



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**NANOPARTÍCULAS PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES DE
DURABILIDAD AL EXTERIOR EN SISTEMAS ARQUITECTÓNICOS
BASE AGUA**

TRABAJO ESCRITO VÍA CURSOS DE EDUCACIÓN CONTINUA

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

JESÚS EMILIO LARRAÑAGA MIRELES

MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

A la Ingeniera Química Marina Estévez Gallardo por su apoyo y asesoría, para esta tesina y por compartir sus conocimientos.

A los miembros del jurado Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez y al Ingeniero Químico Cuauhtémoc Gálvez Calderón por brindarme su tiempo y por sus aportaciones en la revisión de esta tesina, para hacer de ésta un mejor trabajo.

A la UNAM y en especial a la FACULTAD DE QUÍMICA por brindarme este tesoro que es la educación

INDICE

INTRODUCCION

1.0 Planteamiento del problema.....	1
1.1 Nanociencia y Nanotecnología.....	1
1.2 Nanopinturas.....	2
1.3 Nanoproducto.....	3
1.4 Nanopartículas.....	4
1.5 Técnicas de elaboración de nanopartículas.....	5

INFORMACION GENERAL

2.1 Modificación de pinturas y barnices con nano-aditivos.....	6
2.2 Dispersión de nanopartículas.....	9
2.3 Necesidades a cubrir en la creación de pinturas.....	11
2.4 Ventajas que ofrece una pintura con nanopartículas.....	13
2.5 Resistencia al rayado.....	15
2.5.1 Alúmina vs sílice.....	16
2.5.2 Superficies modificadas	16
2.5.3 Fractura de la pintura.....	19
2.5.4 Métodos de prueba.....	20
2.5.5 Análisis comparativo.....	23
2.6 Protección UV... ..	31
2.6.1 Absorción UV.....	33
2.6.2 Métodos de prueba.....	37
2.6.3 Análisis comparativo.....	38

JUSTIFICACION

3.1 Campos de aplicación.....	43
3.2 Propiedades y ventajas.....	44
3.3 Composición de productos.....	46
3.4 Precios y dosis para resistencia al rayado.....	47

3.5 Precios y dosis para resistencia a rayos UV.....	48
CONCLUSIONES.....	49
ANEXO 1	
Normas relacionadas con pinturas base agua.....	51
ANEXO 2	
Diccionario técnico.....	53
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	57

INTRODUCCIÓN.

1.0 OBJETIVO DE LA TESINA.

Comparar el desempeño de las pinturas que contienen aditivos de tamaño de nanopartículas con pinturas con aditivos comúnmente usados y si los beneficios obtenidos en estas pinturas con nanopartículas, son proporcionales a su costo.

1.1 NANOCIENCIA O NANOTECNOLOGÍA.

Es una tecnología de materiales innovadora, utilizada en campos tan diversos como la medicina o la electrónica. El principio básico de la nanotecnología es la construcción de estructuras y nuevos materiales a partir de átomos y moléculas, es decir, las unidades más pequeñas que se conocen. Un nanómetro equivale, aproximadamente, a una mil millonésima de un metro (.000000001) m. **(9)**

El recurso de la nanotecnología permite la combinación, en un único producto, de materiales orgánicos e inorgánicos. Al mismo tiempo, es posible aislar los átomos que lo componen, modificarlos, potenciar sus propiedades, introducir nuevas valencias. Es decir, es posible crear un producto más completo, con características únicas.

La nanotecnología trata sobre el hecho de que los materiales, pueden cambiar de forma drástica sus características, cuando el tamaño de sus partículas queda por debajo de los 100 nanómetros. Materiales con partículas nanométricas ya han encontrado aplicación en varios sectores industriales y tienen también aplicaciones muy interesantes en la formulación de pinturas y recubrimientos.

La buena dispersión de las nanopartículas dentro de la fase líquida de polímero y su estabilización es de suma importancia. La combinación de nanopartículas con polímeros funcionales con actividad superficial (derivados de los polisiloxanos) nos permite crear una nueva familia de aditivos especialmente adecuados para aplicaciones en pinturas y plásticos. **(8)**

Las nanopartículas pueden mejorar distintas características de una pintura. Uno de los efectos más estudiados es la mejora de la resistencia al rayado y a la abrasión, la estabilidad frente a la radiación UV, efectos biocidas son también de interés. (11)

NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA

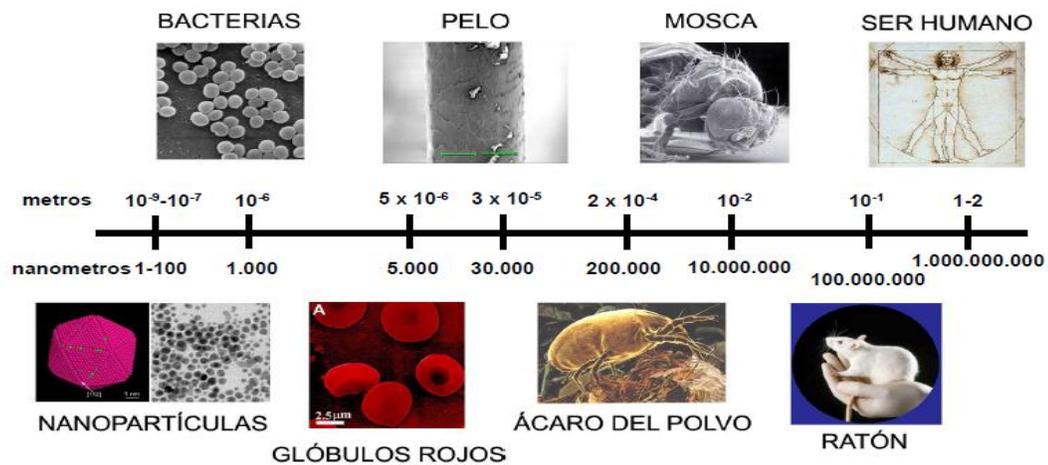


Figura 1. Comparando tamaño en nanómetros. (10)

1.2 NANOPINTURAS.

Los productos que se aplican en espesores del orden de los 300nm que contienen alrededor del 5% de aditivos en forma de nanopartículas, se deben llamar correctamente "pinturas que contienen aditivos en forma de nanopartículas"

Se pueden definir como películas finas y pinturas nanotecnológicas sólo a los materiales estructurados, que sean resultado de la aplicación de una o más capas de material con un espesor inferior a 100 nm. El problema es que actualmente no existen pinturas al agua para exteriores o interiores que, aplicadas en un espesor de 100 nm, puedan garantizar duraciones suficientes de la madera en el exterior o prestaciones adecuadas para los muebles. (13)

