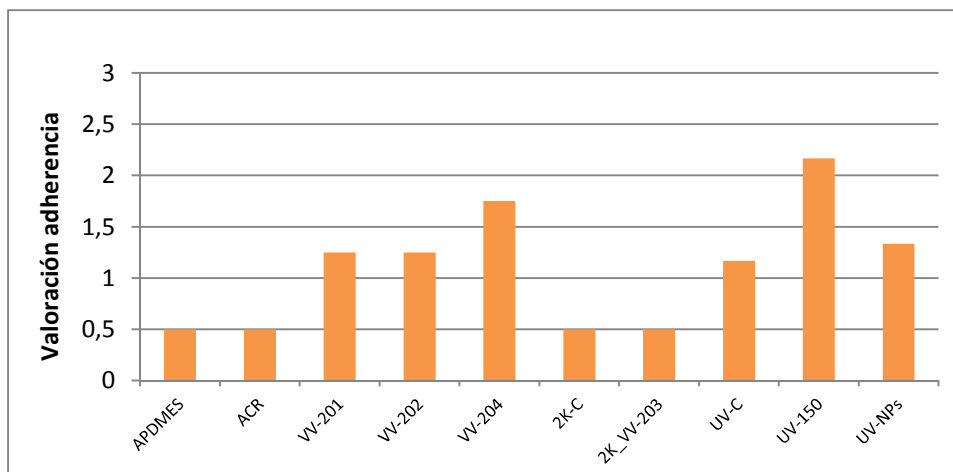


Figura 38. Resumen resultados de adherencia para los diferentes desarrollos.

PT 5. Verificación de propiedades técnicas finales

Para preparar las muestras para este paquete de trabajo se fueron prepararon mezclas nuevas debido al corto tiempo de vida útil de algunos de los productos, y se fueron aplicando sobre diferentes sustratos según las condiciones de aplicación y curado definidas a partir de las pruebas realizadas en el PT4.

Una vez seco el producto aplicado, se valoró el aspecto de las muestras, teniendo en cuenta que el aspecto fuese homogéneo (extensibilidad, absorción, transparencia, cubrición,...), y que no existiesen defectos superficiales de ningún tipo apreciables visualmente (grietas o cuarteamientos, burbujas, cráteres, puntos de aguja, etc.) que pudiesen interferir en los resultados de los ensayos.

Y a continuación para la verificación final de propiedades, partiendo de la información obtenida en el PT2, se aplicaron los métodos de ensayo establecidos para los diferentes usos finales definidos, principalmente suelos y superficies de trabajo en distinto tipo de mobiliario y para condiciones severas. Se determinó, entre otros, la resistencia al desgaste, resistencia al rayado, resistencias químicas, resistencia al impacto, resistencia al amarilleamiento, para los diferentes usos según la normativa técnica vigente previamente seleccionada.

A continuación se resumen algunos de los resultados obtenidos en cada prueba.

Tabla 11. Resumen de resultados de la medida de espesores

Muestra	Espesor (μm)	Muestra	Espesor (μm)
APDMES_1,5_E	70	2K_C	150
ACR_1,6	68	2K_VV_203	150
V_201	85	UV_C	100
V_202	150	UV_NPs	100
V_204	85	UV_NPs	100

Se determinó la resistencia a la **abrasión** según el método descrito en el anexo E de la norma UNE EN 13329:2007+A1:2009 para laminados sintéticos con lijas S-42 como material abrasivo. Se evaluaron los diferentes desarrollos aplicados sobre diferentes especies de madera. En la Figura 39 se representan los valores promedio para los diferentes desarrollos independientemente del tipo de sustrato.

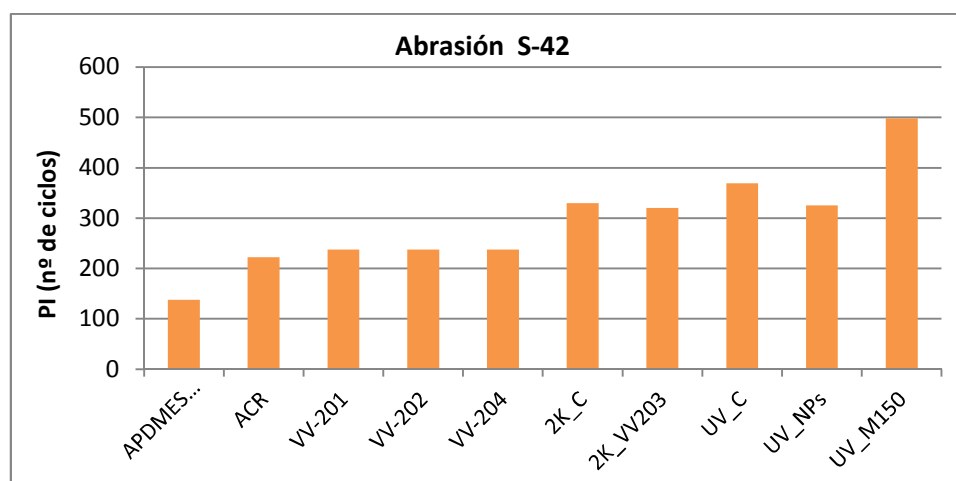


Figura 39. Resumen de resultados promedio obtenidos en la prueba de resistencia a la abrasión según UNE EN 13329 con lijas S-42 como material abrasivo.

Se observa que en base a la clasificación y a las especificaciones técnicas que se establecen en la norma UNE EN 13329 para laminados sintéticos, ninguna de las muestras sería clasificable de acuerdo con la norma de laminados sintéticos, lo que es habitual cuando se ensayan recubrimientos orgánicos según esta norma. Los laminados sintéticos con naturaleza química distinta a la de los procesos de acabado presentan resistencias frente al desgaste mucho mayores que los materiales barnizados, pero, la resistencia de los laminados es la que se toma como referencia en el mercado por ser la más conocida por el usuario final, y de ahí que la I+D en procesos de acabado para suelos de madera se base en este método y esta clasificación.

También se verificó la resistencia a la **abrasión por chorro de arena** según el método descrito en la norma UNE EN 14354 para suelos de madera. Igual que en el caso anterior, se evaluaron los diferentes desarrollos aplicados sobre diferentes especies de madera. En la Tabla 12 se resumen los valores promedio para los diferentes desarrollos sobre las diferentes especies de madera ensayadas.

Tabla 12. Resumen de todos los resultados obtenidos en la abrasión por chorro de arena.

