



aitex®
textile research institute

BIOCOATEX

INVESTIGACIÓN DEL
PROCESO DE
OBTENCIÓN DE
RECUBRIMIENTOS DE PU
BIOBASADOS DE
APLICACIÓN EN EL
SECTOR TEXTIL.





Contenido

1. Ficha técnica del proyecto	3
2. Antecedentes y motivaciones	4
3. Objetivos del proyecto	5
4. Plan de trabajo	6
5. Resultados obtenidos	7
6. Impacto empresarial	19



1. Ficha técnica del proyecto

Nº EXPEDIENTE	IMAMCA/2023/6
TÍTULO COMPLETO	investigación del proceso de obtención de recubrimientos de PU biobasados de aplicación en el sector textil
PROGRAMA	Plan de Actividades de Carácter no Económico 2023
ANUALIDAD	2023
PARTICIPANTES	(SI PROCEDE)
COORDINADOR	(SI PROCEDE)
ENTIDADES FINANCIADORAS	IVACE – INSTITUT VALENCIÀ DE COMPETITIVITAT EMPRESARIAL www.ivace.es
ENTIDAD SOLICITANTE	AITEX
C.I.F.	G03182870



**GENERALITAT
VALENCIANA**



Este proyecto cuenta con el apoyo de la Conselleria d'Economia Sostenible, Sectors Productius i Treball, a través de IVACE (Institut Valencià de Competitivitat Empresarial)



2. Antecedentes y motivaciones

El proyecto **BIOCOATEX** surge de la necesidad de reducir el impacto medioambiental de la industria de síntesis de recubrimientos poliméricos textiles, concretamente los de naturaleza poliuretánica, con la finalidad de reducir la huella de carbono y contaminación asociada a su proceso productivo.

El consumo excesivo de materiales procedentes de fuentes petroquímicas no renovables genera un problema medioambiental, ya bien por su extracción, procesado o uso final. Esta problemática ha generado un debate sobre el uso de estos materiales. Además, la nueva legislación sobre la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero obliga a las empresas a actuar hasta un modelo de negocio más sostenible cada vez. Estos cambios legislativos afectan a todos los sectores debido a las restricciones gubernamentales desde el punto de vista nacional y de la Comunidad Europea, por lo que la industria del poliuretano precisa también de adaptación a estos cambios.

El concepto de desarrollo sostenible, al igual que las limitadas reservas del petróleo, hacen que las investigaciones en el campo de los materiales ecológicos, así como los derivados de recursos naturales o renovables haya adquirido cierta relevancia. En la actualidad, la industria de recubrimientos textiles de poliuretano utiliza mayoritariamente materias primas de origen petroquímico no renovable, cuyo procesado y tratamiento después de su vida útil presenta un reto. La utilización de productos biobasados para la fabricación de resinas de PU choca con esta excesiva dependencia desarrollada en los últimos años.

En el último tramo del proceso productivo, el usuario final del producto también está cada vez más preocupado y concienciado por el medio ambiente, por lo que conocer que el producto que se está adquiriendo cuenta con un carácter bio, puede resultar en un excelente valor añadido.



3. Objetivos del proyecto

El proyecto BIOCOATEX se ha centrado en el desarrollo de sistemas de poliuretano para recubrimiento de textiles con una elevada componente de sostenibilidad. Para este fin, se han abordado diferentes líneas de trabajo específicas:

- Se ha estudiado el proceso de formulación y posterior aplicación de resinas de poliuretano (PU) parcialmente biobasadas, derivadas de la sustitución parcial o total de los polioles de origen petroquímico presentes en la formulación por compuestos derivados de aceites vegetales.
- Se ha estudiado la implementación de colorantes de origen natural en el desarrollo de resinas biobasadas coloreada.
- Se han estudiado la implementación de microcelulosa u otras cargas de origen vegetal como alternativa a las cargas minerales (ej. carbonato cálcico) habitualmente empleadas para abaratar el coste de las formulaciones y para obtener unas mejores propiedades mecánicas.

El objetivo inicial de este proyecto ha sido la obtención de dispersiones de PU de base acuosa parcialmente biobasadas con un alto contenido en sólidos (mayor al 55 %) para la realización de recubrimientos sobre material textil. No obstante, durante el transcurso del proyecto, estos objetivos se han ampliado, estudiando también la síntesis de recubrimientos de PU 100% sólidos, con el mayor contenido biobasado posible.

Adicionalmente, los sustratos tipo sobre los que se aplicaron las nuevas formulaciones de PU sostenible son igualmente de origen renovable. Se esperaba obtener materiales simil-piel con un contenido en material biobasado (incluyendo el sustrato textil y el recubrimiento de PU biobasado) superior al 80% en peso.



4. Plan de trabajo

A continuación, se muestra el cronograma del proyecto y los paquetes de trabajo llevados a cabo:

Paquetes de trabajo	2023											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
PT0. GESTION Y SEGUIMIENTO												
ACTIVIDAD 0.1. GESTIÓN Y SEGUIMIENTO DEL PROYECTO												
PT1. PLANTEAMIENTO Y PLANIFICACIÓN TÉCNICA												
ACTIVIDAD 1.1. PLANTEAMIENTO Y PLANIFICACIÓN												
PT2. EJECUCIÓN TÉCNICA												
ACTIVIDAD 2.1. ESTADO DEL ARTE / VIABILIDAD TÉCNICA / IPR												
ACTIVIDAD 2.2. EXPERIMENTAL / ANÁLISIS Y REINGENIERIA												
ACTIVIDAD 2.3. CARACTERIZACIÓN												
ACTIVIDAD 2.4. COORDINACIÓN TÉCNICA Y VALIDACIÓN												
PT3. DIAGNÓSTICO DE MERCADO, TRANSFERENCIA Y DIFUSIÓN												
ACTIVIDAD 3.1. DIAGNÓSTICO DE MERCADO Y TRASFERENCIA.												
ACTIVIDAD 3.2. COMUNICACIÓN Y DIFUSIÓN DE RESULTADOS.												
PT4. SUPERVISIÓN Y SEGUIMIENTO DEL PROYECTO												
ACTIVIDAD 4.1. SUPERVISIÓN Y SEGUIMIENTO DEL PROYECTO												



