

Resinas SMA[®] en formulaciones basadas en disolventes

Introducción

Las resinas SMA[®] son una familia de copolímeros de bajo peso molecular de estireno y anhídrido maleico. Las diferentes resinas dentro de la línea de productos tienen una variedad de estructuras químicas que exhiben un rango de propiedades, tales como valor de equivalentes de ácido, rango de ablandamiento y solubilidad.

Las SMA[®] 1000, 2000, 3000 y 4000 son resinas base con proporciones de estireno/anhídrido maleico igual a 1, 2, 3 y 4, respectivamente, mientras que las SMA[®] 1440, 17352, 2625 y 3840 son derivados parcialmente esterificados de resinas base SMA[®] que contienen funcionalidades éster, ácido carboxílico y anhídrido.

Las resinas SMA[®] se utilizan actualmente en formulaciones con sistemas basados en disolvente como tintas de impresión, lacas para madera y barnices donde proporcionan propiedades mejoradas como alto brillo, resistencia al agua, resistencia al calor, desarrollo de color y baja viscosidad.

Este folleto ha sido diseñado para asistirle para ganar los máximos beneficios de la inclusión de las resinas SMA[®] en sus formulaciones basadas en disolventes. Primero, se describe un estudio completo de la solubilidad de las SMA[®] en varios disolventes.

A continuación, se detalla la compatibilidad de las Resinas SMA[®] con otras resinas que se encuentran comúnmente en formulaciones basadas en disolventes. Finalmente, se enlistan al final del artículo las ventajas típicas logradas al utilizar resinas SMA[®] en aplicaciones basadas en disolventes.



La solubilidad de las resinas SMA[®]

El mapa de formulaciones de disolventes, mostrado en la Figura 1, sugiere disolventes potenciales para el uso de las resinas SMA[®]. Esta información proporciona un punto de inicio para desarrollar rápidamente sistemas óptimos de disolventes que contienen SMA[®] con un mínimo tiempo de investigación.

El principio detrás del desarrollo del mapa de formulación de disolventes para los SMA[®] se basa en el concepto de que la acción del disolvente depende principalmente de dos características del mismo:

El parámetro de solubilidad de Hildebrand, la delta (δ), y el índice de enlace de hidrógeno (puente de hidrógeno), gamma (γ).

Con respecto al segundo parámetro, los disolventes pueden ser clasificados de acuerdo con la fuerza relativa de sus enlaces o puentes de hidrógeno:

Enlaces de hidrógeno débiles, enlaces de hidrógeno moderados y enlaces de hidrógeno fuertes. La Tabla 1 muestra el rango de gamma (γ) para cada clase junto con los disolventes típicos en cada grupo.

Grado de enlace de hidrógeno	Índice de atrapado de hidrógeno (γ)	Disolventes típicos
Débil	<3.5	Alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, hidrocarburos clorados, nitroalcanos
Moderado	4.5-6.5	Éteres, Ésteres, Cetonas
Fuerte	>7.5	Alcoholes, Aminas, Ácidos

Tabla 1. Clasificación de los disolventes por su índice de enlace de puente de hidrógeno.

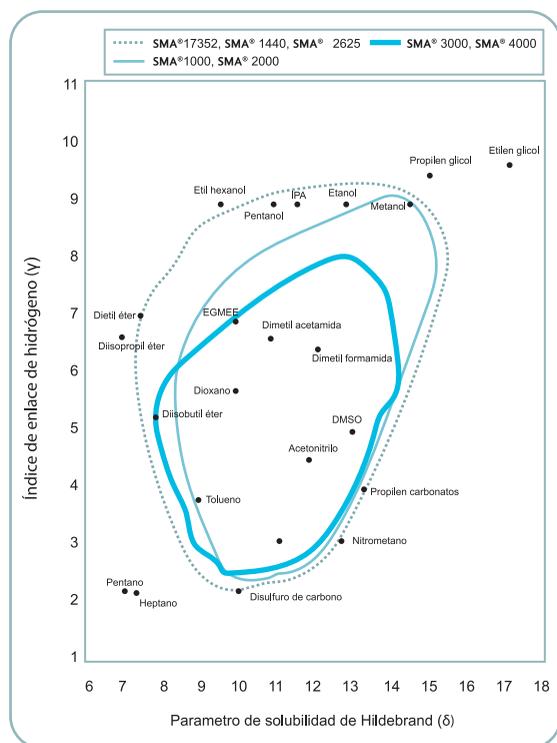


Figura 1. Solubilidad de **SMA®**, 1000, 2000, 3000, 4000, 1440, 17352, 2625

La *tabla 2* lista los valores de δ y χ para muchos de los disolventes que pueden ser de interés al preparar formulaciones de **SMA®**. Al graficar el parámetro de solubilidad contra el índice de enlace de hidrógeno de cualquier disolvente o mezcla de disolventes resulta en un mapa de un solo punto.