PRODUCTO	SUSTRATO	PI (nº de ciclos)	Clasificación (UNE EN 14354)	Adecuación al uso (UNE EN 14354)
APDMES 1,5E	Iroko	2850± 1202	WR0	Doméstico moderado
	Nogal	3350 ± 1485	WR1	Doméstico severo
	Roble	2600 ± 849	WR0	Doméstico moderado

	Fresno	2450 ± 212	WR0	Doméstico moderado
	Promedio independientemente del tipo de madera	2813 ± 874	WR0	Doméstico moderado
ACR	Iroko	1900	WR0	Doméstico moderado
	Nogal	2200	WR0	Doméstico moderado
	Promedio independientemente del tipo de madera	2050 ± 212	WR0	Doméstico moderado
VV-201	Nogal	3800	WR1	Doméstico severo
	Fresno	3600	WR1	Doméstico severo
	Promedio independientemente del tipo de madera	3700 ± 141	WR1	Doméstico severo
VV-202	Nogal	4300	WR1	Doméstico severo
	Fresno	4500	WR1	Doméstico severo
	Promedio independientemente del tipo de madera	4400 ± 141	WR1	Doméstico severo
VV-204	Nogal	4300	WR1	Doméstico severo
	Iroko	3400	WR1	Doméstico severo
	Promedio independientemente del tipo de madera	3850 ± 636	WR1	Doméstico severo
2K_C	Nogal	2750 ± 71	WR0	Doméstico moderado
	Roble	3950 ± 354	WR1	Doméstico severo
	Iroko	3560 ± 71	WR1	Doméstico severo
	Promedio independientemente del tipo de madera	3450 ± 582	WR1	Doméstico severo
2K_VV203	Nogal	2600 ± 566	WR0	Doméstico moderado
	Roble	2650 ± 636	WR0	Doméstico moderado
	Iroko	3400 ± 283	WR1	Doméstico severo
	Promedio independientemente del tipo de madera	2883 ± 567	WR0	Doméstico moderado
UV_C	Nogal	1163 ± 53	WR0	Doméstico moderado
	Roble	1575 ± 35	WR0	Doméstico moderado
	Iroko	1725 ± 106	WR0	Doméstico moderado

Promedio independientemente del tipo de madera		1488 ± 266	WR0	Doméstico moderado
UV_NPs	Nogal	1538 ± 18	WR0	Doméstico moderado
	Roble	1640 ± 85	WR0	Doméstico moderado
	Iroko	1525 ± 35	WR0	Doméstico moderado
Promedio independientemente del tipo de madera		1563 ± 72	WR0	Doméstico moderado
UV_M150	Nogal	1375 ± 35	WR0	Doméstico moderado
	Roble	2013 ± 18	WR0	Doméstico moderado
	Iroko	1525 ± 35	WR0	Doméstico moderado
Promedio independientemente del tipo de madera		1638 ± 299	WR0	Doméstico moderado

Según la clasificación de la norma UNE EN 14354, las formulaciones desarrolladas se clasificarían como WR0 oWR1 según el caso, y se considerarían adecuadas para uso en suelos dentro de la categoría de doméstico moderado y/o doméstico severo respectivamente.

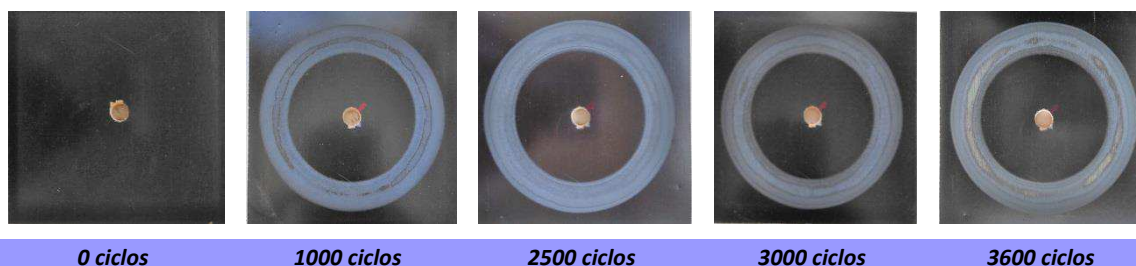


Figura 40. Evolución del desgaste por chorro de arena en una de las muestras, 2K_VV203, aplicada sobre iroko

Para la valoración de las propiedades tribológicas (coeficiente de fricción, tasa de desgaste), se llevó a cabo el ensayo de desgaste tipo pin-on-disc en modo lineal. A modo de resumen se pueden ver los resultados promedio por formulaciones para las diferentes propiedades evaluadas, Figura 41 a Figura 43.

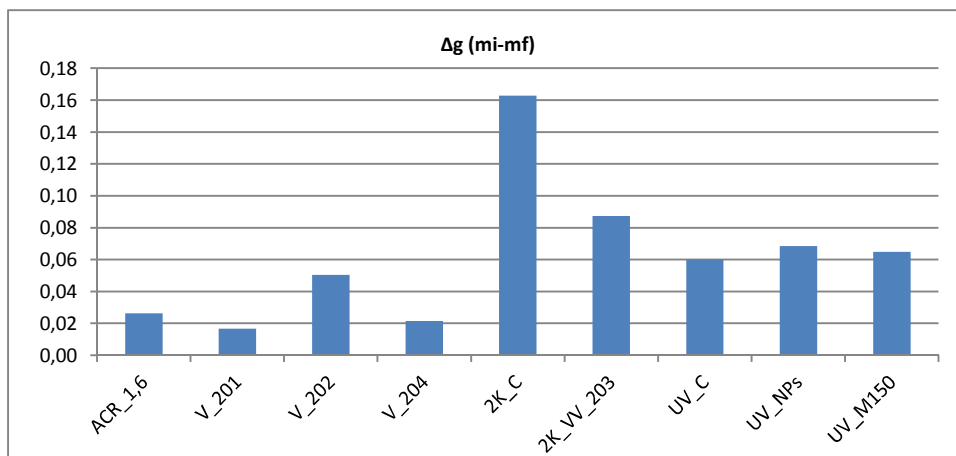


Figura 41. Promedio de la pérdida de masa por productos, independientemente del tipo de especie de madera.