5. Resultados obtenidos

Durante la realización del proyecto se han obtenido los siguientes resultados:

Sustitución de polioles petrobasados por otros biobasados en resinas de PU

La consecución de esta línea de trabajo se ha abordado desde dos frentes distintos. En el primero de ellos se adquirieron polioles de origen bio comerciales, concretamente los basados en el cardanol, compuesto presente naturalmente en la cáscara de anacardo mientras que en el segundo se obtuvieron polioles biobasados a partir de aceites vegetales. Para que un poliol (o mezcla de éstos) sea apto para la realización de recubrimientos textiles debe cumplir una serie de condiciones, la más importante es que tenga una baja funcionalidad (lo más cercano a 2 posible) y un nº OH bajo, siempre < 100 mg KOH / g, siendo el valor ideal < 70 mg KOH /g.

- Prepolímeros de PU a partir de biopolioles comerciales

Se seleccionaron referencias comerciales de polioles de baja funcionalidad y bajo nº de OH para la realización de prepolímeros de PU con el objetivo de ser usados como revestimientos textiles. Las referencias encontradas más adecuadas fueron las siguientes:

Tabla 1 Referencias comerciales de dioles basados en el cardanol

Referencia	Funcionalidad	Nº OH (mg KOH / g)
Cardolite NX-9201-LP	2-3	60-75
Cardolite NX-9201	2-3	65-80
Cardolite NX-9203-LP	2-3	100-135
Cardolite NX-9212	2-3	45-60

- Biopolioles a partir de aceites vegetales

La línea de trabajo más estudiada en los últimos años en relación con la obtención de biopolioles es la utilización de materias primas basadas en ácidos grasos (o acilglicéridos) vegetales para generarlos. Esta técnica radica en el aprovechamiento de los centros funcionales más reactivos de estas grasas, las insaturaciones presentes en sus estructuras.

Para este proyecto se han adquirido dos aceites epoxidados comerciales, de soja y lino, que se modificaron de la forma correspondiente para generar los biopolioles de la siguiente manera:

1. Mezclar la cantidad de aceite epoxidado comercial que se quiera someter a la acetilación con 3 veces su masa de ácido acético glacial en un matraz.
2. Someter la mezcla a unas condiciones de reacción, en este caso 8 horas a 80°C, en agitación continua.



Ilustración 1 Aceite epoxidado de lino y soja mezclados con ácido acético glacial (izq) y montaje de reacción para la acetilación del aceite lino y soja (der).

3. Cuando la reacción de acetilación ha terminado, el contenido de los matraces se vierte sobre un embudo de decantación. La mezcla del aceite acetilado y el ácido acético restante se lava 3 veces con una mezcla de disolventes compuesta por acetato de etilo y una disolución de NaCl 0.5 M (relación 1:3), se procede eliminando la fase acuosa (inferior).



Ilustración 2 Primer lavado (Izq), segundo lavado (centro). tercer lavado (der) de la reacción con la mezcla de disolventes

4. Se recoge la fase orgánica (superior). Se le añade bicarbonato de sodio para neutralizar el exceso de ácido acético hasta que la disolución deje de burbujear.
5. Una vez la disolución orgánica está neutralizada, se deben eliminar las trazas de agua que puedan quedar mediante el uso de sulfato de magnesio anhidro.
6. La muestra debe filtrarse a vacío para eliminar los sólidos en suspensión (restos de bicarbonato y sulfato) sin reaccionar.
7. Finalmente, la fase orgánica filtrada se somete a evaporación del disolvente utilizando un evaporador rotativo (rotavapor).
8. Tanto el color como la viscosidad de los aceites se modifican en gran manera tras ser sometidos a la reacción de acetilación.

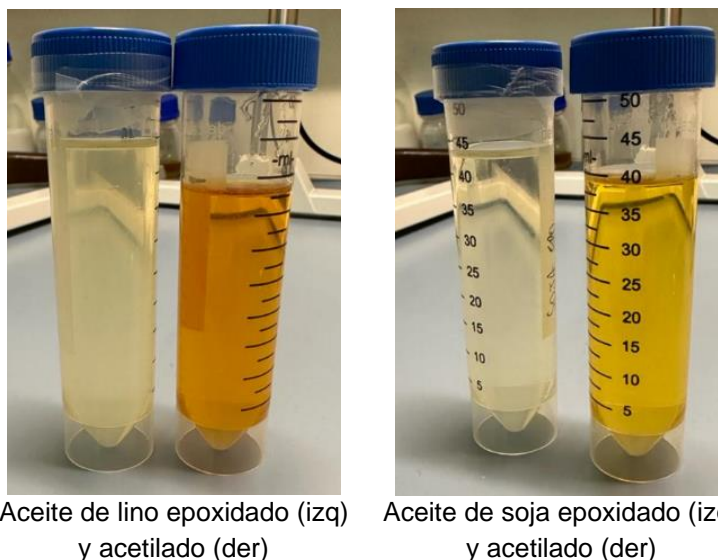


Ilustración 3 Aspecto de los aceites vegetales epoxidados y acetilados antes y después de la reacción

Los productos obtenidos se caracterizaron en función de su viscosidad, nº de OH y índice de acidez, obteniéndose los siguientes valores:

Tabla 2 Caracterización biopoliolios obtenidos a partir de aceites vegetales

Biopoliol	Viscosidad (mPa·s)	Nº hidroxilo (mg KOH/g)	Acidez (mg KOH/g)
Acetite de lino acetilado	5200	179.2	10.4
Aceite de soja acetilado	3700	191.4	9.8

Los valores obtenidos, sobre todo en cuanto al índice de OH, indican que estos polioliolios no son óptimos para la obtención de prepolímeros de PU flexibles destinados a ser usados como revestimientos textiles. Índices OH en este rango se utilizan para la fabricación de espumas rígidas o semirrígidas, con alto grado de entrecruzamiento.