Al determinar la solubilidad de los **SMA®** en una variedad de disolventes, es entonces posible definir el área de la gráfica dentro de la cual los disolventes activos se localizan y más allá (fuera), en donde la solubilidad en general no se logra.

Siguiendo el procedimiento del método de prueba estándar de la norma **ASTM D-3132**, el mapa de la solubilidad para las resinas **SMA®** (*Figura 1*) se basa en la solubilidad a temperatura ambiente llevada a cabo utilizando 50% de los sólidos (por peso) en un rango de disolventes y mezclas de disolventes.

La línea del contorno limita la región para una solubilidad completa. Los contornos han sido dibujados para excluir disolventes que se encuentran en el área limítrofe, por ejemplo aquellos de los cuales se obtuvieron disoluciones turbias.

Para demostrar el uso del mapa de los disolventes, considerar dioxano, que tiene un parámetro de solubilidad de 9.9 y un índice de enlace de hidrógeno de 5.7. Este punto cae dentro de los contornos del mapa y, por lo tanto, la resina **SMA®** genera una disolución clara (50% de sólidos en peso) con este disolvente.

Por otro lado, el pentano con un parámetro de solubilidad de 7.0 y un enlace de puente de hidrógeno de 2.2, cae fuera del contorno del mapa y, por lo tanto, la **SMA®** es insoluble en pentano.

Cuando las mezclas de los disolventes se utilizan, los valores del parámetro de solubilidad y el índice de enlace de hidrógeno para la mezcla se calculan al añadir los productos de las fracciones volumen y para cada uno de los disolventes en la mezcla.

Por lo tanto, al escoger correctamente, es posible encontrar mezclas de aquellas sustancias que no son disolventes cuyos valores calculados de solubilidad y enlace de puente de hidrógeno quedan dentro de las líneas del contorno del mapa de disolventes.

Como una recomendación práctica, el punto que representa el disolvente propuesto o la mezcla de disolventes debe encontrarse localizado completamente dentro de los límites del área del mapa para asegurarse que se obtendrá una disolución clara.

Finalmente, cualquier sistema de disolventes que se conciba utilizando un mapa de formulación debería, por supuesto, ser verificado en el laboratorio antes de ser adoptado para su uso comercial. También es posible referirse al boletín de productos de **Cray Valley™** "Resinas **SMA®** Multi-funcionales" para encontrar una tabla de datos de solubilidad experimentales.

Tabla 2. Parámetros de solubilidad e Índices de enlace de hidrógeno de disolventes comunes.

Nombre del disolvente	Parámetro de solubilidad (δ)	Índice de enlace de hidrógeno (γ)
1,1,1-Tricloroetano	9.3	2.5
2-Etoxietanol (EGMEE)	9.9	6.9
2-Etilbutanol	10.5	8.9
2-Etilhexanol	9.5	8.9
Acetona	10.0	5.7
Acetonitrilo	11.9	4.5
Benceno	9.2	2.2
Disulfuro de carbono	10.0	2.2
Ciclohexanol	9.9	6.4
Diclorometano	9.7	2.7
Dietil éter	7.4	6.9
Diisobutil éter	7.8	5.2
Diisopropil éter	6.9	6.6
Dimetil Acetamida	10.8	6.6
Alcohol diacetona	9.2	6.9
Dimetilfomamida	12.1	6.4
Dioxano	9.9	5.7
Dimetilsulfóxido (DMSO)	13.0	5.0
Etanol	12.8	8.9
Acetato de etilo	9.1	5.2
Etilenglicol	17.1	9.6
Heptano	7.3	2.2
Isopropanol	11.5	8.9

Nombre del disolvente	Parámetro de solubilidad (δ)	Índice de enlace de hidrógeno (γ)
Acetato de isopropilo	8.4	5.3
Metil etil cetona (MEK)	9.3	5.0
Metanol	14.5	8.9
Acetato de metilo	9.6	5.2
Benzoato de metilo	10.5	4.5
Acetato de 2-metoxietilo	9.2	5.6
Metil-ciclohexano	7.8	2.2
Metilisobutil carbinol	10	8.8
Metil Isobutil cetonal (MIBK)	8.4	5.0
n-Butanol	11.4	8.9
Acetato de n-butilo	8.5	5.4
n-Pentano	7.0	2.2
n-Propanol	11.9	8.9
Acetato de n-propilo	8.8	5.3
Nitrometano	12.7	3.1
Nitroetano	11.1	3.1
Pentanol	10.9	8.9
Carbonato de propileno	13.3	4.0
Propilenglicol	15.0	9.4
Óxido de propileno	9.2	5.8
Estireno	9.3	2.7
Tetrahidrofurano	9.5	5.3
Tolueno	8.9	3.8
Xileno	8.8	3.8