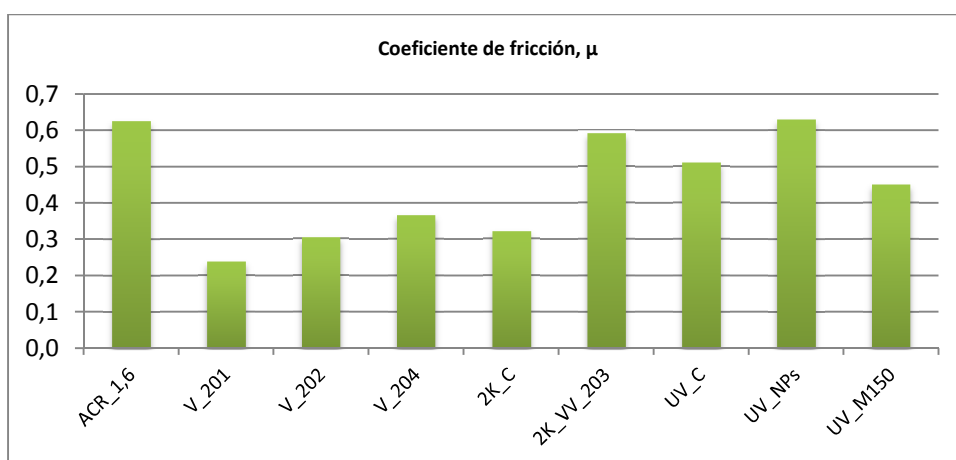


Figura 42. Promedio del coeficiente de fricción por productos, independientemente del tipo de especie de madera.

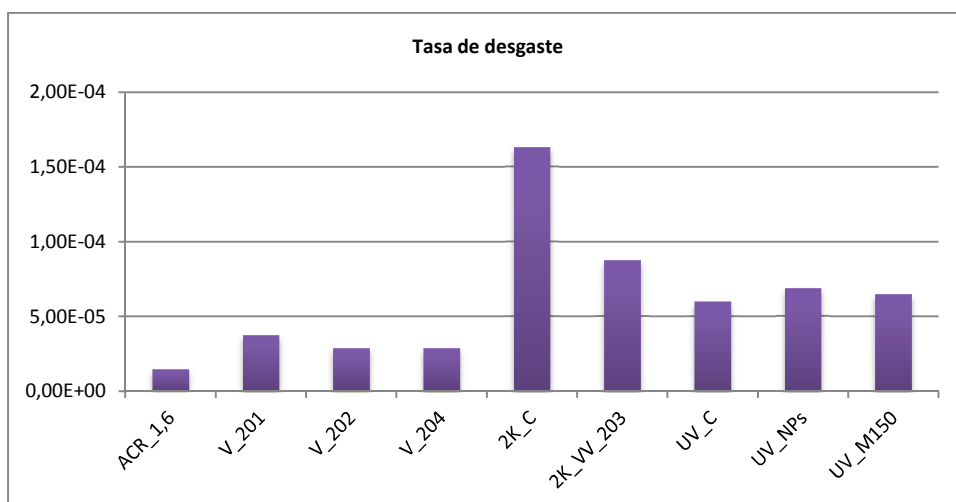


Figura 43. Promedio de la tasa de desgaste por productos, independientemente del tipo de especie de madera.

Hay que tener en cuenta que la resistencia al desgaste de los materiales no depende de un solo factor, sino de varios como de las diferencias en su composición química, microestructura, condiciones de ensayo (carga, distancia, tipo de ensayo, condiciones ambientales), etc.

Por otra parte, para valorar la resistencia al rayado se han seleccionado los dos métodos demandados por el mercado: rayado lineal según UNE EN 15186 y rayado circular según UNE EN 438-2. En la Figura 44 se puede ver el resumen de resultados por productos, obtenido a partir del valor promedio de las diferentes medidas en las diferentes especies de madera utilizadas. En general, los mejores resultados se obtienen con los productos que solo tienen resina con grupos silano, pero que también son los que más problemas dan de aplicación y aspecto.

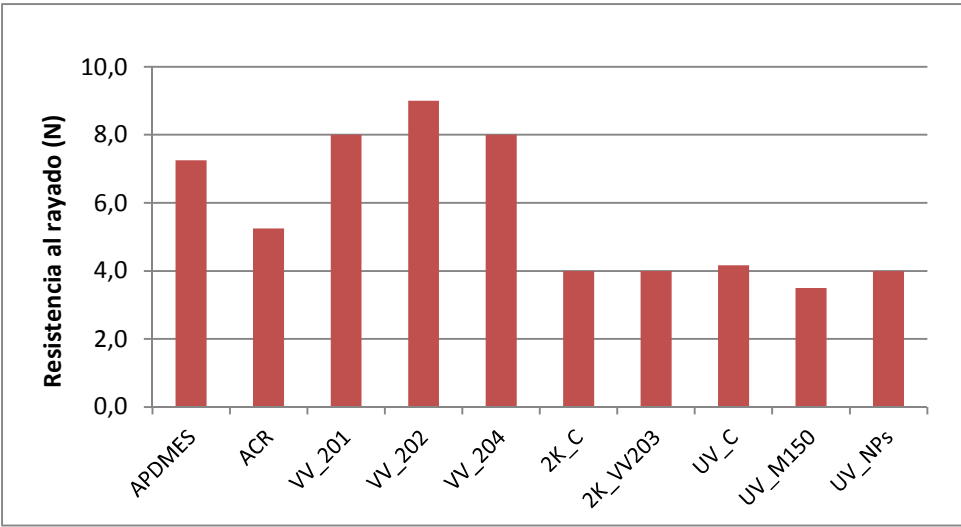


Figura 44. Resumen de los resultados de resistencia al rayado lineal, valor promedio de resistencia por productos.

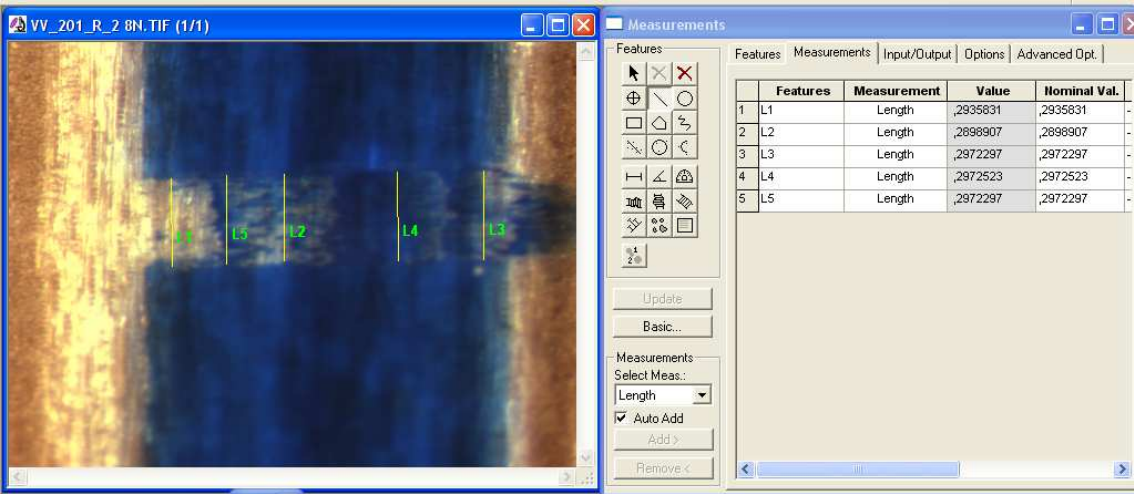


Figura 45. Ejemplo efecto de rayado lineal y de medida de anchura de raya en equipo de análisis de imagen: Muestra VV_201_R2