1.3 CÓMO SE REALIZA UN NANOPRODUCTO?

Mediante el enfoque Top Down o el método Bottom Up (Fig.2). En el primer caso se reducen las dimensiones de las estructuras con métodos físicos (ejemplo: molido mecánico). En el Bottom Up se parte de pequeños componentes, normalmente moléculas o agregados de moléculas, y se trata de dirigir su ensamble utilizándolas como bloques de construcción para realizar nanoestructuras tanto inorgánicas como biológicas. (Ejemplo: suspensión coloidal para sintetizar nanopartículas). (9)

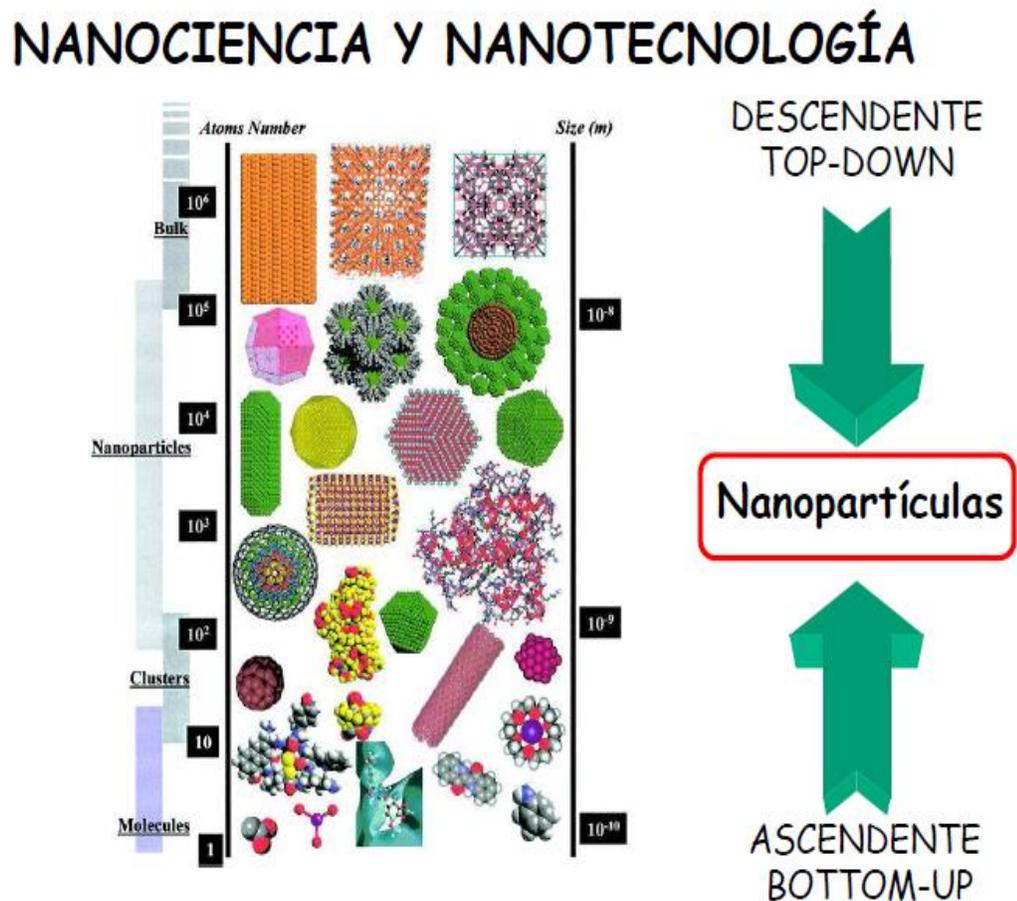


Figura 2. Top down / Bottom up. (10)

1.4 NANOPARTÍCULAS.

Las nanopartículas crean una red cristalina, invisible y permeable, que además de dar soporte a los pigmentos, permiten la aeración natural de la pintura. A diferencia de los polímeros sintéticos las nanopartículas tardan más tiempo en degradarse con el paso del tiempo, y con los cambios climáticos.

Las nanopartículas de una sustancia tienen la misma composición que la sustancia en si misma a tamaño "normal", pero sus propiedades físicas son totalmente diferentes. La sustancia se comporta de forma distinta, porque su bajo tamaño de partícula le lleva a una enorme superficie específica, y esto genera interacciones superficie/ interfase muy intensas por su enorme área de contacto.

El paso del tiempo, aire, luz, agua, humedad, la contaminación, el mal trato y el vandalismo, son algunos de los elementos externos que contribuyen al proceso de degradación y alteración estética de los materiales. Así la tendencia a degradarse de la mayoría de los materiales, es un proceso natural que debe de reconocerse como inevitable, pero con el uso de nanopartículas podemos retardar estos efectos.

Las nanopartículas permiten la creación de superficies y sistemas más fuertes, ligeros, limpios e "inteligentes". En la actualidad se utilizan en la producción de lentes que no se rayan, pinturas anti-grietas, revestimientos anti-grafiti para muros, y protectores solares transparentes. **(15)**

1.5 TÉCNICAS DE ALABORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS.

Actualmente existen 4 procesos distintos para sintetizar nanopartículas:

- *Síntesis de nanopartículas en microemulsión:* el tamaño de las nanopartículas puede ser controlado y variado entre 1-50 nm, pudiendo además obtener diferentes composiciones: platino (Pt), paladio (Pd), iridio (Ir), rodio (Rh), oro (Au), plata (Ag), cobre (Cu), así como nanopartículas binarias (Pt/Pd, Pt/Ru, Pt/Ir, Pt/Rh) y otras SiO₂, CdS, ZnS, ZrO₂, CaCO₃, BaCO₃, CdSe, TiO₂, etc.
- *Síntesis de nanopartículas en sistemas coloidales:* el tamaño de las nanopartículas puede ser controlado y variado entre 5-50 nm. Este método tiene como principal ventaja que permite controlar la forma de las partículas (cúbicas, tetraédricas, esféricas, octaédricas truncadas...), lo que dará lugar a diferentes propiedades.
- *Síntesis de nanofilamentos:* estos nanofilamentos se preparan mediante el crecimiento preferencial de nanopartículas que actúan como núcleos de crecimiento en presencia de agentes coloidales y agentes reductores muy débiles. Con esta metodología, es posible controlar la longitud de los nanofilamentos entre 20 nm y una micra, aproximadamente. Además, controlando el tamaño de

los nanofilamentos, se pueden obtener diferentes colores.

- *Síntesis de nanopartículas en fase acuosa*: mediante este método, el tamaño de partícula es muy superior al obtenido con otros sistemas (situado en torno a los 50-500 nm en función del tipo de agente reductor utilizado). **(15)**

2.1 MODIFICACIÓN DE PINTURAS Y BARNICES CON NANO-ADITIVOS.

La aplicación de nanopartículas como aditivos en recubrimientos orgánicos son un campo muy prometedor y con un gran potencial de desarrollo tecnológico. Estos aditivos en pequeñas proporciones mejoran de una manera significativa las propiedades finales de las pinturas y barnices.