Modificación de dispersiones de PU comerciales

Dispersiones comerciales de base acuosa fueron modificadas para aumentar el contenido en sólidos, así como obtener un mayor grado de material biobasado en su composición. Para ello, se procedió a homogeneizar en su seno una cantidad determinada tanto de cargas vegetales como de colorantes naturales. Posteriormente, es necesario someter a las mezclas a un proceso de desaireamiento, donde el aire ocluido durante el mezclado es liberado bajo condiciones de vacío.

Procedimiento experimental

El Procedimiento a seguir en todos los casos ha sido equivalente.

1. En primer lugar se preparó el prepolímero mediante agitación en condiciones de temperatura controladas tras la adición de los componentes de la mezcla, incluyendo los aditivos funcionales.
2. Para la modificación de las dispersiones comerciales se procedió de manera similar, pero mezclando a mano en vez de utilizar un agitador, pues el esfuerzo de cizalla producido por las aspas puede provocar la coalescencia y posterior precipitación del polímero de PU dispersado.



Ilustración 4 Adición de polioli sobre isocianato (izq), homogeneización mecánica de fases (centro) y homogeneización manual de resinas con colorantes o cargas (der)

3. Como paso intermedio, las resinas / dispersiones deben introducirse en una cámara de vacío para extraer el posible aire ocluido durante la agitación y que, posteriormente puede causar problemas durante el curado si no se extrae.

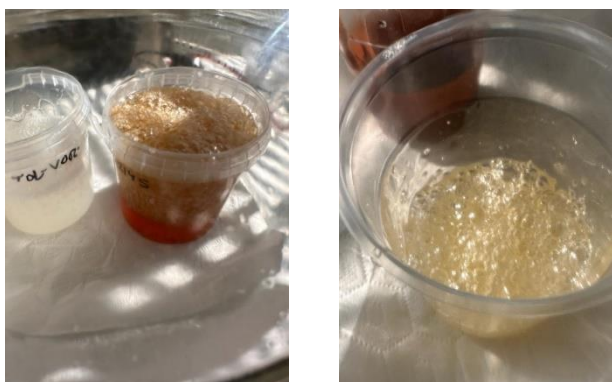


Ilustración 5 Desaireamiento de resinas bajo condiciones de vacío

4. Posteriormente se realizó la extensión de las resinas sobre un papel transfer texturizado.



Ilustración 6 Extensión de resina sobre sustrato (papel transfer texturizado)

5. El papel transfer con el polímero se introdujo en una estufa a 200 °C durante el tiempo necesario para asegurar el curado del material hasta su completa polimerización.
6. Finalmente, el recubrimiento se transfirió al tejido compuesto por fibras 100% algodón de dos formas distintas.

En la primera de ellas, se utilizó la cabina de sprayado de adhesivos, utilizando una dispersión de PU en base agua para ello. En primer lugar se roció el film de PU con la dispersión, posteriormente se adhirió a la tela, el curado del adhesivo se realizó mediante presión, con la ayuda de una plancha metálica.

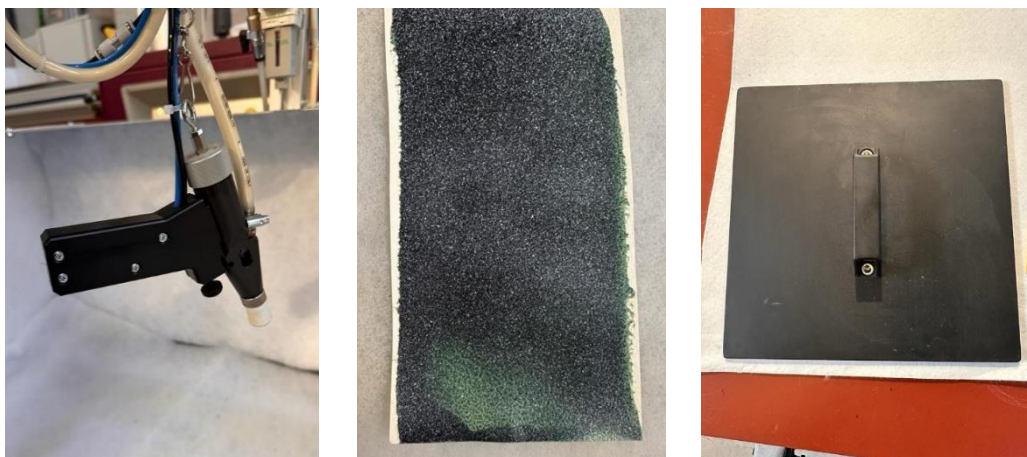


Ilustración 7 Pistola de aplicación de adhesivos en dispersión acuosa (izq), film de PU con adhesivo aplicado (centro) y plancha metálica

La segunda forma para realizar el fijado del recubrimiento de PU parcialmente biobasado al material textil se realizó mediante la utilización de un adhesivo comercial tipo “web” de PU. Este adhesivo se colocó entre el recubrimiento y el textil y el tríplex fue introducido en un equipo de laminado, donde, bajo condiciones de

