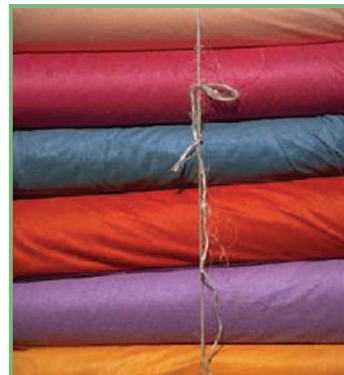
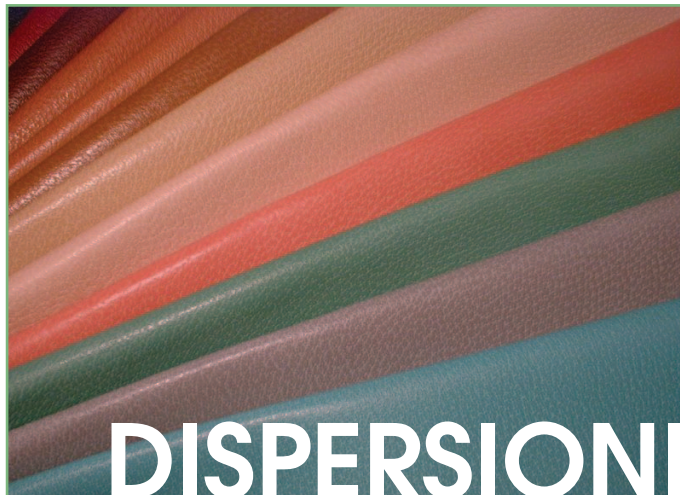
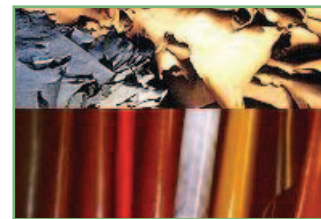




di Anita Barni, Marco Cerra
ICAP-SIRA Chemicals and Polymers SpA -
Parabiago (MI).
a.barni@icapsira.com



DISPERSIONI ACQUOSE DI POLIMERI URETANO-ACRILICI

Un crescente interesse in campo industriale viene riscosso dalle dispersioni acquose di polimeri uretano-acrilici; questo è dovuto alla varietà di proprietà ottenibili da questi polimeri e alla loro versatilità sintetica associata alla compatibilità ambientale di prodotti e processi.

Le dispersioni acquose di poliuretani (sistemi binari nei quali le particelle di un polimero uretanico sono disperse in un mezzo acquoso continuo) sono comparse sul mercato alla fine degli anni Sessanta, divenendo significative a livello commerciale alla fine degli anni Settanta. Il loro sviluppo dipende principalmente dal buon bilancio tra caratteristiche tecnologiche e ambientali e per questo motivo vengono utilizzate principalmente in sostituzione dei corrispondenti prodotti in solvente.

Le dispersioni acquose, pur mantenendo inalterata la versatilità tipica delle formulazioni di poliuretani, consentono infatti di ottenere viscosità molto basse indipendentemente dal peso molecolare e possono arrivare ad avere un elevato contenuto di solido spesso in assenza di cosolventi. I prodotti risultano quindi non tossici, non infiammabili e riducono in modo drastico l'impatto ambientale negativo soprattutto in aria; infatti durante l'asciugatura evapora praticamente solo acqua, che ovviamente non richiede depurazione e non lascia residui inquinanti. La chiave di volta di questi processi è la dispersione in acqua di poliuretani idrofobici tramite l'impiego di gruppi idrofili interni alla catena. Questo espediente è però causa di alcuni inconvenienti nel prodotto finito asciutto, in particolare la sua minore resistenza all'acqua se paragonato ai prodotti in solvente. D'altro canto la polimerizzazione in emulsione è una delle tecniche più studiate e applicate a livello industriale per la produzione di polimeri acrilici, vinilici e stirolici.