Estudios de laboratorio han demostrado que la adición de nanopartículas de ZnO mejoran sustancialmente el comportamiento frente a la radiación ultravioleta del recubrimiento, mientras que la adición de alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2) mejoran el comportamiento frente al rayado.

Es sabido desde hace tiempo que la adición de partículas duras mejora el comportamiento frente a la abrasión en una película de recubrimiento. Sin embargo, la adición de partículas con un tamaño de varias micras de diámetro, produce una disminución de otras propiedades importantes del recubrimiento como son la transparencia, el brillo y la flexibilidad. (2)

Con la utilización de nanopartículas, que suelen estar fusionadas con polímeros del tipo polisiloxano, que actúan como ligante con la matriz orgánica, se consiguen evitar los efectos indeseables, producidos por las partículas de mayor tamaño sin que ello afecte a los beneficios proporcionados.(17)

Existen diferentes mecanismos para mejorar la resistencia al rayado y al desgaste de pinturas, base solvente y base agua, mediante la incorporación de partículas de nano óxidos. Dependiendo de la concentración de las nanopartículas y de su orientación en la película de la pintura, se obtuvieron diferentes resultados. No sólo las nanopartículas centrales, sino que también las modificaciones en la superficie de la película (en la fase límite) tienen un gran impacto en el desempeño de los óxidos de aluminio y silicio (Al_2O_3 y SiO_2).

La demanda de mejoras en la resistencia al rayado y en la resistencia al desgaste de las pinturas transparentes y pigmentadas de la actualidad, está en aumento. La

idea de una superficie que dure eternamente manteniendo sus propiedades iniciales, es el motor que impulsa a las investigaciones que se están llevando a cabo en este campo.

Actualmente, no solo los autos o los muebles de alta calidad, sino que también los sustratos tales como: las baldosas cerámicas, el mármol, la madera, los pisos de madera, el plástico, el papel y los pisos vinílicos poseen recubrimientos transparentes para proteger sus superficies de la abrasión y los raspones.(2)

Estas nuevas nanopartículas de silicio (SiO_2) y aluminio (Al_2O_3), pueden también ser incorporadas en pinturas pigmentadas, ya que no sólo ofrecen resistencia a las marcas sino que también pueden mejorar la resistencia al desgaste, a la corrosión y al óxido, y lograr una mejor adhesión debido a que crean una estructura de cobertura más densa. Además, tienen un efecto sinérgico con las siliconas, los acrilatos y las ceras. (17)

Los aditivos recientemente incorporados que contienen nanopartículas de alúmina pueden proveer una resistencia superior al rayado para las pinturas base solvente, base agua y recubrimientos UV. Estas nanopartículas de 20-80 nm de diámetro, se dispersan en diferentes medios y son fácilmente incorporadas con un bajo esfuerzo cortante. Típicamente, bajas dosis de nano-aditivos que van de 0.5%-2.0% proveen una resistencia a las marcas, los daños y/o la abrasión significativa y duradera, sin producir efectos adversos al esmalte, el color, la transparencia ni otras propiedades físicas de las pinturas.

Entre los absorbentes inorgánicos de luz UV, el óxido de zinc (ZnO) y el dióxido de cerio (CeO_2) se destacan con su casi completa absorción de UV-A, UV-B y UV-C. La reducción del tamaño de la partícula de micrón a nano, permite formular pinturas transparentes que pueden mejorar la apariencia de sustratos de madera y también proveen protección duradera para sustratos de madera, metal y plástico contra la degradación UV. (2)

En la industria de la pintura el uso de "nano-materiales" (nano cristalinos o nano partículas) es útil debido a algunas propiedades como:

- Interactúan en forma predecible con la luz y otras radiaciones.
- Pueden tener ventajas en densidad de empaquetamiento y relación superficie/volumen.
- Pueden tener gran estabilidad estructural
- Reactividad uniforme en caso de catalizadores
- Estabilidad química
- Mejorar propiedades mecánicas como dureza, resistencia a la abrasión.

Dentro de esta tecnología hoy en día se dispone de algunos pigmentos, cargas y catalizadores nanoparticulados. (7)

2.2 DISPERSIÓN DE NANOPARTÍCULAS.

En cualquier caso, el mayor problema al emplear nanopartículas, es el hecho de que a medida que se hacen más pequeñas de diámetro, se incrementa su área superficial, lo que conduce a un mezclado más difícil y al aumento del fenómeno de aglomeración.

El tratamiento de la superficie de nanopartículas es un componente crítico para la estabilidad y compatibilidad en la aplicación de formulaciones. (2)

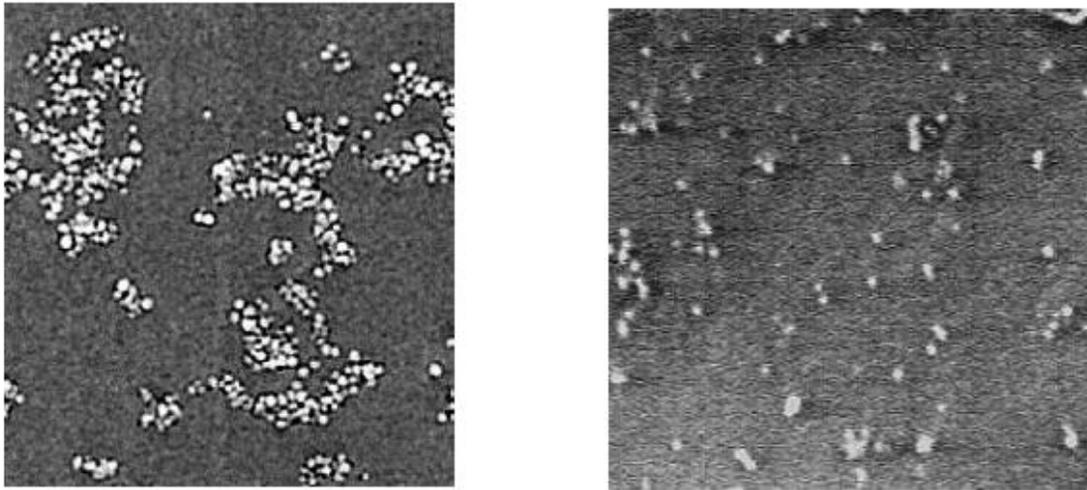


Figura 3. Partículas aglomeradas (izquierda), partículas dispersas (derecha). (18)

Pero cuando las nanopartículas se dispersan adecuadamente en el medio, se tiene una mejora de las propiedades mecánicas y en especial, se obtienen apreciables ventajas en recubrimientos, que estarán bajo la acción de ambientes altamente abrasivos y desgastantes. No sobra mencionar que la principal desventaja del empleo de este tipo de aditivos es su alto costo.