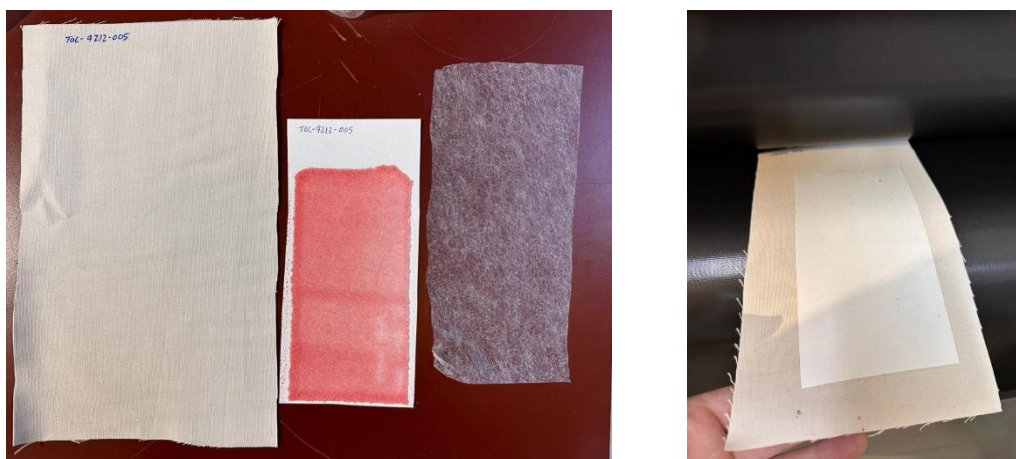


Ilustración 8 Componentes del tejido laminado (izq) y tejido tras ser laminado con el revestimiento de PU (der).

Algunas de las muestras obtenidas tras la laminación se muestran a continuación:

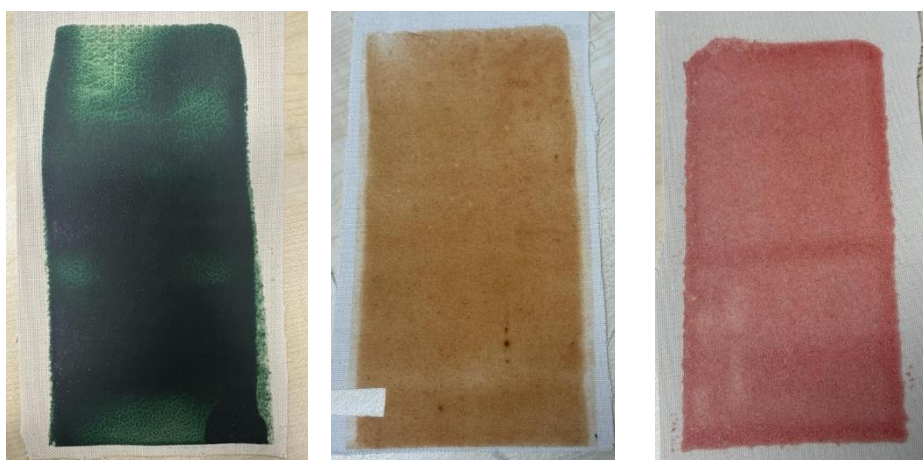


Ilustración 9 Revestimiento de PU laminado sobre tejido 100% algodón

Materias primas biobasadas

- Cargas biobasadas (micronizados/harinas) vegetales

Con la intención de aumentar la cantidad de material biobasado en las formulaciones desarrolladas durante el proyecto, se decidió sustituir las cargas minerales históricamente utilizadas como relleno en formulaciones de polímero por otras de origen renovable. En este caso, se seleccionaron 3 materiales micronizados de tipo celulósico, concretamente el hueso de aceituna, hueso de aguacate y piel de aguacate



Ilustración 10 Cargas de origen bio utilizadas durante el proyecto. Hueso de aceituna (izq), hueso de aguacate (centro) y piel de aguacate (der)

- Caracterización morfológica de las cargas

Se determinó el tamaño de grano y morfología de los materiales micronizados para estudiar su idoneidad para ser usadas en las resinas de PU desarrolladas.

Se emplearon dos técnicas para caracterizar las muestras de material micronizado. La distribución granulométrica se midió con el equipo Mastersizer 3000 (Malvern Instruments, Malvern, UK). La técnica que empleó el equipo fue la difracción láser. El residuo se dispersó en etanol. La morfología del residuo se observó bajo un microscopio electrónico de emisión de campo (SEM). El equipo empleado fue un microscopio electrónico de barrido modelo Phenom (Phenom-World, Eindhoven, Nederland). Las muestras se cubrieron con una aleación de oro para poder observarlas y se tomaron imágenes a 15 kV.

Hueso de aceituna micronizado:

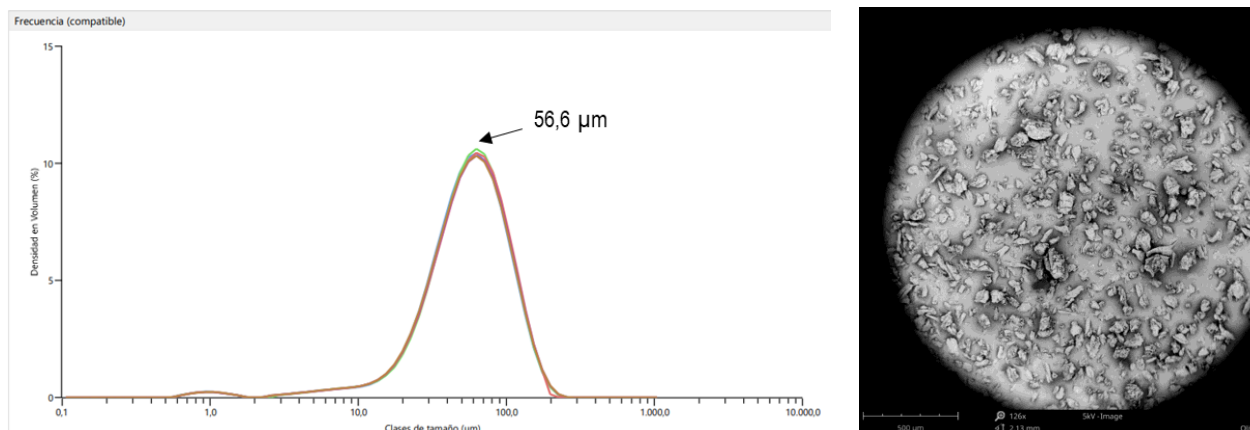


Ilustración 11 Distribución del tamaño de partícula (izq) y micrografía SEM (der) del micronizado de hueso de aceituna.



