

Resinas Imida SMA® 1000I, 2000I, 3000I y 4000I

Introducción

Las resinas **Imida SMA®** son una familia de copolímeros de bajo peso molecular de estireno y dimetilaminopropilamina maleimida (DMAPA). Estas resinas **Imida SMA®** tienen grupos funcionales de amina terciaria y pueden traer un valor de desempeño a una variedad de áreas de aplicación basadas en disolvente y en agua.

Las resinas **Imida SMA®** contienen un alto nivel de funcionalidad, alta estabilidad térmica, bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles y forma disoluciones con alto contenido de sólidos en disolventes orgánicos o, en el caso de sus correspondientes sales catiónicas, en agua.

Las resinas **Imida SMA®** pueden funcionar como aditivos de poliamida o poliimida, sirviendo como agentes de entrecruzamiento, catalizador de curado o agente modificador de superficie. Las áreas típicas de uso incluyen recubrimientos resistentes a álcalis o bases, adhesivos y modificación de polímeros.

Las resinas **Imida SMA®** forman fácilmente sales catiónicas que pueden llevar a cabo una variedad de funciones en aplicaciones basadas en agua, sirviendo como dispersante catiónico o agente emulsificante o como un floculante o agente coagulante.

Las áreas de uso típico incluyen manufactura de papel, redimensionamiento de superficies, dispersión de pigmentos, tintas, barnices de sobre-impresión y tratamiento de agua.

Propiedades De Las Resinas Imida SMA®

Las resinas **Imida SMA® 1000I, 2000I, 3000I y 4000I** son copolímeros de estireno y DMAPA-maleimida, con proporciones de monómeros de 1/1, 2/1, 3/1 y 4/1, respectivamente. Estas resinas imida se encuentra completamente imidizadas y contienen únicamente niveles traza de las funcionalidades anhídrido o ácido.

Las resinas **Imida SMA®** son copolímeros de bajo peso molecular con Mw's (obtenida en GPC) que van desde los 5000 a 10000 (ver Tabla 1).

Su temperatura de transición vítrea o punto de ablandamiento son de menos de 100 °C y tienen bajas viscosidades de fundido. Sin embargo, los grupos funcionales imida tienen excelente estabilidad térmica, de manera tal que las resinas **Imida SMA®** tienen temperaturas de descomposición superiores a los 300°C.

Los cuatro grados de las **Imida SMA®** difieren en la concentración de la funcionalidad amina, o del índice de amina, que a cambio afecta las propiedades en disolución de sus derivados catiónicos.

Grado	Índice de Amina (meq/gram)	Tg(°C)	Temperatura de pérdida del 5% de masa(°C)	Temperatura de pérdida del 10% de masa(°C)
SMA® 1000I	3.15	85	317	344
SMA® 2000I	2.5	88	301	336
SMA® 3000I	2.15	90	294	328
SMA® 4000I	1.75	90	303	334

Tabla 1. Propiedades de las resinas Imida SMA®

Solubilidad en disolventes orgánicos

Los cuatro grados de las resinas **Imida SMA®** tienen excelente solubilidad en clases de disolventes orgánicos que tienen al menos polaridad moderada.

La *tabla 2* enlista las características de solubilidad de las **Imida SMA®** en una variedad de disolventes a 25 °C. Cuando la **Imida SMA®** es muy soluble en un disolvente, una disolución con un 40% de sólidos tiene típicamente una viscosidad Brookfield de menos de 200 cPs.

*Insoluble $\leq 5\%$ en peso,
Muy soluble $\geq 40\%$ en peso

Tipo de disolvente	Nombre de disolvente	Solubilidad*
Alifático	Ciclo hexano	Insoluble
Aromático	Tolueno	Muy soluble
Alcohol	Metanol, IPA	Soluble
Cetona	Acetona MEK, MIBK	Muy soluble
Éter	THF	Muy soluble
Éster	Acetato de etilo	Muy soluble
Clorados	Cloroformo	Muy soluble

Tabla 2. Solubilidad de las **Imida SMA®** en disolventes orgánicos



Solubilidad en agua

Las resinas **Imida SMA®** pueden ser convertidas en derivados catiónicos solubles en agua, ya sea por medio de cualquiera de los dos siguientes métodos *Figura 1*:

1. Protonación con un ácido para formar sales de amonio. Por ejemplo, al reaccionar con un ácido orgánico para formar grupos de las sales carboxilato de trialquil amonio.
2. La cuaternización con un halogenuro de alquilo (como cloruro de metilo o bencilo) para formar la funcionalidad de la sal de halogenuro de amonio.