La resistencia al **rayado circular** se ha realizado según UNE EN 14354. En la Figura 46 se resumen los datos obtenidos para el rayado circular por productos, representando el promedio de las réplicas ensayadas independientemente del tipo de madera utilizada (en el entregable E5.1 se pueden consultar todos los resultados). Los mejores resultados se obtienen para las formulaciones APDMES y de un componente, VV-20X. En todos los casos se detectan marcas continuas por variación de brillo antes de llegar al valor de resistencia según norma, y este en todos los casos, ha consistido en marca por rotura de la película, siendo esta más acusada, en los recubrimientos que mejor resultado han dado, por ser más rígidos. De la Figura 47 a la Figura 49 se pueden ver imágenes de algunas de las muestras ensayadas.

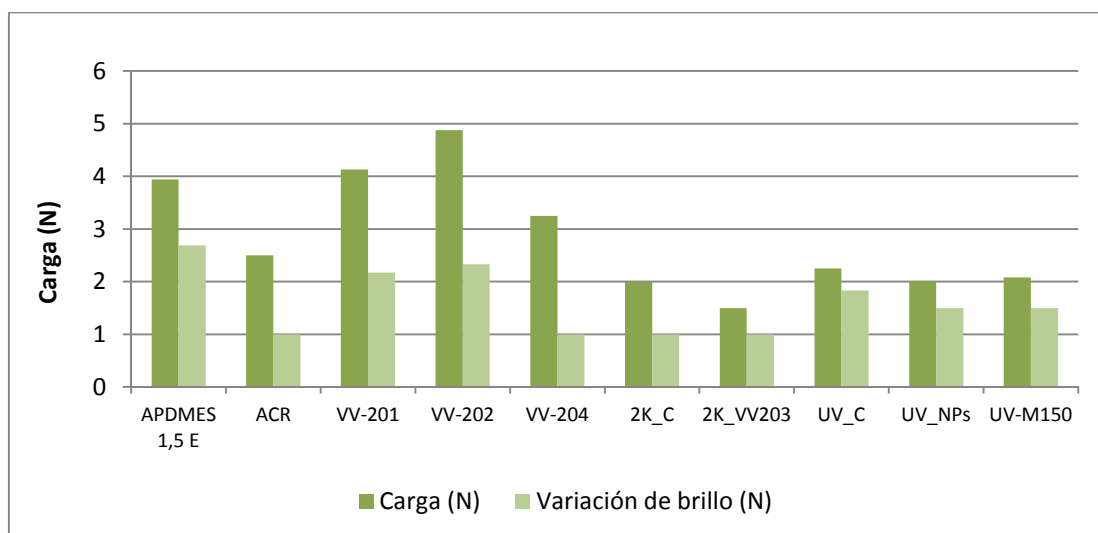


Figura 46. Promedio de la resistencia al rayado circular por productos, independientemente del tipo de especie de madera.

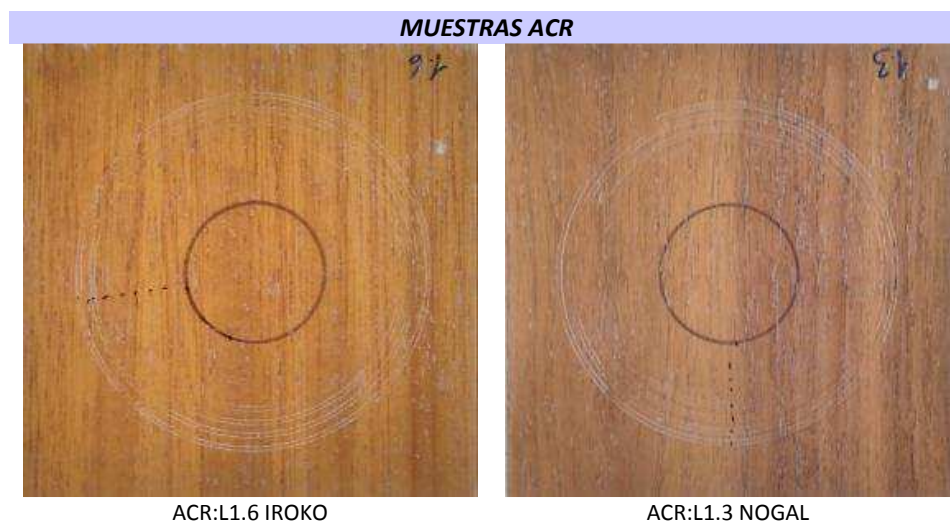


Figura 47. Efecto de rayado en réplicas ensayadas de la muestra ACR sobre iroko y sobre nogal

MUESTRAS V_20X



V_201_IROKO

V_202_ROBLE

V_204_IROKO

Figura 48. Efecto de rayado en réplicas ensayadas de las diferentes formulaciones 1K.

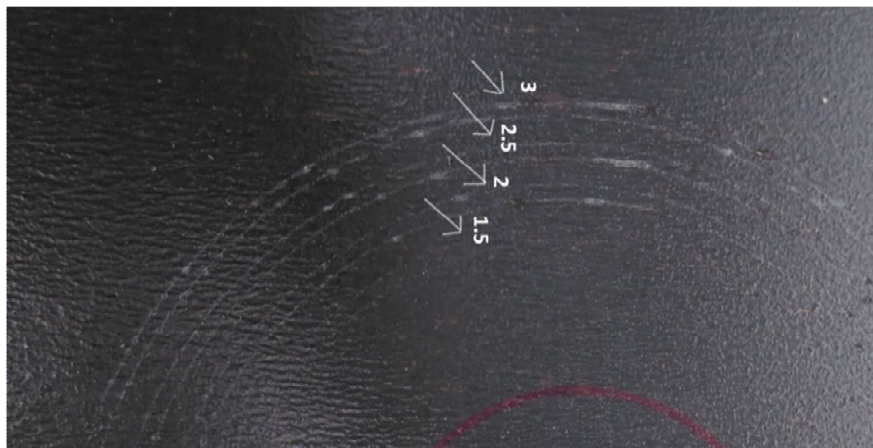


Figura 49. Ejemplo con detalle de muestra tras ensayo de rayado circular. Muestra UV_M150 sobre iroko tintado.