Igual que con cualquier otra partícula sólida que tratemos de incorporar en una solución, ésta se va a hundir en el fondo, porque la partícula sólida no tiene un área de superficie compatible con la solución.

Primero hay que añadir un aditivo de humectación reduciendo así las diferencias de tensión entre la resina y las nanopartículas, después se pasa a la destrucción de aglomerados por medio de energía mecánica y se hace una estabilización (fig.4), a través de interacciones estéricas (fig. 5(a)) o repulsión de cargas eléctricas (fig. 5(b)) esta última sólo para sistemas acuosos de partículas inorgánicas y de bajo contenido iónico. Una vez hecho estos pasos las partículas

solidas son fácilmente mezclables en la resina o pintura a una velocidad de 20 a 30m/s durante 2 minutos. (2)

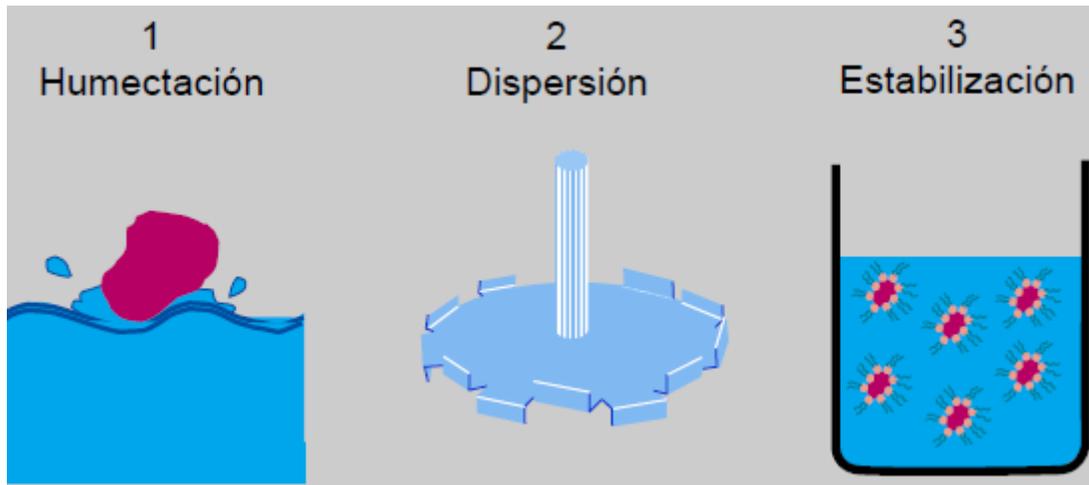


Figura 4. Humectación, dispersión y estabilización.

1.-Humectación: Reduce las diferencias de tensión superficial entre resina y nanomateriales.

2.-Dispersión: Destrucción mecánica de aglomerados de nanomateriales.

3.-Estabilización: Prevención de aglomeración de nanopartículas.

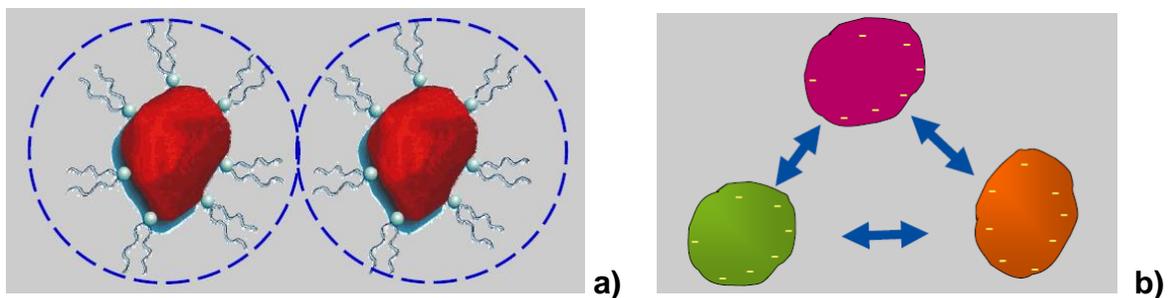


Figura 5. a) Prevención de aglomerados por estabilización estérica,

b) Prevención de aglomerados por repulsión electrostática.

2.3 NECESIDADES A CUBRIR EN LA CREACIÓN DE PINTURAS.

Se debe reducir el impacto ambiental, mejorar la durabilidad y desarrollar pinturas inteligentes. Entre las áreas de innovación en recubrimientos, se plantean cuatro grandes apartados:

- a) La reducción del impacto al medio ambiente.
- b) La durabilidad mejorada.
- c) El desarrollo de recubrimientos inteligentes.
- d) Sistemas de costo reducido.

- Reducido impacto al medio ambiente.

Esto pasa por bajos índices de VOC, al incluir el uso de materias primas de fuentes renovables y el paso de solvente a agua. Existe una marcada tendencia hacia la base agua, impulsada en gran medida por las regulaciones que limitan el uso de compuestos orgánicos volátiles.

Entre los métodos para alcanzar menores niveles de VOC se encuentran la reducción al mínimo de los solventes y glicoles; el uso de altos sólidos; la cura por radiación; el empleo de nuevos agentes de coalescencia; el uso de plastificantes y solventes alternativos; las mezclas con látex blandos; el uso de látex con coalescencia propia; látex con estabilidad a los ciclos frío/calor.

- Durabilidad mejorada.

Creando sistemas UV estables; con resistencia al ensuciamiento, auto limpieza, resistencia al daño y a la corrosión. En este apartado, la nanotecnología desempeña una labor fundamental.

El desarrollo de nanopartículas como el óxido de aluminio, ofrecen una alta resistencia al rayado y mejores propiedades mecánicas; el óxido de zinc atenúa la

luz UV en maderas y ofrece propiedades antimicrobianas; el dióxido de cerio atenúa también la luz ultravioleta; el óxido de cobre es un aliado contra el ensuciamiento; y los óxidos de antimonio/estaño y de Indio/estaño, son empleados para pinturas conductivas.

Se obtienen, así, superficies que se limpian con agua de lluvia, desodorizantes, antibacterianas. Se ha desarrollado ya una pintura que limpia el aire, otras con efecto de la flor de loto; etc.

- Recubrimientos inteligentes.

Respuesta bactericida y fungicida; respuestas de sensibilidad óptica. Las pinturas inteligentes son el resultado de un control cuidadoso de la arquitectura y la composición a escala del nanómetro. El uso de nanopartículas en recubrimientos aun presenta una serie de desafíos como el equilibrio costo/rendimiento.

- Sistemas de costo reducido.

Sistemas de curado a baja energía; cura más rápida; eliminación de etapas de pintado y reducida demanda de energía.