Los mapas de solubilidad (*Figura 1*) destacan varias diferencias en las propiedades de solubilidad a lo largo de varios grados de **SMA**[®].

Primero, en general las resinas esterificadas **SMA**[®] (**1440, 17352, 2625**) son solubles en un amplio rango de disolventes que las resinas base **SMA**[®] (**1000, 2000, 3000, 4000**).

Por ejemplo, un número de alcoholes ($\delta = 8.5 - 9.0$) son verdaderos disolventes para las resinas **SMA**[®] esterificadas pero no para las resinas base.

Los mapas de solubilidad también indican que las solubilidades de las resinas base **SMA**[®] están relacionadas a la composición de su **SMA**[®].

Específicamente, las resinas base como los grados 1000 y 2000 con baja composición de **SMA**[®] (altos números de ácido) exhiben mejor solubilidad en disolventes con fuerte tendencia a enlaces de puente de hidrógeno.

La compatibilidad de la disolución de las Resinas **SMA**[®] con otras resinas comunes

Las propiedades de las formulaciones basadas en disolventes dependen con frecuencia de la presencia de una mezcla de resinas poliméricas.

Por lo tanto, para tener utilidad general en esta área, es importante que un aditivo de resina sea compatible con una variedad de resinas modificadoras utilizadas comúnmente.

La compatibilidad de las disoluciones de la resina **SMA**[®] con la presencia de otras resinas fue determinado observando las solubilidades de la disolución de mezclas de resinas, variando la composición de 10/1 a 1/10 (**SMA**[®]/resina modificadora).

Si una mezcla forma una disolución clara y estable, las resinas se consideran compatibles.

Las propiedades de compatibilidad generales de **SMA**[®] con diferentes clases de resinas modificadoras se encuentran descritas en la *Tabla 3*, mientras que un estudio de investigación más específico se resume en la *Tabla 4*.

Estos resultados apuntan a que la **SMA**[®] es altamente compatible con una variedad de resinas modificadoras comúnmente utilizadas sobre un amplio rango de composiciones.

Resina modificadora	Disolvente	Compatibilidad
Celulósicas	Etanol, Acetato de isopropilo, tolueno (Mezcla 1:1:1)	En todas las proporciones
Rocinatos	Alcohol o éster	En todas las proporciones
Poliésteres/Polcetonas	Alcohol	En todas las proporciones
Acrílicas	Etanol, Acetato de isopropilo, tolueno (Mezcla 1:1:1)	En todas las proporciones
Vinílicas	MEK	En todas las proporciones

Tabla 3. Compatibilidad de las resinas **SMA**[®] con clases comunes de resinas.

Resina poliamida (R ₁)		Disolvente Seleccionado	R ₁ /R	Resina SMA [®] (R)	
Tipo	Nombre			2625	17352
Poliamida soluble en alcohol	Unirez 2209 (Union Camp)	Etanol + Lactona (1/1)	10/1	Incompatible	
			1/1	Incompatible	Compatible
			1/10	Compatible	
	Unirez 2209 (Union Camp)	Etanol + Tolueno (80/20)	10/1	Compatible	Compatible
			1/1	Compatible	Compatible
			1/10	Compatible	Ligeramente Incompatible
	Versamid 750 (Cognis)	Etanol + Lactona (1/1)	10/1	Compatible	Incompatible
			1/1	Compatible	Incompatible
			1/10	Compatible	Incompatible
	Versamid 750 (Cognis)	Etanol + Tolueno (80/20)	10/1	Compatible	Compatible
			1/1	Compatible	Compatible
			1/10	Compatible	Compatible
Co-solvente de poliamida	Unirez 2930 (Union Camp)	Etanol + Lactona (1/1)	10/1	Compatible	Compatible
			1/1	Compatible	Compatible
			1/10	Incompatible	Incompatible
	Versamid 940 (Cognis)	Etanol + Tolueno (80/20)	10/1	Compatible	Compatible
			1/1	Incompatible	Compatible
			1/10	Incompatible	Incompatible

Tabla 4. Compatibilidad de las resinas **SMA**[®] con resinas poliamida.