También se evaluó la **resistencia al frote** mediante un método interno desarrollado a partir de una norma técnica para textiles y una norma técnica para pinturas plásticas. El frote se realizó con un estropajo **Scotch-Brite®** (UNE EN ISO 11998), aplicando una carga de 6N, y midiendo el brillo a determinados ciclos de ensayo. Se decidió para estas muestras, realizar la valoración de aspecto y de brillo cada 25 ciclos hasta un máximo de 75 ciclos. Este método nos permite evaluar la resistencia al microrayado, que es otra de las manifestaciones del desgaste por fricción. Todos los resultados se presentan en el entregable E5.1 pero a modo de resumen, en la Figura 50 se representan los valores promedio de la resistencia al frote, expresada como porcentaje de variación respecto al brillo inicial de las medidas a 60°, para las diferentes formulaciones.

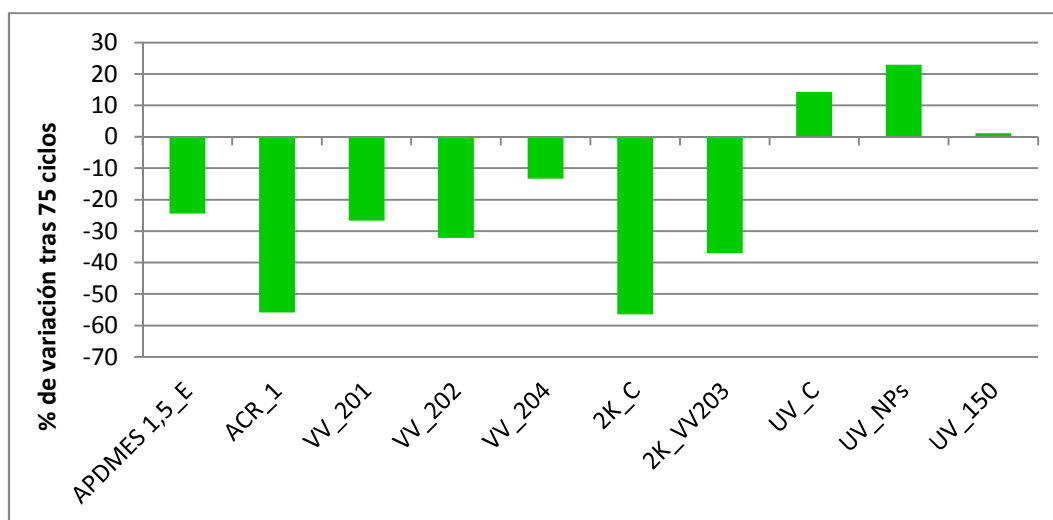


Figura 50. Valores promedio de diferencia de brillo a 60° para las diferentes formulaciones.

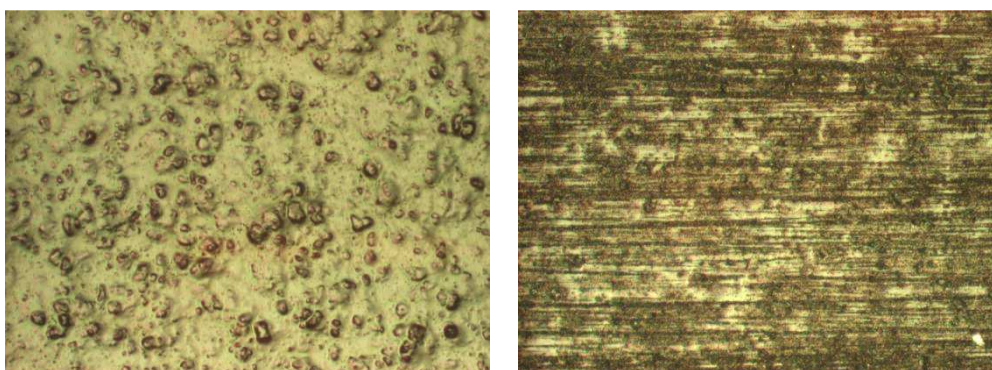


Figura 51. Superficies evaluadas en microscopio a 100x. Muestra 2K_VV203, izquierda, antes del frote, derecha, después de 75 ciclos de frote.