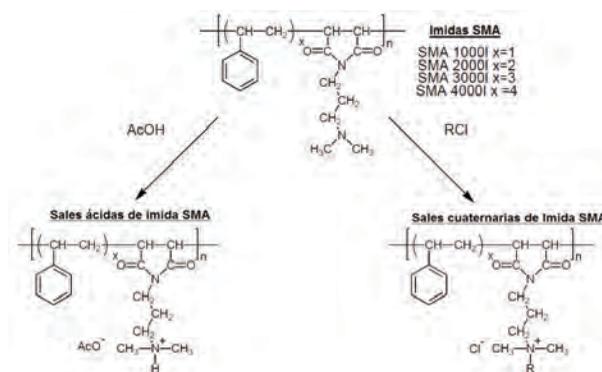


Figura 1. Resinas **Imida SMA®** y sus derivados solubles en agua.

Solubilizando las resinas **Imida SMA®** en disoluciones ácida acuosa

La fórmula general para calcular la cantidad de disolución ácida necesaria para solubilizar las resinas **Imida SMA®** se muestra en la ecuación siguiente:

$$\frac{\text{(Peso de Imida SMA®)} \times \text{(Índice de amina SMA®)}}{\text{(Peso molecular de ácido)} \times \text{(Factor de 1000)}} \times \text{(Concentración de ácido, como decimal)}$$

Donde:

1.-Las unidades de peso son consistentes a través de considerar que un gramo de **Imida SMA®** da un gramo de disolución ácida, y que una libra de **Imida SMA®** da una libra de disolución ácida.

2.-El índice de **Amina SMA®** es en unidades de resina meq./gramo, los valores típicos son:

$$\begin{aligned} \text{SMA® 1000I} &= 3.15, & \text{SMA® 2000I} &= 2.50, \\ \text{SMA® 3000I} &= 2.05, & \text{SMA® 4000I} &= 1.65 \end{aligned}$$

3.-Los pesos moleculares de los ácidos típicamente usados son:

$$\begin{aligned} \text{Ácido acético} &= 60.05 \\ \text{Ácido clorhídrico} &= 36.45 \\ \text{Ácido sulfúrico} &= 98.08 \\ \text{Ácido metansulfónico} &= 96.10 \\ \text{Ácido fosfórico} &= 98.00 \end{aligned}$$

4.-Factor de exceso: se utiliza frecuentemente entre 5 y 25% de exceso de ácido para acelerar la solubilización de la **Imida SMA®**. En estos casos, el factor de exceso utilizado en la *Figura 1* sería de 1.05 a 1.25.

5.-Las concentraciones de grados de ácido "concentrado" son:

$$\begin{aligned} \text{Ácido acético glacial} &= 1.00, \\ \text{Ácido clorhídrico} &= 0.37, \\ \text{Ácido metansulfónico} &= 1.00, \\ \text{Ácido fosfórico} &= 0.85, \\ \text{Ácido sulfúrico} &= 0.96 \end{aligned}$$

Preparación de una Disolución de acetato de **SMA® 3000I** con un contenido de sólidos al 25% (1000 kg)

Materiales:

SMA® 3000I	250 kg
Ácido acético glacial	40 kg
Agua	710 kg

Procedimiento:

- Cargar el reactor con agua deionizada, y comenzar la agitación.
- Añadir **SMA® 3000I** mientras se mantiene la agitación.
- Agitar por 30 minutos.
- Añadir ácido acético glacial.
- Después de la adición, calentar hasta alcanzar una temperatura de 60 °C.
- Agitar a 60°C hasta que la resina **SMA® 3000I** se disuelva completamente (se necesitan de 2 a 6 horas, dependiendo de la agitación del reactor).
- Enfriar la disolución.
- La disolución final tendrá un pH de 4.5.

Propiedades de la disolución de la resina maleimida estireno en ácido acético acuoso

Resinas grado sólido	Viscosidad Brookfield (10% de contenidos sólidos)	Viscosidad Brookfield (25% de contenidos sólidos)	Máximo contenido de sólidos (%) antes de gelar
SMA®1000I	<50 cps.	<100 cps.	45%
SMA®2000I	<50 cps.	<100 cps.	35%
SMA®3000I	<50 cps.	~250 cps.	27.5%
SMA®4000I	<50 cps.	gel	20%

Usos para las resinas **Imida SMA®**

A-Aplicaciones sugeridas para las resinas **Imida SMA®** en su forma neutral:

Acelerador para reacciones de curado epoxi:

Las resinas **Imida SMA®** pueden ser utilizados como aceleradores de los catalizadores para formulaciones conteniendo tanto resinas epoxi como resinas **SMA®**. Las resinas **SMA®** se utilizan como agentes de curado con formulaciones de resinas epoxi en aplicaciones como prepregs para placas de circuito impreso y recubrimientos en polvo.