Hueso de aguacate micronizado:

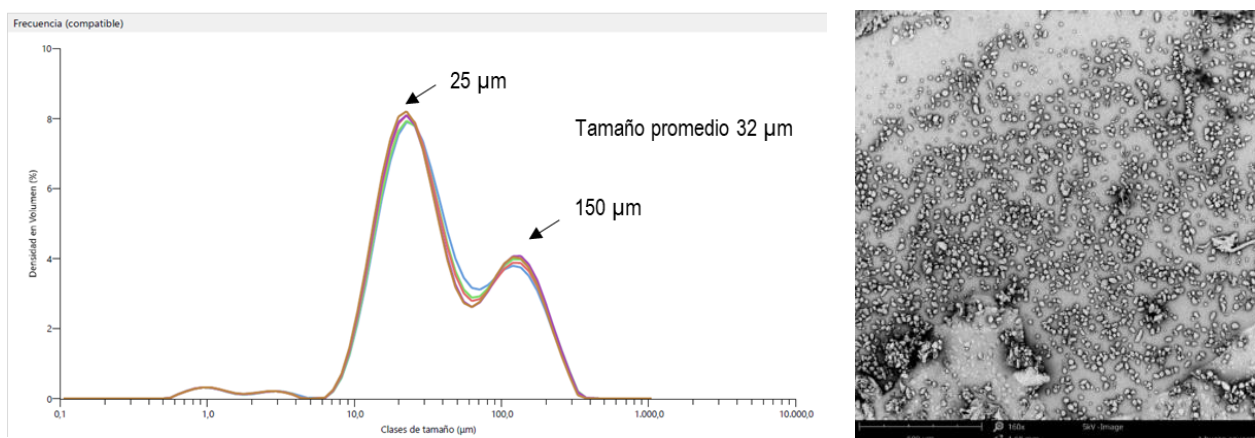


Ilustración 12 Distribución del tamaño de partícula (izq) y micrografía SEM (der) del micronizado de hueso de aguacate

Piel de aguacate micronizada:

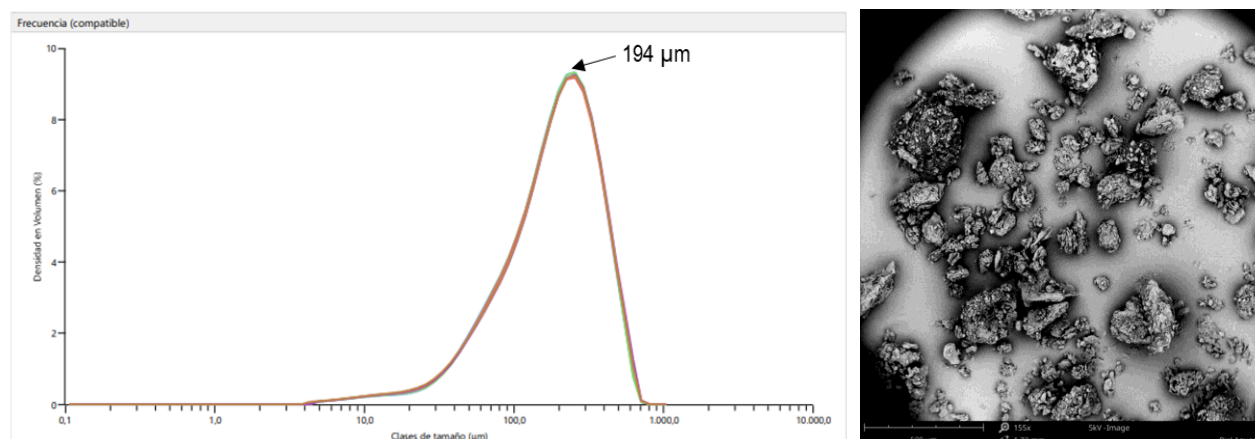



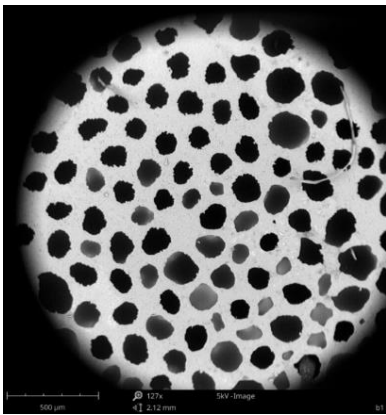

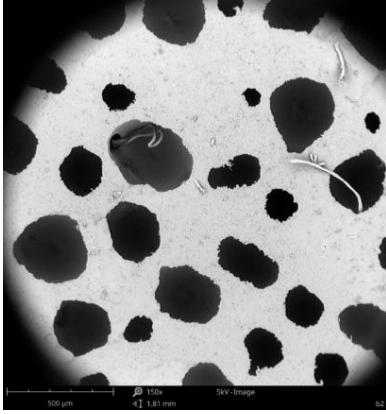

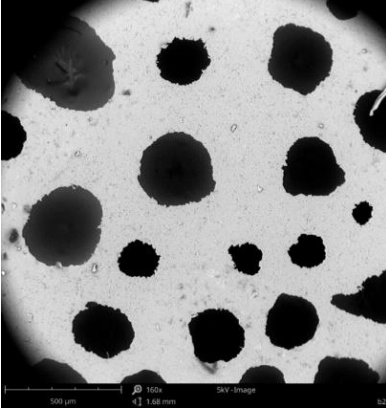

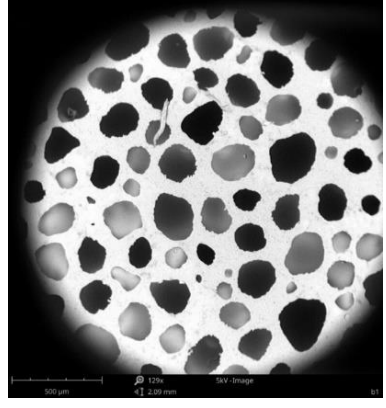
Ilustración 13 Distribución del tamaño de partícula (izq) y micrografía SEM) del micronizado de piel de aguacate.