Beneficios de utilizar las Resinas SMA® en Aplicaciones basadas en disolventes

Las resinas SMA® son solubles en una variedad de disolventes y son compatibles con muchos otros tipos de resina, así que es posible añadirlas a una amplia variedad de aplicaciones basadas en disolventes.

Las ventajas que las resinas SMA® traen a un número de áreas específicas de aplicación se destacan en la siguiente sección.

**Colorante 15 %
Resina fenólica 20 %
Etanol 65 %**

Cuando se utiliza como aglutinante en tintas flexográficas de teñido, la SMA® 17352 mejora la resistencia al agua, el brillo y el desarrollo de color.

Una formulación típica basada en SMA® es:

**Colorante 10 - 15 %
Resina fenólica 0 - 10%
SMA® 17352 15 - 20 %
Etanol 65%**



Tintas de impresión.

1. Tintas de teñido

Las tintas flexográficas de teñido son generalmente disoluciones de colorantes y resinas fenólicas en etanol, que se utilizan principalmente en papel de impresión decorativo. Una formulación típica se muestra a continuación:





2. Tintas de impresión de nitrocelulosa (Nitrato de celulosa).

Las resinas **SMA**[®] mejoran el rango de propiedades cuando se añaden a las formulaciones basadas en formulaciones de tinta basada en nitrocelulosa. Las **SMA**[®] 17352 o **SMA**[®] 2625 pueden ser particularmente beneficiosas para las propiedades de la tinta cuando se añaden a un nivel de entre el 2 y 5%.

La adición de resinas **SMA**[®] a las formulaciones de tinta mejora las propiedades como:

▶ **Adhesión:** Las resinas **SMA**[®] mejoran la adhesión a sustratos no porosos como aluminio, polipropileno, etc.

▶ **Brillo:** Las tintas de nitrocelulosa tienen generalmente brillo más bajo que las tintas de poliamida, pero la adición de las resinas **SMA**[®] mejora el brillo sin afectar otras propiedades de la tinta.

▶ **Resistencia al calor:** Las resinas **SMA**[®] tienen resistencia térmica excepcional y generan una tinta más estable al calor.

▶ **Resistencia al agua:** Las resinas **SMA**[®] muestran buena resistencia al agua, una propiedad que se le confiere a la tinta final.

▶ **Baja viscosidad:** Las resinas de bajo peso molecular **SMA**[®] no cambian la viscosidad de las tintas líquidas.

▶ **Resistencia al bloqueo:** La mejora en la resistencia al calor resulta directamente en un incremento de la resistencia al bloqueo, un requisito esencial para que un proceso de impresión se dé sin problemas.



3. Tintas de impresión de poliamida.

Las tintas poliamidas solubles en alcohol se utilizan comúnmente para imprimir una película plástica, una aplicación donde la resistencia al calor no es requerida.

Si se necesita una resistencia moderada al calor, se puede lograr al reemplazar una parte de la poliamida soluble en alcohol por nitrocelulosa, pero sólo a expensas de disminuir el brillo.

Alternativamente, la adición de las resinas SMA® a las tintas basadas en poliamida pueden mejorar el nivel de resistencia al calor mientras se mantienen altos los niveles de brillo.



Lacas para madera.

Las resinas SMA® pueden utilizarse como aditivos en la producción de lacas para madera basadas en nitro- o etil-celulosa.

Debido a su bajo peso molecular, las resinas SMA® generan formulaciones de baja viscosidad mientras proporcionan alta resistencia al agua. Una formulación típica podría ser:

Nitro- o etil-celulosa 10 - 15 %
Plastificante 10 -15 %
Etanol 5 %
Acetato de butilo y etilo 30 %



La información contenida aquí se cree que es confiable, pero ninguna información o garantía de cualquier clase se da en razón de su exactitud, ya que depende de las aplicaciones y uso del material particulares. La información está basada en trabajo de laboratorio con equipo a pequeña escala y no indica necesariamente el comportamiento en el producto final. Las pruebas a gran escala y el producto final son responsabilidad del consumidor. Suministro de Especialidades SA de CV no tendrá responsabilidad y el cliente asume todo el riesgo y la responsabilidad por cualquier uso o manejo del material más allá de nuestro control directo. El vendedor no otorga ninguna garantía, expresa o implícita adicional. Nada de la información contenida aquí puede ser considerado como permiso, recomendación o inducción para practicar cualquier invención patentada sin permiso del propietario de la patente. □