Hay que tener en cuenta elementos que hacen variar las tendencias, tales como el sustrato a ser pintado; el método de aplicación utilizado; el clima, la latitud (intensidad de la luz); la dimensión del mercado; los estándares de calidad. (6)(12)

2.4 VENTAJAS QUE OFRECE UNA PINTURA CON NANOPARTÍCULAS.

- Mayor resistencia a las partículas de polvo y residuos.

La nanotecnología permite obtener una superficie de baja termo-plasticidad, originando una débil adherencia, que impide a la suciedad adherirse a la superficie. La superficie pintada se mantiene, por tanto, más limpia durante más tiempo.

- Capacidad de auto limpieza.

Gracias a la capa densa e hidrófuga que se crea, esta pintura no absorbe el agua que cae sobre ella, sino que ésta escurre de forma uniforme sobre toda la superficie, lo que también facilita el secado. Así, el agua deja de ser un obstáculo y pasa a contribuir al lavado de la superficie.

- Equilibrio entre protección frente a la humedad y transpirabilidad.

Las nanopartículas inorgánicas son incorporadas homogéneamente a las partículas de polímero orgánico de dispersión acuosa, lo que garantiza un equilibrio perfecto entre la transpirabilidad y la protección frente a la humedad. Gracias a una capacidad de permeabilidad superior, esta pintura tiene una excelente capacidad de drenaje.

- Mayor resistencia a las fisuras.

Las nanopartículas crean una red tridimensional sobre la superficie, manteniéndose fijas e inalterables. Así, se obtiene una película densa, homogénea y más resistente al contacto con elementos externos. Al mismo tiempo, crea una capa de sustentación de superficie inorgánica, no permitiendo que la degradación del sustrato pase a la superficie de la capa de pintura.

- Mejor retención del color.

Al garantizar una mejor protección contra la suciedad, el agua y la contaminación atmosférica, las nanopartículas garantizan también una mejor protección contra las radiaciones electromagnéticas (entre ellas, la luz). Esto se debe a la densa estructura tridimensional que forma la superficie de la capa de pintura que absorbe las radiaciones, impidiéndoles, asimismo, penetrar en la pintura. Este hecho permite que los colores se mantengan inalterables durante más tiempo.

- Baja inflamabilidad.

Al minimizar la presencia de solventes, esta pintura presenta índices de inflamabilidad bastante más reducidos, lo que hace de ella una pintura más segura. Al mismo tiempo, es un producto más ecológico, que ayuda a proteger el medio ambiente.

- Mayor durabilidad a mediano-largo plazo.

Por todos estos factores, y teniendo en cuenta que todas las características de las nanopartículas se mantienen estables y perduran en el tiempo, esta pintura garantiza una mayor durabilidad efectiva.

Partiendo de la fórmula química ya desarrollada para las pinturas de exteriores, este nuevo producto perfecciona ese compuesto, combinando las ventajas de un revestimiento orgánico con un revestimiento inorgánico (un compuesto de nanopartículas de sílice o alúmina y polímero acrílico). Así, se introducen nuevas propiedades que potencian los efectos ya existentes e introducen nuevas características y ventajas en su aplicación.

El resultado es la formación de una capa de pintura más densa y homogénea, con una serie de características únicas.

Estas modificaciones superficiales pueden producir ventajas multiuso de larga duración o semipermanentes que incluyen por lo menos una de las siguientes propiedades superficiales mejoradas: humedecimiento y cubrimiento, secado rápido, secado uniforme, eliminación de suciedad, auto limpieza, anti mancha, apariencia más limpia, brillo aumentado, color aumentado, reparación de defectos superficiales menores, suavidad mejorada, propiedades de anti empañamiento, modificación de fricción superficial y transparencia. (16)(12)

2.5 RESISTENCIA AL RAYADO.

Una de las principales aplicaciones de las nanopartículas en los materiales de recubrimiento es su incorporación para mejorar la resistencia al rayado y la resistencia a la abrasión. Esta aplicación es interesante para barnices de uso automotriz, barnices para madera, muebles y recubrimientos industriales.

Es bien sabido que las partículas duras, como la alúmina y sílice, mejoran la resistencia al rayado y la resistencia a la abrasión cuando son introducidas en una película de recubrimiento. Sin embargo, cuando las partículas son grandes de varias micras de diámetro, causan graves inconvenientes entre ellos se encuentran la reducción de brillo y transparencia de los recubrimientos. Con las nanopartículas, la situación es diferente, de un tamaño nanométrico la alúmina y sílice mejoran la resistencia al rayado, teniendo como ventaja una menor influencia en las propiedades del revestimiento, ya que, el brillo, la transparencia y la flexibilidad de la película permanecen sin cambios.

2.5.1 Alúmina vs partículas de sílice.

Nanopartículas de alúmina y de sílice pueden ser usadas para mejorar la resistencia al rayado. A menudo, las partículas de alúmina se prefieren por su mayor dureza (Dureza de Mohs de alúmina: 9, sílice: 7). Debido a que las partículas de sílice son más suaves, se requieren dosis más altas para alcanzar el mismo nivel de resistencia que el ofrecido por la alúmina. Sin embargo, las partículas de sílice tienen una ventaja y es que tienen una menor influencia sobre la transparencia de los barnices cuando hablamos de partículas de más de 40nm.

Sin embargo, sigue habiendo una diferencia entre las partículas de alúmina y sílice debido a sus diferentes índices de refracción. Cuanto mayor es la diferencia entre el índice de refracción de las partículas y la resina utilizada

mayor es la turbidez ocasionada. La alúmina tiene un índice de refracción de 1.7 y el sílice de 1.55, mientras que la mayoría de las resinas se mantienen en un rango de 1.5.

Así que las partículas de alúmina son mejores para proporcionar resistencia, mientras que las partículas de sílice causan menor turbidez en recubrimientos altamente transparentes. La modificación de nanopartículas con silicona mejora el rendimiento siendo así que si agregamos nanopartículas de sílice con un bajo porcentaje de silicona su eficiencia será la misma de las nanopartículas de alúmina.

2.5.2 Superficies modificadas por nanopartículas para la resistencia al desgaste.

Otra situación con pinturas a base de agua es la resistencia al desgaste. Hoy en día, para resolver el problema, ceras (Politetrafluoroetileno y combinaciones de parafina) son usadas para incrementar la resistencia al uso o a la abrasión. La desventaja de usar sólo ceras es que éstas son blandas y no proveen ninguna resistencia al rayado, a las fracturas o al desgaste. Aquí es donde nanopartículas y ceras pueden tener excelentes efectos sinérgicos. La combinación de ceras y nanopartículas pueden aumentar la resistencia al rayado, a las fracturas y al desgaste en pinturas transparentes y pigmentadas (fig.6).