Dall'unione di questi due processi di polimerizzazione nascono le dispersioni di polimeri uretano-acrilici le quali sono state ideate con l'intento di ottenere polimeri con le stesse caratteristiche elastomeriche, estetiche e tattili dei poliuretani ma con le resistenze all'acqua e ai solventi tipiche dei polimeri acrilici e vinilici. In lette-

ratura non esistono lavori organici sull'argomento ad eccezione di qualche paragrafo nelle review sulle dispersioni acquose di polimeri uretanici (1-3). A livello industriale sono noti alcuni prodotti, in particolare modo nel settore della verniciatura del legno e nel settore della rifinitura tessile.

Copolimeri uretano-acrilici in dispersione acquosa: metodi di sintesi

Le sintesi dei copolimeri uretano-acrilici, scarsamente descritte in letteratura scientifica accademica, sono invece oggetto di una discreta letteratura brevettuale. Le tecniche di copolimerizzazione sono estremamente varie, ma contemplano tutte la sintesi iniziale del segmento uretanico e in seguito la polimerizzazione vinilica. La preparazione della dispersione uretanica può in teoria seguire uno qualsiasi dei procedimenti descritti in letteratura, ma il processo di gran lunga più citato è quello per dispersione del prepolimero. Questo appare ovvio se si tiene presente che questa tecnica è in grado di fornire prodotti con un basso contenuto di sostanze organiche volatili con tempi di lavorazione relativamente brevi senza richiedere alcun passaggio di estrazione del solvente (che per esempio è necessario nel processo all'acetone). La riduzione delle quantità di sostanze organiche volatili è infatti uno degli obiettivi imposti dalle più recenti normative per la tutela dell'ambiente e della salute.

Le tecniche per la sintesi dei copolimeri uretano-acrilici possono essere suddivise in sei gruppi a seconda di come viene effettuata la giunzione dei due segmenti acrilico e uretanico, la quale viene spesso citata come grafting:

1) *polimerizzazione acrilica in presenza della dispersione poliuretanic* (4-18). Questa tecnica prevede come primo stadio la preparazio-

aggiungendo direttamente i monomeri alla dispersione poliuretanica sia utilizzando la stessa, interamente o in parte come se fosse un tensioattivo per la preparazione del premix di monomeri e acqua da alimentare gradualmente in ambiente di reazione. In ognuno di questi casi si elimina completamente l'impiego del tensioattivo.

Per migliorare le caratteristiche dei film asciutti di polimeri uretano-acrilici, si ricorre all'introduzione nelle catene acrilica e uretanica di sostanze in grado di reticolare al momento dell'asciugatura (33-38). Una delle tecniche più sfruttate è l'introduzione di monomeri epossidici nella parte acrilica: questi gruppi sono in grado di reagire, in fase di asciugatura del film, con gli acidi carbossilici contenuti nel poliuretano creando quindi un legame chimico covalente tra le due catene. Tutti i polimeri possono infine essere reticolati tramite sostanze esterne aggiunte in finale di polimerizzazione o al momento dell'applicazione. Esempi possono essere melammine, poliisocianati, poliaziridine, policarbodiimmidi ecc.

Proprietà e applicazioni dei copolimeri uretano-acrilici da dispersione acquosa

Le dispersioni acquose di copolimeri uretano-acrilici si comportano in modo paragonabile alle dispersioni acriliche e uretaniche. La stabilizzazione delle particelle è data dal doppio strato carico o da interazione sterica a seconda che si impieghino sistemi ionici o non ionici. La particella possiederà in superficie sia i gruppi disperdenti utilizzati per la preparazione dei poliuretani sia gli eventuali tensioattivi della polimerizzazione acrilica. Questa copresenza può generare dei fenomeni di instabilità della dispersione che tende a collassare con una facilità maggiore di quanto si riscontri per i singoli polimeri. È quindi necessaria una particolare cura nella scelta della natura chimica e della quantità di stabilizzanti.