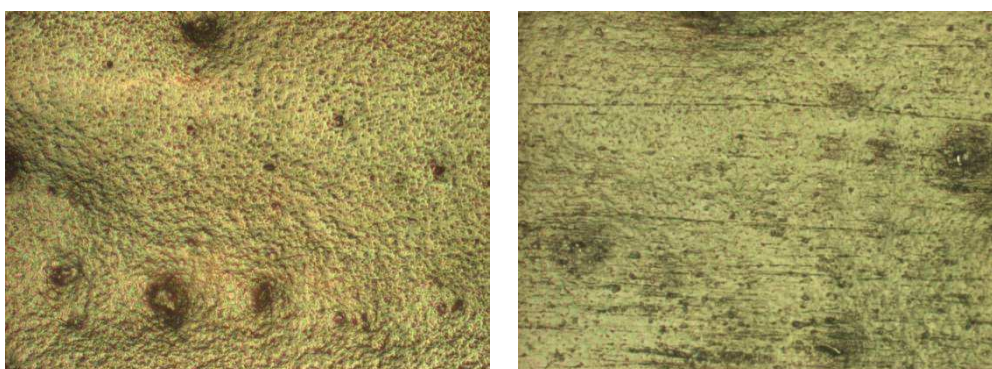
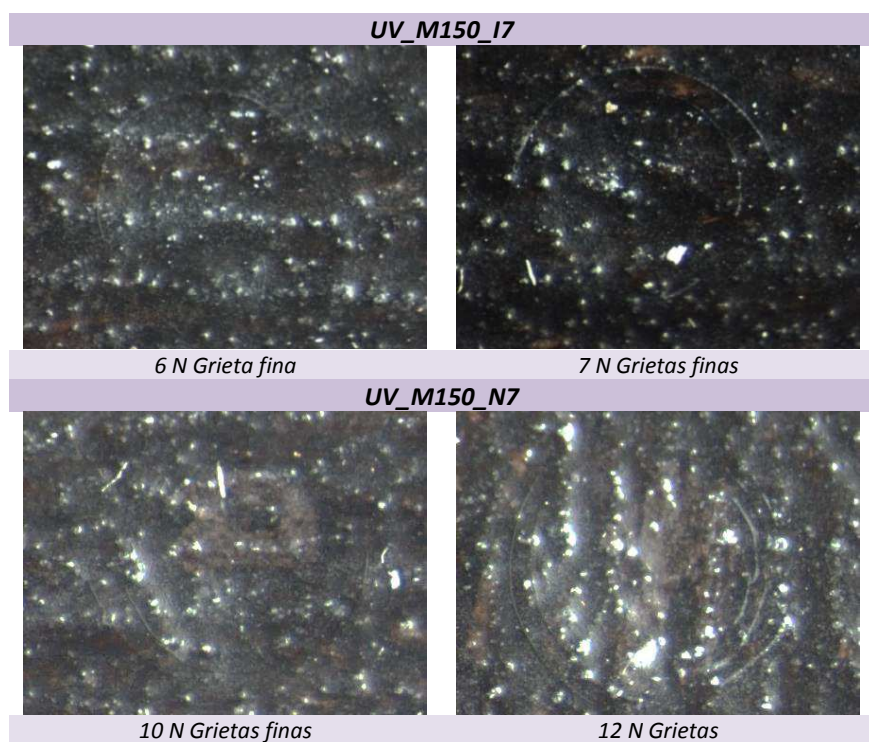
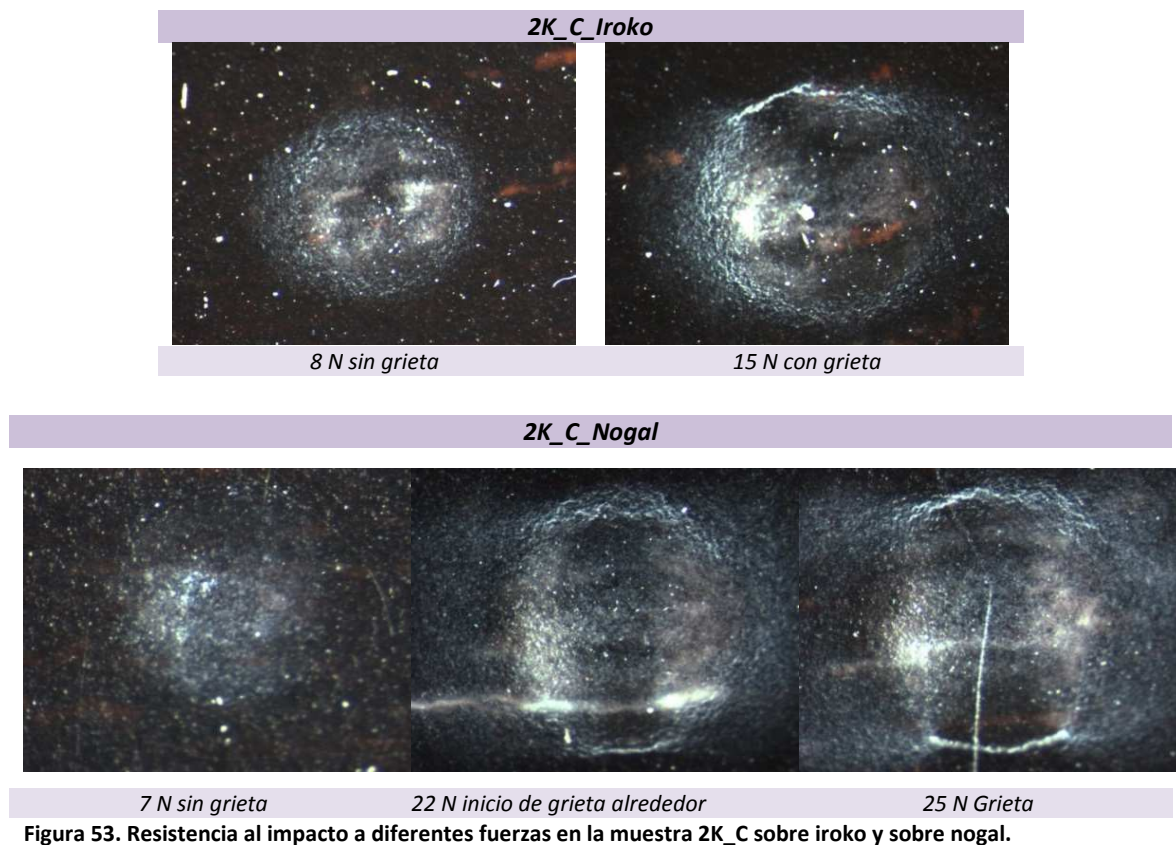


Figura 52. Superficies evaluadas en microscopio a 100x. Muestra UV_NPs, izquierda, antes del frote, derecha, después del frote.

Para la valoración de la **resistencia al impacto** se ha escogido el método de impacto por resorte o bola de pequeño diámetro. Los resultados se detallan en el entregable E5.1 pero a continuación se muestran algunas imágenes que permiten ver la diferencia de comportamiento entre muestras y entre sustratos de madera diferentes para una misma formulación.



En la siguiente gráfica se resumen algunos de los resultados obtenidos:

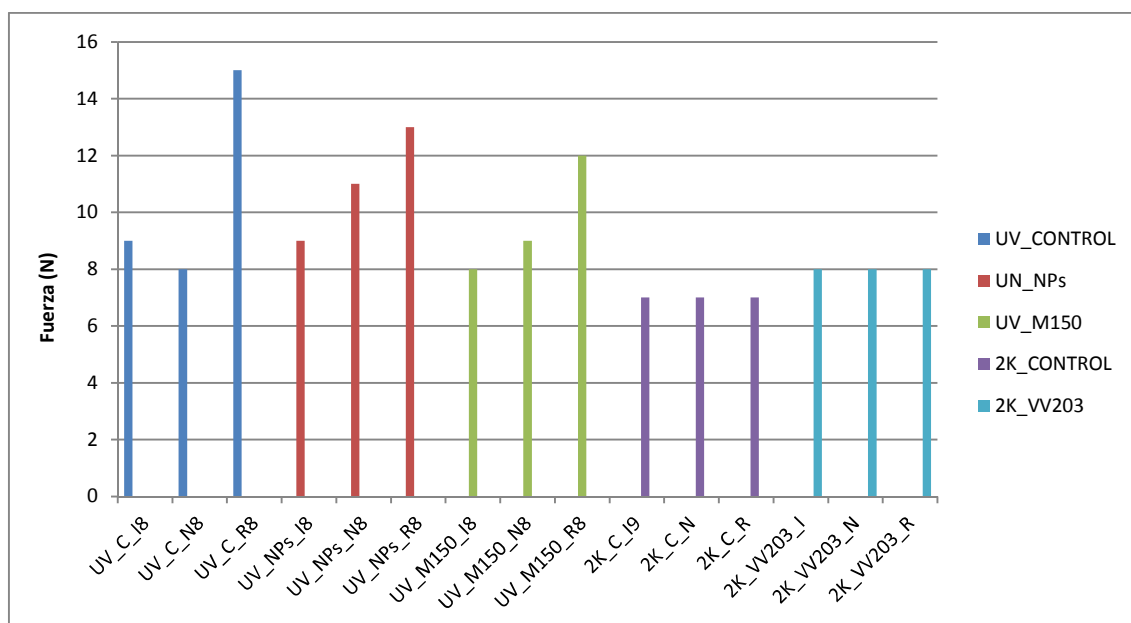


Figura 55. Resumen de algunos de los resultados obtenidos en la prueba de resistencia al impacto.