Un principio similar aplica con las ceras, pero aquí la combinación crea una superficie más durable, capaz de proteger la película del rayado y del uso. (3)

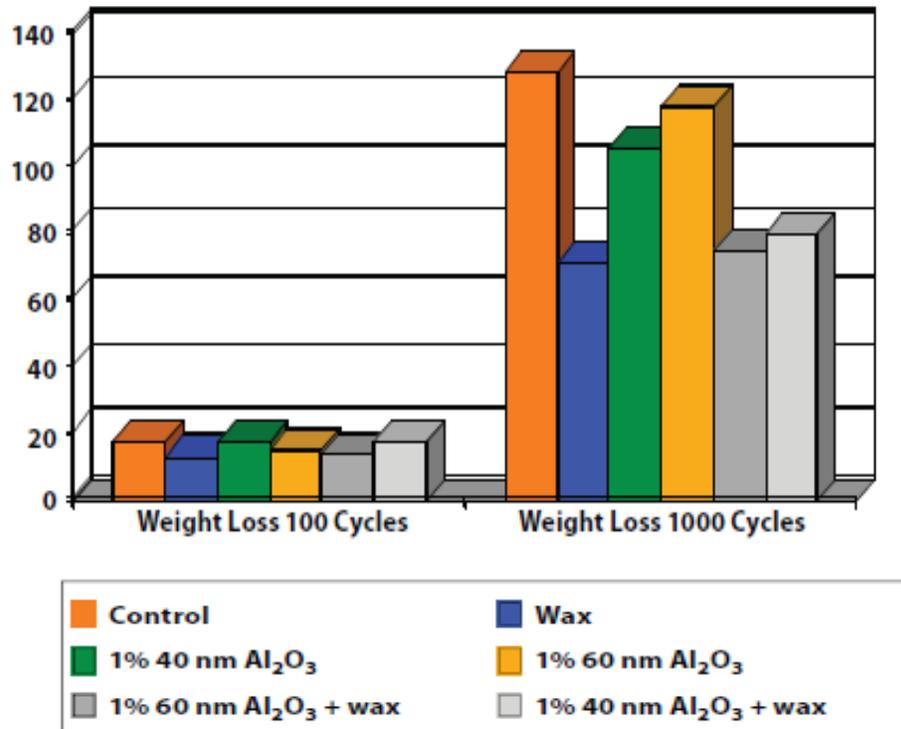


Figura 6. Recubrimiento acrílico-uretano satinado cera y alúmina. (2)

Cuando se utilizan nanopartículas junto a siliconas también se crea un efecto sinérgico. Siliconas y nanopartículas incrementan la resistencia al desgaste de la mayor clase de pinturas (fig.7). Juntos trabajan sobre el principio de bajar la tensión de la superficie. (3)

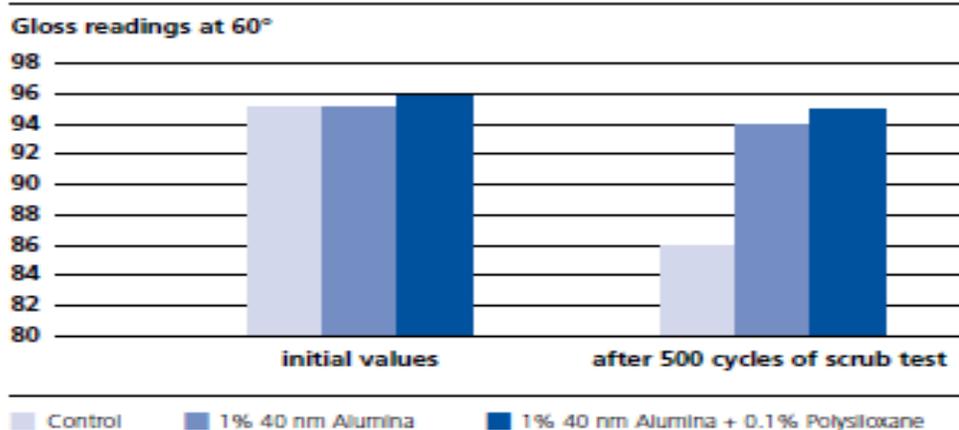


Figura 7. Mejorando resistencia al rayado combinando nanopartículas de óxido de aluminio con aditivo base silicona. (17)

En la figura 7, se puede observar el brillo obtenido para la prueba de abrasión después de 500 ciclos de fricción, y se puede dar uno cuenta que el mejor resultado fue el de la muestra de alúmina con 1% de polisiloxano obteniendo una lectura más alta de brillo.

Este tipo de aditivos que contienen dispersas y estabilizadas a las nanopartículas, fueron evaluados en diferentes sistemas base agua. La resistencia al rayado se evaluó utilizando un abrasímetro seco midiendo el brillo después de la prueba.

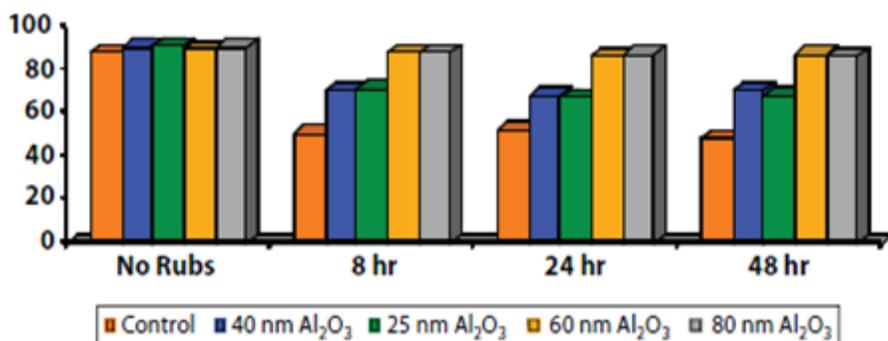


Figura 8. Resistencia al desgaste vs retención de brillo. Recubrimiento para pisos acrílico/dispersión de poliuretano. (2)

Se puede observar en la figura 8, a la muestra control sin nanopartículas y las demás muestras con diferentes tamaños de nano-alúmina. Se tomaron cuatro mediciones de brillo, la primera sin frotés, la segunda se aplicó dejando secar la muestras 8hrs y se le aplicó 20 ciclos de frotés, la tercera se dejó secar 24hrs y se le aplicó el mismo método de abrasión y lo mismo para la cuarta muestra a las 48hrs. Los resultados obtenidos fueron una retención de brillo de 90 de las muestras con 60nm y 80nm de alúmina para las 8, 24 y 48 hrs contra un brillo de 50 para la muestra patrón que no contenía nanopartículas, la diferencia de brillo se debió a un secado más rápido del recubrimiento a partir de las 8hr con un tamaño mayor de nanopartículas.