La dispersione risulta composta principalmente da particelle contenenti il copolimero e da alcune particelle contenenti solo derivati acrilici o solo derivati uretanici. L'intima penetrazione dei due spezzoni già all'interno della particella fa sì che i film di questi prodotti siano più omogenei di quelli ottenibili da miscele fisiche di polimeri acrilici e uretanici. Ovviamente i due spezzoni tenderanno a formare domini segregati ma questi saranno di dimensioni ridotte e spazati regolarmente. L'omogeneità della distribuzione dei due segmenti di polimero ha un effetto benefico sulla catena poliuretanica: i gruppi idrofili in essa contenuti vengono protetti dall'azione dell'acqua grazie alle catene lipofile del polimero acrilico. Si riscontra inoltre un miglioramento delle resistenze all'acqua rispetto a quanto si verifica per le miscele fisiche segno che la componente acrilica non espleta al meglio il suo effetto di schermo. Allo stesso modo le proprietà meccaniche tipiche del poliuretano (in particolare estensibilità ed elasticità) subiscono minori alterazioni nel caso del copolimero uretano-acrilico rispetto alla miscela fisica di due dispersioni. Infine i costi di un copolimero uretano-acrilico risultano inferiori a quelli di un poliuretano puro perché le materie prime per la produzione di poliaccrilati sono decisamente più economiche di quelle per la produzione di poliuretani.

Conclusioni

Le caratteristiche sintetiche e applicative dei copolimeri uretano-acrilici li rendono particolarmente appetibili per la sostituzione dei poliuretani in dispersione acquosa nelle loro applicazioni industriali. Il bilanciamento delle caratteristiche elastomeriche, estetiche e tattili e delle resistenze ad acqua e solventi sono ottimali per un impiego di questi prodotti nei settori della rifinitura tessile e del legno.



Bibliografia

- | | |
|---|---|
| (1) B.K. Kim, <i>Colloid Polym. Sci.</i> , 1996, 274 , 599. | (19) <i>US Pat.</i> 4.730.021, 1987. |
| (2) D. Dieterich, <i>Prog. Org. Coat.</i> , 1981, 9 , 281. | (20) <i>US Pat.</i> 5.066.713, 1991. |
| (3) J.W. Rosthauser, K. Nachtkamp, in <i>Adv. In Urethane Sci. And Technol.</i> , K.C. Frish, D. Klempner (Eds.), vol. 10, 1987, 121. | (21) <i>US Pat.</i> 5.169.719, 1992. |
| (4) <i>US Pat.</i> 4.927.876, 1988. | (22) <i>US Pat.</i> 5.594.065, 1995. |
| (5) <i>US Pat.</i> 4.198.330, 1980. | (23) <i>US Pat.</i> 5.652.291, 1997. |
| (6) <i>US Pat.</i> 4.318.833, 1982. | (24) <i>US Pat.</i> 6.069.217, 2000. |
| (7) <i>US Pat.</i> 4.644.030, 1987. | (25) <i>US Pat.</i> 5.023.294, 1989. |
| (8) <i>US Pat.</i> 5.137.961, 1992. | (26) <i>US Pat.</i> 5.141.983, 1992. |
| (9) <i>US Pat.</i> 5.173.526, 1991. | (27) <i>US Pat.</i> 6.384.110, 2002. |
| (10) <i>US Pat.</i> 5.314.942, 1993. | (28) <i>JP appl.</i> 84/138210, 1984; CA 102(12), 97057j. |
| (11) <i>US Pat.</i> 5.371.133, 1994. | (29) <i>JP appl.</i> 84/138211, 1984; CA 102(14), 11458z. |
| (12) <i>US Pat.</i> 5.571.857, 1996. | (30) <i>JP appl.</i> 84/138212, 1984; CA 102(14), 11458y. |
| (13) <i>US Pat.</i> 5.854.332, 1998. | (31) <i>JP appl.</i> 84/157101, 1984; CA 102(6), 47430e. |
| (14) <i>US Pat.</i> 5.900.457, 1999. | (32) <i>US Pat.</i> 5.494.980, 1996. |
| (15) <i>US Pat.</i> 5.945.473, 1999. | (33) <i>US Pat.</i> 5.521.246, 1996. |
| (16) <i>US Pat.</i> 5.977.236, 1999. | (34) <i>US Pat.</i> 5.977.215, 1999. |
| (17) <i>US Pat.</i> 6.031.045, 2000. | (35) <i>US Pat.</i> 6.022.925, 2000. |
| (18) <i>US Pat.</i> 6.197.874, 2001. | (36) <i>US Pat.</i> 6.031.041, 2000. |
| | (37) <i>US Pat.</i> 6.063.861, 2000. |
| | (38) <i>US Pat.</i> 6.166.127, 2000. |