Típicamente los aditivos de moléculas pequeñas como los imidazoles o las aminas terciarias son utilizados para acelerar la reacción de entrecruzamiento epoxi-anhídrido.

Las Imidas **SMA®** son resinas poliméricas que contienen funcionalidad de aminas terciarias.

Como tales, funcionan como catalizadores anhídrido-epoxi, pero exhiben las ventajas de no ser volátiles o no migrar de las formulaciones, combinadas con una excelente miscibilidad en las formulaciones **epoxi-SMA®**. El desempeño catalítico de las **Imida SMA®** en una reacción **SMA®-Epoxi** se resume en la *tabla 3*.

Recubrimientos basados en disolventes:

La alta solubilidad de las **Imida SMA®** en un amplio rango de disolventes orgánicos permite su uso en muchas formulaciones que pueden ser mejoradas por su excelente resistencia al agua, resistencia a las álcalis o bases y propiedades de estabilidad térmica.

Promotor de adhesivos basados en poliolefinas:

La adición de las resinas **Imida SMA®** a las poliolefinas mejora la adhesión de la superficie entre las poliolefinas y tintas y pinturas basadas en agua.

La **Imida SMA®** se añade durante el procesamiento del fundido de la poliolefina, siendo compatible con otros aditivos y cargas usadas típicamente durante la fabricación de partes o películas de poliolefinas.

Las concentraciones típicas del aditivo son 5% en peso, basados en el peso total de la resina, y la **SMA® 1000I** es particularmente efectiva en la mejora de la capacidad de pintado del sustrato.

Tabla 3: reacciones de curado de resina epóxica a través de catálisis con resina **Imida SMA®**

Catalizador	Temperatura (°C)	Tiempo de gelado (min)*	Tiempo de curado (min)**
Ninguno	180	20.00	1500
SMA® 1000I	120	12.50	55
	150	6.5	35
SMA® 2000I	120	9.5	50
	150	5.0	30
SMA® 3000I	120	12.50	70
	150	7.00	45
SMA® 4000I	120	4.00	65
	150	7.00	55

* Probado para una concentración de 1phr en una mezcla 1:1 de **SMA® EF30** y **Epon® 828** (Resolution Performance Products, LLCTM).

** Medido a través de microdielectrometría.

B- Aplicaciones sugeridas para las resinas **Imida SMA**[®] en su forma catiónica:

Fabricación de papel: las disoluciones acuosas de las sales catiónicas de las resinas **Imida SMA**[®] son aditivos útiles para el proceso final de mojado en la fabricación del papel.

Estas disoluciones de resina pueden ser utilizadas en lugar de, o en combinación con, disoluciones de sales cuaternarias comúnmente usadas, tales como DADMAC, para mejorar la eficiencia de la fabricación o las propiedades finales del papel.

Por ejemplo, al utilizar disoluciones del acetato de la resina **Imida SMA**[®] como un co-coagulante, puede mejorar la retención total de los finos (Figura 2).

El papel hecho utilizando las resinas **Imida SMA**[®] puede exhibir linting superior, fuerza en mojado y propiedades de brillo.

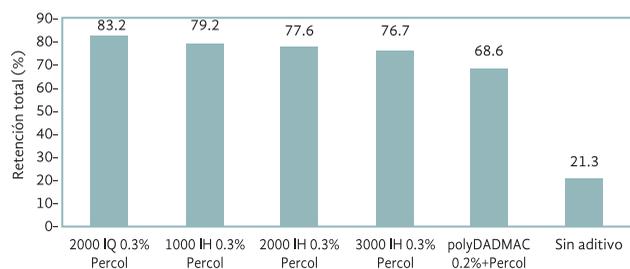


Figura 2. Las resinas **Imida SMA**[®] comparadas con poli-dadmac como un coagulante. Las condiciones son ph 4.5 y 20% de talco como carga.

Redimensionamiento de papel:

Una formulación de redimensionamiento de superficie que contiene una disolución de sal de acetato de **SMA**[®] 3000I en combinación con almidón aniónico o catiónico induce un buen acabado de redimensionamiento final en papel de copiado.