2.5.3 FRACTURA DE LA PINTURA.

La fractura de película de pintura se lleva a cabo cuando una fuerza de corte es aplicada, quebrando o separando a la película de pintura del sustrato, con el uso de nanopartículas debido a su distribución uniforme se puede mejorar la resistencia a la fractura. Como se puede ver en la figura 9. (2)

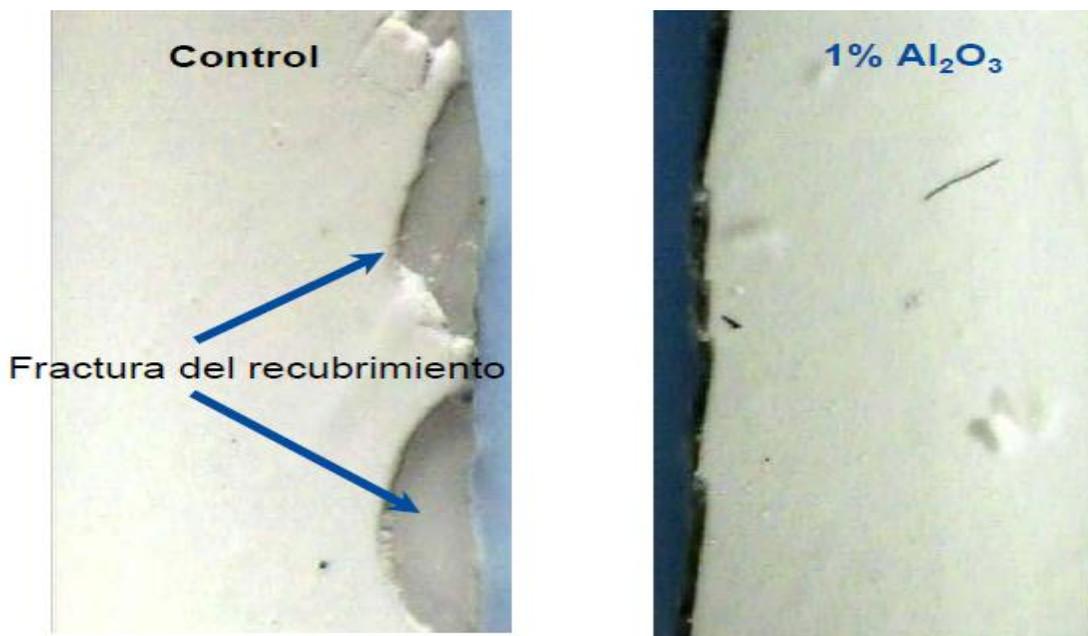


Figura 9. Fractura de un recubrimiento acrílico base agua, aplicado sobre fibra de vidrio. (Corte hecho con sierra).

Se pueden ver en la figura 9, las marcas testigo que se ocasionaron al separar la pintura del sustrato, la muestra con nanopartículas con su comportamiento casi elástico por su distribución uniforme, formó una red de resistencia mejorando así la característica a fracturarse.

2.5.4 MÉTODOS DE PRUEBA.

Resistencia al Frote.

Resistencia al rayado.

Condiciones de Pruebas

- Medición de la resistencia al rayado.
- Reducción de brillo.
- Pérdida de masa.

- **Crockmeter (fig. 10).**

La muestra se evalúa a la resistencia al rayado aplicando 20 fricciones o ciclos, utilizando almohadillas de papel abrasivo de 9 micras. El brillo se mide de 20° a 60° con un promedio de 5 lecturas y éste se calcula con la siguiente fórmula:

Retención de brillo% = 100 x (Brillo del área rayada / brillo original). (2)



Figura 10. Equipo crockmeter, mide resistencia a frote y rayado. (18)

Ejemplo para 20°:

$$\text{Crockmeter \%retención de brillo} = \frac{20^\circ \text{ brillo del área rayada}}{20^\circ \text{ brillo original}}$$

- **Dry scrub test (fig. 11).**

La muestra se evalúa a la resistencia al rayado aplicando 20 fricciones, utilizando almohadillas de papel abrasivo de 9 micras montadas en un abrasímetro seco (BYK-Gardner). El brillo se mide de 20° a 60° con un promedio de 5 lecturas, y la retención de brillo se calcula con la siguiente fórmula:

Retención de brillo%=100 x (Brillo del área rayada/brillo original). (2)



Figura 11. Equipo dry scrub test, mide resistencia a frote y rayado. (18)

Ejemplo para 20°:

$$\text{Scrub tester \%retención de brillo} = \frac{20^\circ \text{ brillo del área rayada}}{20^\circ \text{ brillo original}}$$

- **Taber (fig. 12).**

Método de pérdida de masa medida en gramos por medio de una rueda de abrasión con una carga de 500 y 1000gr que gira a 100, 250, 500, 705 y 1000 ciclos. (2)



Figura 12. Equipo taber, mide resistencia al desgaste. (18)

2.5.5 ANÁLISIS COMPARATIVO.

Se efectúa una comparación de las características entre aditivos convencionales y aditivos con nanopartículas para resistencia a abrasión con los métodos de prueba antes mencionados para ver si las cualidades de estos son superiores, inferiores o iguales.

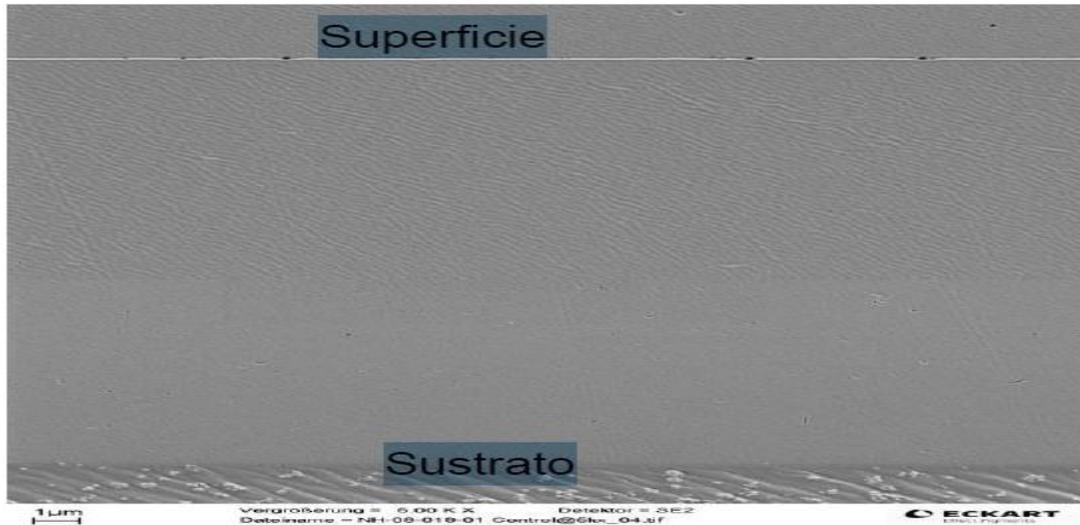


Figura 13. SEM de un recubrimiento regular sin nano-partículas.