- Prepolímeros de PU con biopolioles comerciales

Los recubrimientos obtenidos se laminaron sobre un tejido formado por fibras 100% Algodón. El recubrimiento representa aproximadamente el 30 % en peso sobre el conjunto tejido/recubrimiento, por lo que el % biobasado del complejo es mayor si cabe. En la Tabla 3 se muestran algunos ejemplos de recubrimientos obtenidos mediante el uso de prepolímeros de PU 100% sólidos.

Sobre la superficie de las formulaciones realizadas con 100% sólidos se pueden observar las burbujas características de este tipo de materiales, estas se deben a la hidrólisis parcial de los grupos isocianato libres, que genera CO₂ durante este proceso, la generación de este gas es el causante de estas imperfecciones.

Tabla 3 Aspecto recubrimientos realizados con prepolímeros de PU 100 % sólidos y micrografía SEM de las mismas.

Referencia	Imagen	Micrografía SEM
TOL9212-001		
TOL9212-004		
TOL9212-005		
ISO9203LP-005		



- Prepolímeros de PU mediante biopoliolos a partir de aceites vegetales

Las formulaciones realizadas con aceites vegetales acetilados no resultaron efectivas para la confección de revestimientos textiles. Al tratar de realizar la extensión sobre papel transfer texturizado, la aplicación de estas resultó realmente complicada, probablemente debido a la elevada reticulación que las resinas presentaban y su elevada viscosidad.

Por otro lado, el material generado una vez reticulado el polímero, resultó ser muy frágil, fragmentándose durante su manipulación, se descartó para la síntesis de revestimientos. Se muestran imágenes de los recubrimientos sobre el papel transfer.

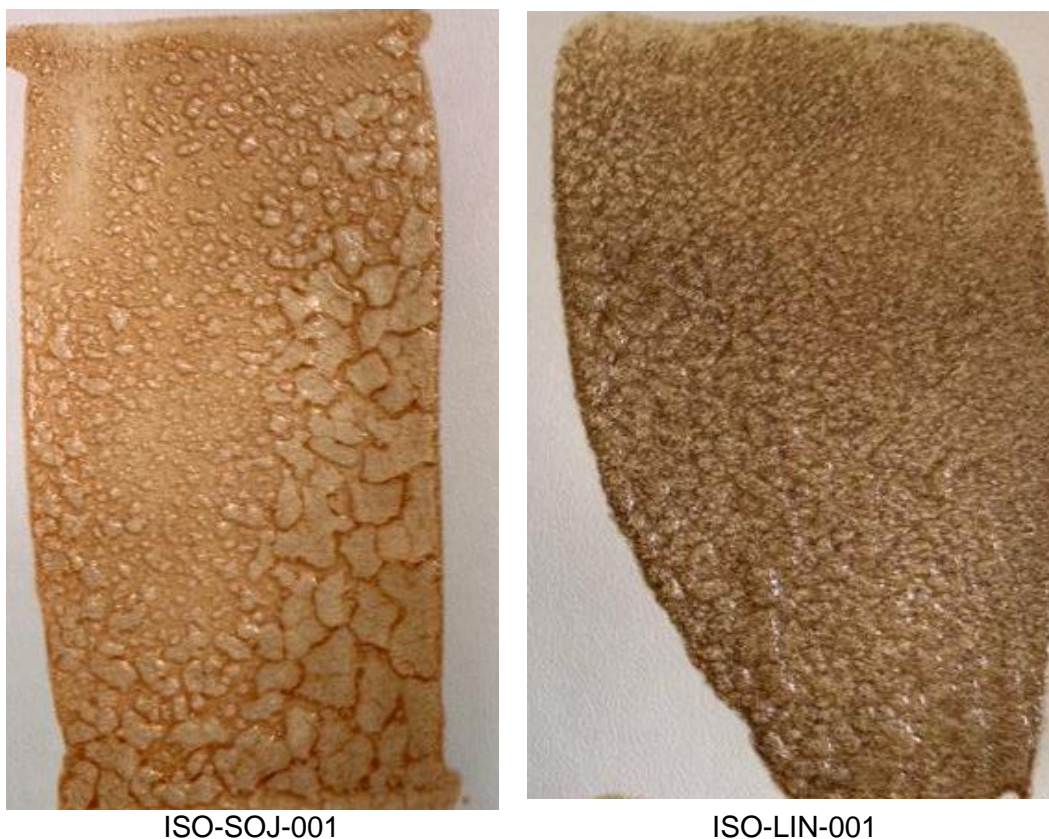



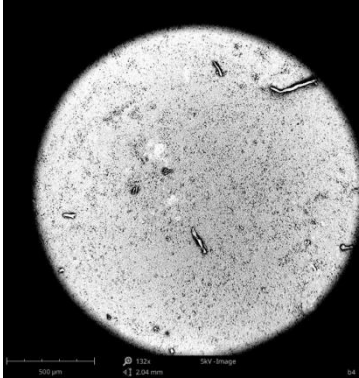

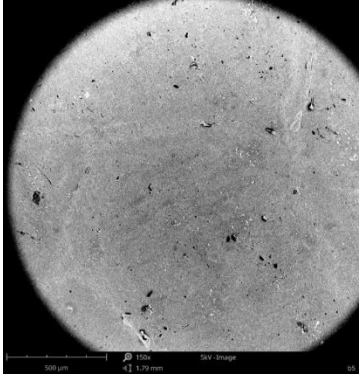

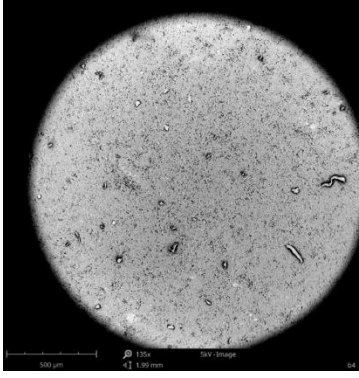

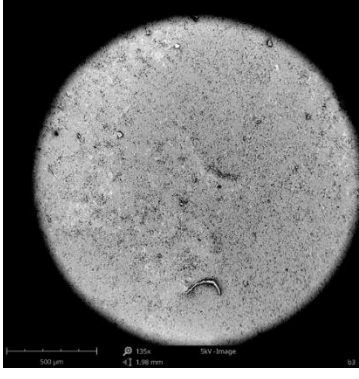
Ilustración 14 Films de prepolímero de PU obtenido a partir de polioles de aceites vegetales