La **solidez del color de la superficie frente a la luz** es otro de los requisitos de mercado de los diferentes usos seleccionados. En este caso el envejecimiento se ha realizado con radiación en seco, en un equipo de envejecimiento artificial con lámpara de xenón, de acuerdo con las indicaciones de la norma UNE EN 4892-2.

La valoración se realiza mediante evaluación visual del contraste entre la muestra ensayada expuesta y la de control no expuesta, tomando como referencia una escala de grises patrón (5 sin cambios, 1 gran contraste), además se evalúa la posible aparición de otros defectos superficiales tales como grietas, etc.

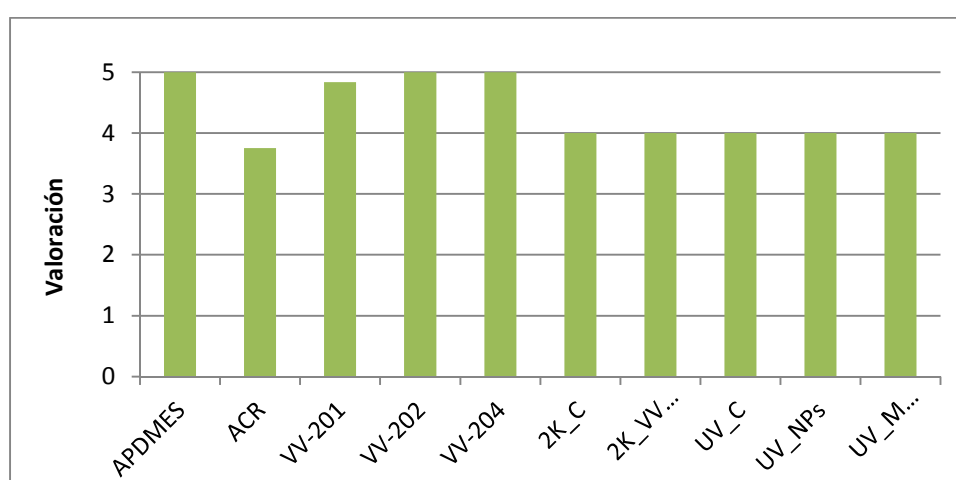


Figura 56. Valoración promedio por productos de la solidez del color a la luz.

En general, los valores obtenidos están dentro de la aceptación por parte del mercado, estando en el máximo de valoración, sin cambios de color, o muy próximos, ligeros cambios de color. Además solo se han detectado diferencias de comportamiento según la especie de madera en el caso de la formulación ACR. Por otra parte, en las formulaciones de resinas base combinadas con resinas híbridas, se ha detectado en todos los casos, independientemente de la formulación y del tipo de madera, una ligera decoloración que se debe al tinte utilizado para colorear la chapa previo a la aplicación de los recubrimientos, y no a los recubrimientos en sí, Figura 58.



Figura 57. Ejemplo de muestras sin cambios tras la exposición a la radiación. Muestras APDMES 1,5 E sobre iroko, nogal y fresno.



Figura 58. Decoloración debida a la baja solidez del color a la luz del tinte utilizado para colorear las chapas de madera y no a los recubrimientos en sí. Muestras UV_M150 sobre roble, nogal e iroko.

Otra de las prestaciones técnicas que demanda el mercado es la **resistencia a productos de manchado**. En este caso se han ensayado los productos indicados en la norma de suelos para el tiempo de exposición máxima que son 24 horas. En general los resultados han sido satisfactorios para todas las formulaciones sobre las diferentes especies de madera ensayadas, excepto en las formulaciones de 1K, VV-201 y VV-204, en la que se han detectado valoraciones más bajas para el manchado con café y con disolución amoniacal al 10%. A continuación se muestran a modo de ejemplo algunos de los resultados obtenidos.

Tabla 13. Resultados obtenidos para la resistencia al manchado en la formulación APDMES 1,5_E

Productos de manchado	Tiempo	Formulación APDMES 1,5_E			
		Nogal	Roble	Iroko	Fresno
Detergente	24 h	5	5	5	5
Etanol 48%	24 h	5	5	5	2
Ác. Acético 5%	24 h	5	5	5	5
Café	24 h	5	5	5	5
Dis. amoniacal 10%	8 h	5	5	5	5
Tinta azul de tampón	24 h	4	4	5	4

Tabla 14. Resultados obtenidos para la resistencia al manchado de las formulaciones 1K sobre roble.

Productos de manchado	Tiempo	Formulaciones 1K		
		VV-201_R	VV-202_R	VV-204_R
Detergente	24 h	5	4	5
Etanol 48%	24 h	5	5	5
Ác. Acético 5%	24 h	5	5	5
Café	24 h	3	4	5
Dis. amoniacal 10%	8 h	1	1	5
Tinta azul de tampón	24 h	3	4	5

Tabla 15. Resultados obtenidos para la resistencia al manchado en la formulación ACR

Productos de manchado	Tiempo	Formulación ACR	
		Nogal	Iroko
Detergente	24 h	5	5
Etanol 48%	24 h	5	5
Ác. Acético 5%	24 h	5	5
Café	24 h	5	5
Dis. amoniacal 10%	8 h	3	3
Tinta azul de tampón	24 h	5	5

Tabla 16. Resultados obtenidos para la resistencia al manchado en muestra de curado UV con resina con organosilanos.

Productos de manchado	Tiempo	Formulación UV_M150		
		Nogal	Roble	Iroko
Detergente	24 h	5	5	5
Etanol 48%	24 h	5	5	5
Ác. Acético 5%	24 h	5	5	5
Café	24 h	5	5	5
Dis. amoniaca 10%	8 h	4	4	4
Tinta azul de tampón	24 h	3	3	3

Por otra parte, la norma UNE EN 13696 de suelos de madera establece la **elasticidad** de los recubrimientos como una de las propiedades a verificar. Se determina apoyando hasta el contacto total con la superficie un bloque normalizado de con un conjunto de conos mecanizados de acuerdo a como establece la norma, cada uno de una altura y un ángulo diferentes. La elasticidad del acabado se evalúa por la altura del cono por encima de la cual se agrieta el recubrimiento.