El **SMA**[®] 3000I es compatible con una gran variedad de almidones catiónicos. Adicionalmente, su presencia reduce la cantidad de productos aniónicos necesarios para el proceso del tratamiento del papel. Esto, en cambio, disminuye la cantidad final de “basura aniónica” que debe ser tratada cuando el papel se recicle.

Recubrimiento para papel:

Las resinas **Imida SMA**[®] pueden ser utilizadas en todos los tipos de formulaciones para recubrimiento para papel con el fin de proporcionar un carácter catiónico así como algún efecto de redimensionamiento.

Las resinas **Imida SMA**[®] pueden ser formuladas en redimensionamiento con pigmentación y formulaciones de recubrimientos para mejorar la impresión sobre el papel.

Por ejemplo, las **Imida SMA**[®] pueden ser utilizadas como el aditivo de polímero catiónico en los recubrimientos mate de sílica-PVOH utilizados en papel de inyección de tinta.

Resina catiónica dispersante: las resinas **Imida** estireno pueden ser utilizadas para dispersar pigmentos y partículas en formulaciones ácidas y catiónicas. Lo anterior se ilustra por la dispersión de los pigmentos de negro de humo.



Los pigmentos de negro de humo probados tienen las siguientes propiedades:

Negro de humo	Área superficial* (m ² /kg)	DPBA** (cm ³ /100g)
Monarch®/Black Pearls® 430	80	75
Monarch®/Black Pearls® 490	87	124
Monarch®/Black Pearls® L	138	58
Monarch®/Black Pearls® 1300	560	100

* Entre más grande sea el área superficial, más pequeño es el tamaño de partícula y más difícil es dispersar el negro de humo.

**Número de absorción de Dibutil Ftalato (DBPA). Es representativo de la estructura del negro de humo. Entre más grande sea este volumen, más difícil de dispersar es el sistema.

El siguiente procedimiento es utilizado para probar las dispersiones de negro de humo:

- ▶ Cargar agua en un tazón de mezclador Waring de 1 L.
- ▶ Añadir cerca de la mitad de la concentración de agente dispersante y ajustar el pH.
- ▶ Añadir negro de humo con una baja velocidad de mezclador.
- ▶ Añadir agente dispersante y agitar a alta velocidad.

El criterio final es el mantenimiento de la fluidez ininterrumpida por cinco minutos bajo alta velocidad de agitación. El requerimiento de agente dispersante como porcentaje de negro de humo se calcula como sigue:

$$AD (\%) = \text{Sólidos de agente dispersante/negro de humo} * 100.$$

Como se espera (ver Figura 3), el requerimiento de agente dispersante (**DAR**) incrementa con el contenido de estireno. Por lo tanto, es posible obtener dispersiones catiónicas utilizando la cantidad más baja de dispersante con **SMA® 1000IH** o **SMA® 2000IH**.

-Surfactante catiónico polimérico:

Bajo condiciones específicas de polimerización, las resinas **Imida SMA®** pueden ser utilizadas como un surfactante polimérico para formar un látex con buenas propiedades reológicas.

-Modificador catiónico para recubrimientos basados en agua:

Las resinas **Imida SMA®** pueden traer estabilidad térmica mejorada y propiedades de resistencia a álcalis a los recubrimientos, tintas y barnices.

-Bloqueador de taninos para primer de madera:

Las resinas **Imida SMA®** pueden incrementar dramáticamente la resistencia a la migración de taninos cuando se formula en primers para madera.

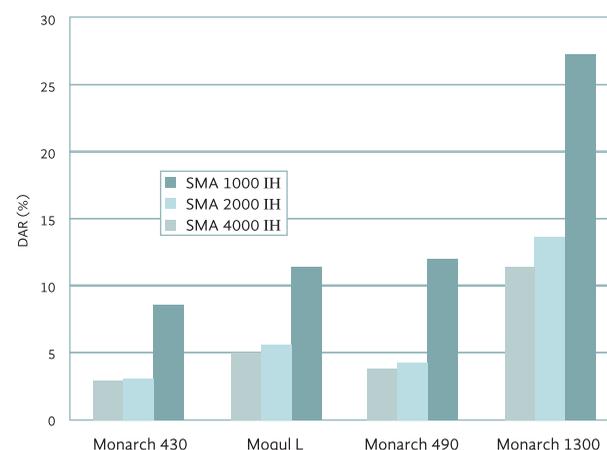


Figura 3. Dispersiones de negro de humo con **Imida SMA®**