- Dispersiones comerciales modificadas

Los recubrimientos obtenidos se laminaron sobre un tejido formado por fibras 100% Algodón. El recubrimiento representa aproximadamente el 30 % en peso sobre el conjunto tejido/recubrimiento, por lo que el % biobasado del complejo es mayor si cabe. En la Tabla 4 se muestran algunos ejemplos de recubrimientos obtenidos mediante el uso de prepolímeros de PU 100% sólidos.

Las micrografías SEM correspondientes a los recubrimientos aplicados mediante dispersiones son prácticamente lisas, observándose pequeñas irregularidades debidas a las cargas / colorantes presentes en la matriz. La homogeneidad de la superficie en estos casos se debe a que en las dispersiones, las esferas de PU se encuentran completamente reaccionadas, durante el curado solamente funden para formar una película uniforme.

Tabla 4 Aspecto recubrimientos realizados con dispersiones acuosas de PU modificadas

Referencia	Imagen	Micrografía SEM
dPU-Cochi		
dPU-Cloro		
dPU-Índigo		
dPU-HAg		



Caracterización de prototipos

Las propiedades físico-mecánicas de las muestras desarrolladas también se han caracterizado en función a la resistencia a la tracción / rotura que presentan, comparando los resultados con una referencia comercial de tejido recubierto con PU y con el tejido de algodón 100 % utilizado como base para la confección de los textiles recubiertos.

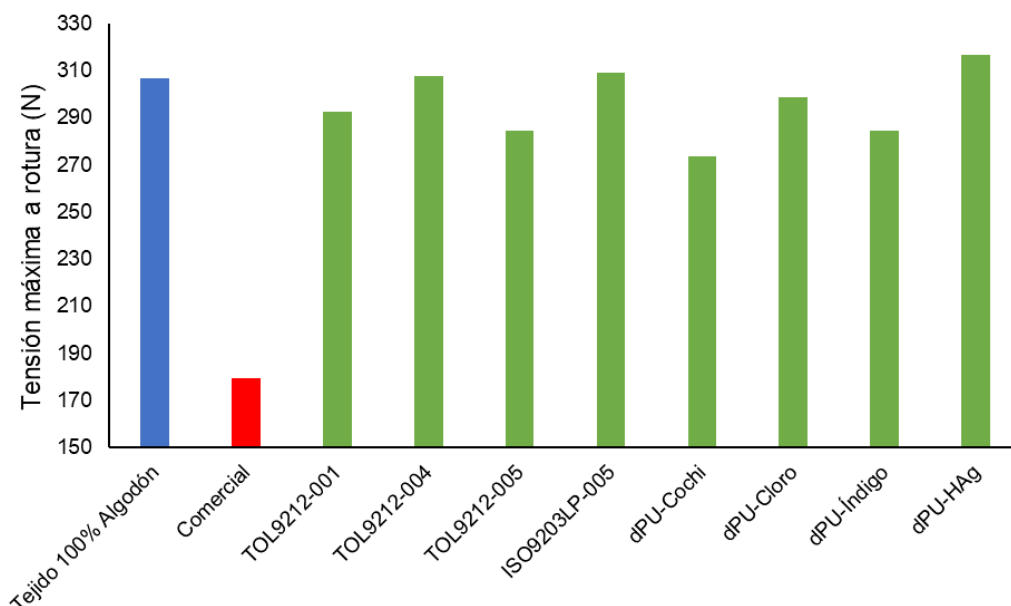


Ilustración 15 Tensión máxima a rotura de distintas referencias

Todas las referencias mejoran a la referencia comercial con las que se han testado en cuanto a su resistencia a la tracción y tensión máxima a rotura (mejoras en todos los casos mayores a un 50 %), si bien es verdad que, aún ambos tejidos comparados son 100% algodón, se desconoce la referencia concreta del tejido comercial, por lo que este factor puede ser importante de cara a esta diferencia.

Respecto a los resultados obtenidos en comparación al tejido base de algodón 100 %, las propiedades se mantienen, siendo ligeramente superiores en algunos casos y ligeramente inferiores en otros. En todos los casos las diferencias son menos al 11 %, por lo que se puede concluir que la presencia del recubrimiento de PU no afecta negativamente a la estructura del tejido base.

Análisis de ciclo de vida. Cálculo de emisiones

El objetivo del ACV realizado en este estudio es comparar diferentes escenarios de formulaciones de poliuretano, para cuantificar la categoría de impacto potencial de calentamiento global (huella de carbono en kg CO₂ equivalentes) del ciclo de vida de cada una.

Los escenarios que comparados han sido:

- Formulación de poliuretano tradicional, con 100% de polioles de origen petroquímico.
- Formulación de poliuretano utilizando un 100% de polioles biobasados.

La unidad declarada fue 1000 kg de poliuretano final. Esta unidad declarada fue la referencia tomada para introducir las cantidades del inventario. Es decir, cuanto de cada insumo tiene que entrar para obtener 1000 kg de PU. Se realizó el cálculo de 3 de las formulaciones 100% sólidos preparadas en este proyecto, concretamente la TOL9212-001, TOL9212-004 y la ISO9203LP-005.