En la Figura 59 se muestra una gráfica, a modo de resumen, de los resultados de las resinas base combinadas con las resinas híbridas, donde sí que hemos visto cambios respecto de los respectivos productos base. Cuanto mayor es la altura de cono que provoca grieta en el recubrimiento más elástico es y, en general, lo que ocurre, es que la elasticidad disminuye al incorporar la resina híbrida a la resina base, como era de esperar, y tanto en la formulación de 2K como en la de curado UV. En la Figura 60 se puede ver un ejemplo de muestra ensayada.

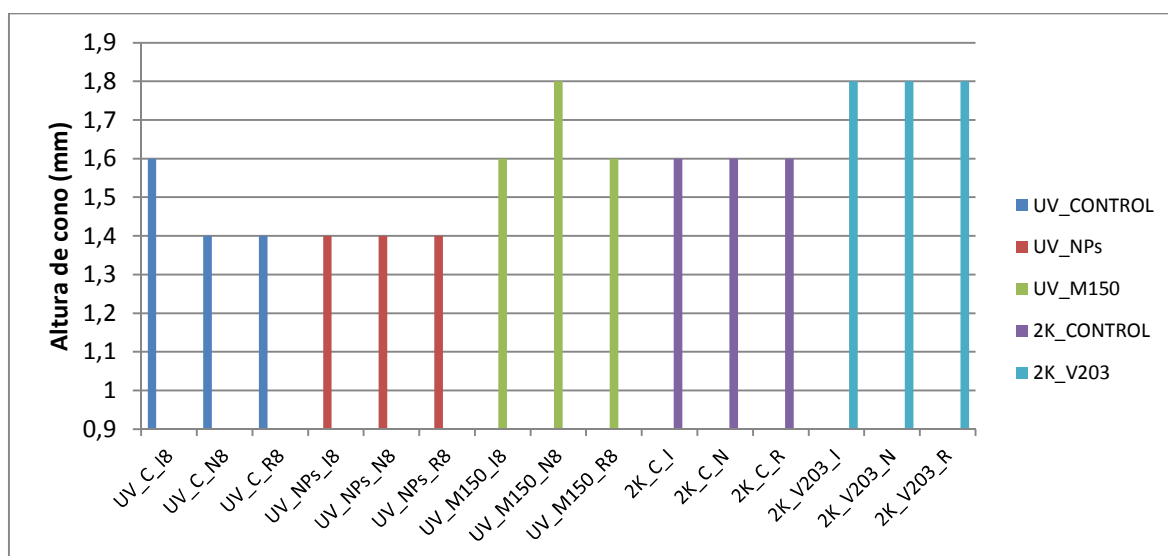


Figura 59. Resultado de las muestras de elasticidad muestras de tratamiento UV y de 2 componentes.

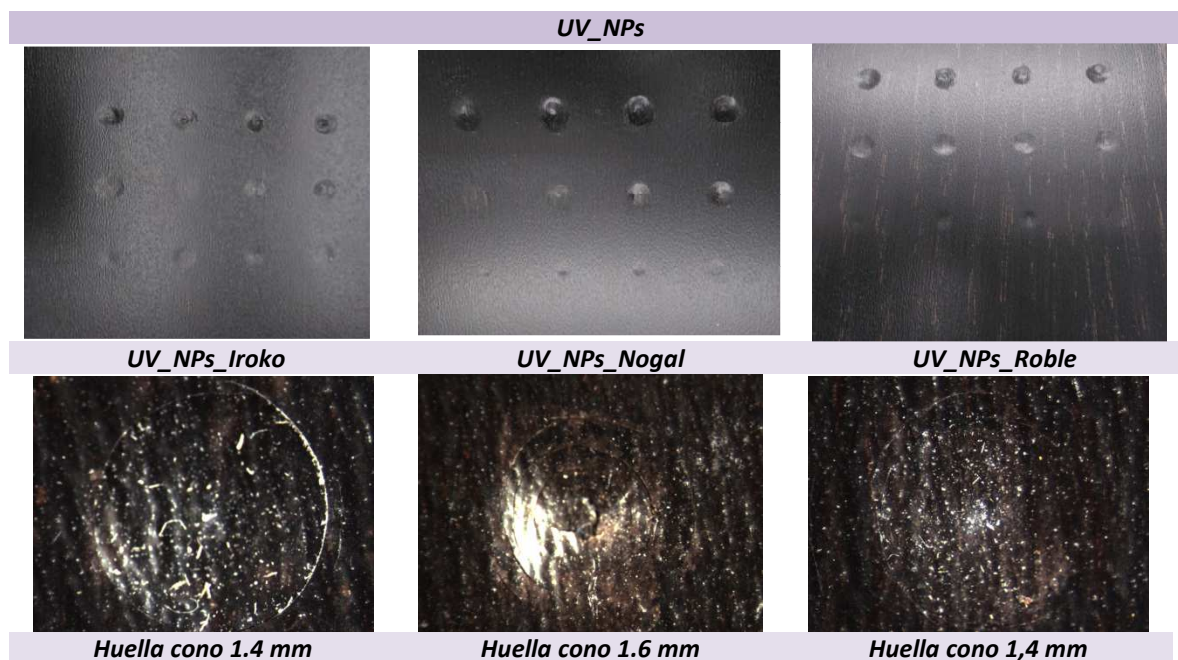


Figura 60. Fotos del ensayo de elasticidad de las muestras UV_NPs. Arriba huellas de los diferentes conos del bloque normalizado sobre la muestra UV_NPs aplicada sobre iroko, nogal y roble. Abajo, detalla a 6,5x de la huella del cono que provoca grieta en cada caso.

Los resultados obtenidos se van comparando con los requisitos técnicos y de mercado para los diferentes usos finales objetivo de este proyecto. Hasta el momento, se ha visto, que dependiendo del desarrollo, con la red de grupos silanos entrelazados que se forma, es posible mejorar alguna de las características técnicas de dureza y resistencia al desgaste, pero depende del método escogido, observándose variaciones de comportamiento según el ensayo realizado aun siendo el mismo tipo de propiedad evaluada. En general, los recubrimientos así obtenidos son demasiado rígidos, no siendo capaces de adaptarse a los movimientos dimensionales de la madera, y no cumplen con todos los requisitos.

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 Politècnica 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 alkoxysilanes 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 alkoxysilanes, *Wood Sci Technol*, 2004, Vol. 38, p. 555-566
- [15] C.A.S. HILL ET AL. The use of organo alkoxysilane coupling agents for wood preservation, *Holzforschung*, 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 glycidoxypyltrimethoxysilane-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., Multifunctional 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. BAMMEL 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 YEY 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