Tabla 5 Formulación de cada referencia

Referencia	m isocianato (kg)	m polioliol (kg)	m carga vegetal (kg)
TOL9212-001	485,4	514,6	0
TOL9212-004	388,3	411,7	200,00
ISO9203LP-005	473,9	526,1	0

Los cálculos de emisiones se realizaron solamente en función de las materias primas utilizadas, ya que, para todo lo demás (transporte, coste energético, etc.) los procesos son idénticos. Las emisiones asociadas a cada tipo de insumo de materia prima son las siguientes:

Tabla 6 Emisiones asociadas a cada insumo de materia prima

Material	Emisiones asociadas (kg CO ₂ eq / kg)
Polioliol petrobasado	4,62
Polioliol biobasado	0
Isocianato	4,27
Carga vegetal	0

Se ha asumido el valor de emisiones 0 para los materiales biobasados debido a que proceden de sustancias residuales, por lo tanto, las emisiones generadas durante su procesamiento se compensan por las ahorradas durante su destrucción/ocupación de vertederos.

En la siguiente gráfica se muestra las emisiones equivalentes generadas para la obtención de 1000 kg de cada formulación de PU, en el primer caso si todos los materiales fueran petrobasados (a excepción de las cargas vegetales) y en el segundo caso sustituyendo los polioliol por materiales biobasados. Se muestra también el ahorro en emisiones por tonelada de producto producido para cada caso.

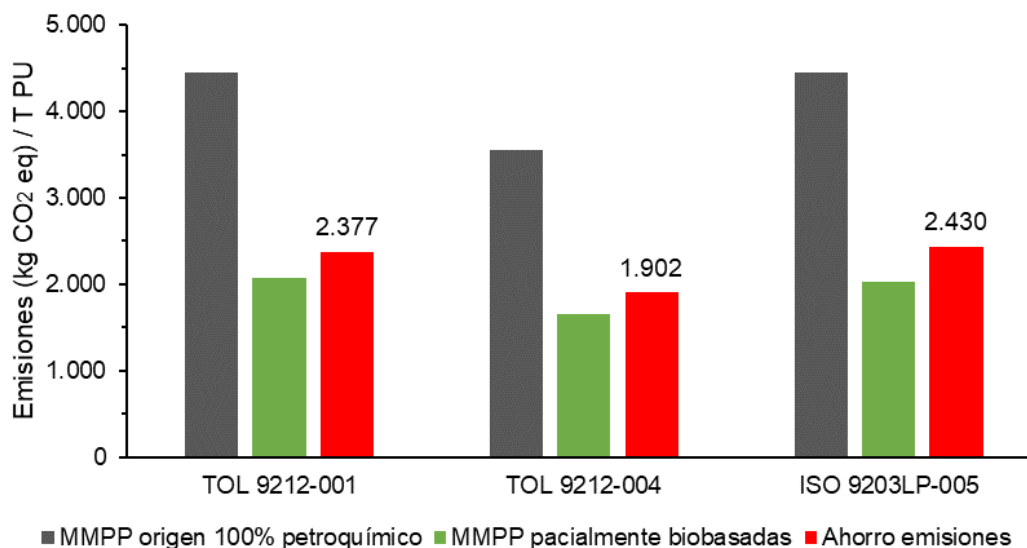


Ilustración 16 Comparativa emisiones formulaciones con MMPP origen petroquímico con MMPP renovable.



6. Impacto empresarial

La iniciativa BIOCOATEX se ha centrado en el desarrollo de sistemas de poliuretano para recubrimiento de textiles con una elevada componente de sostenibilidad, sin generar una pérdida de prestaciones en comparación con los recubrimientos petrobasados existentes en el mercado. Para la realización del proyecto se ha realizado un análisis de materias primas utilizadas en la industria para cumplir los requerimientos técnicos y se ha tratado de emular utilizando materiales biobasados con características similares, realizando constantes consultas a industrias que formulan y aplican productos similares.

El mercado al que el proyecto BIOCOATEX va dirigido son aquellas empresas productoras de materiales de PU flexible destinado a ser utilizado como revestimiento en productos textiles. Este mercado demanda cada vez productos más amigables con el medio ambiente, con una alta componente bio y sostenible.

La utilización de productos biobasados para la fabricación de resinas de PU choca con la excesiva dependencia desarrollada en los últimos años por los productos petroquímicos en esta industria. Por otro lado, este excesivo uso de materiales de origen no renovable, la nueva legislación sobre la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero obliga a las empresas a actuar hasta un modelo de negocio más sostenible cada vez.

En el ámbito textil es importante realizar avances en materia de ecodiseño de producto. Dentro de este terreno, el uso de bio materiales y materiales biodegradables es una opción de máximo interés en el sector.

El proyecto BIOCOATEX ha dado hasta el momento, recubrimientos textiles de PU con características físico-mecánicas comparables a productos comerciales, no obstante, las materias primas de origen bio utilizadas para su desarrollo presentan un coste bastante más elevado que las de origen petroquímico actualmente utilizadas en la industria. Este elevado coste en comparación con lo existente en el mercado se podrá ver parcialmente compensado cuando el proceso sea viable para su escalado, ya que los costes asociados a su producción se verán considerablemente reducidos

La reducción de costes en una cadena de producción es asumible, fabricando a un mayor nivel productivo de materia. Así mismo, con los equipos industriales, el tiempo de producción del producto se puede disminuir de tal forma que el coste final del producto se vea reducido. Este hecho podría facilitar la incorporación de los materiales en el mercado para las empresas a las que se destina los productos BIOCOATEX.

La tecnología desarrollada durante el proyecto todavía no se encuentra en una etapa madurativa lo suficientemente elevada como para ser ofrecida a la empresa, ya que, los productos generados todavía deben optimizarse más, ampliando el abanico de materias primas de origen bio y aditivos mejorantes a utilizar.



7. Colaboradores externos destacados

NO PROCEDE