SEM (Escaneo por Microscopio Electrónico).

El recubrimiento no tiene estructura dentro de la película. La Retención del brillo después de la prueba de Crockmeter (20 ciclos) fue de 30% (fig.13).

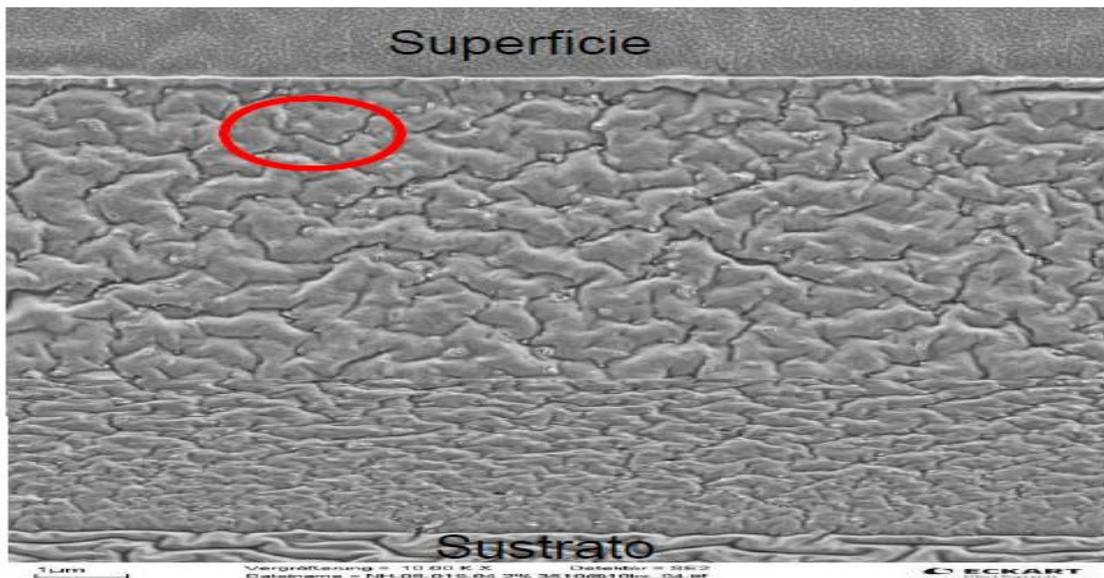


Figura 14. SEM de recubrimiento con 2.0% de nano-alúmina.

El recubrimiento tiene una estructura rugosa dentro de la película con señas de nanopartículas dispersas. La Retención del brillo después de la prueba de Crockmeter (20 ciclos) fue de 70% (fig.14). (18)

Debido a esta estructura rugosa (redes) en la película podemos ver una mejora en la retención de brillo ,40% mayor que la muestra sin nanopartículas. El incremento en la rugosidad dentro de la película de pintura, nos asegura mecánicamente que se va a necesitar una mayor cantidad de energía para poder rayar esta superficie (fig.14), en comparación con la que no tiene estructura rugosa (fig.13), mejorando así la resistencia a la abrasión.

Prueba de abrasión: Crockmeter - 20 ciclos con papel de 9 micras

Medidor de Brillo 20°

Segunda medida de brillo se hizo 15 min después

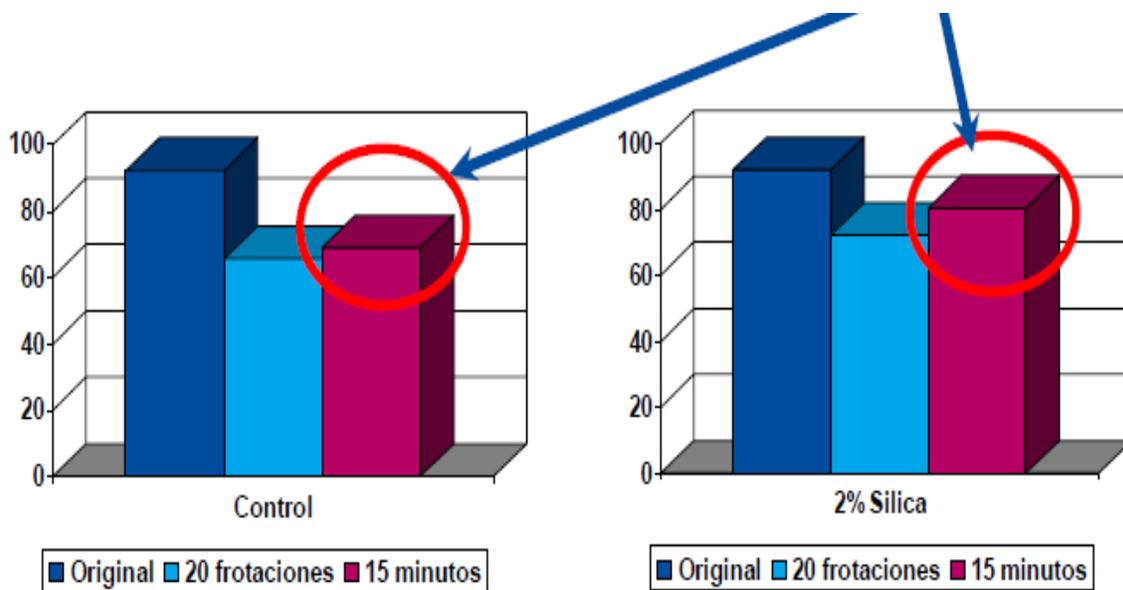


Figura 15. Reflujo de un revestimiento PUD base agua de alto brillo, con nano-sílice tratada en su superficie. (18) PUD (Waterborne Polyurethane Dispersions).

Se puede observar en la figura 15 , una pérdida de brillo después de la prueba de abrasión y una recuperación de brillo en las 2 muestras transcurridos 15 minutos, debido a la termo-plasticidad de éstas teniendo una capacidad de auto-restauración aun después de sufrir una deformación, teniendo un mayor brillo la muestra con nanopartículas de sílice debido a la estrecha unión molecular(entrelazada) que da lugar a una estructura más densa dándole mayor flexibilidad y elasticidad haciéndola menos propensa a los daños. Esta flexibilidad

se determina por la movilidad de cadena, que se refiere a que tan eficientemente las cadenas de polímero se deslizan entre sí, cuanto mayor sea su movilidad más flexible será el polímero. Debido al tamaño de las nanopartículas, éstas penetran entre las cadenas poliméricas separándolas, aumentando el volumen libre que hay entre ellas generando un movimiento más fácil.

Crockmeter - 20 ciclos con papel de 9 micras

Medidor de Brillo 20°

Segunda medida de brillo se hizo 15 min después

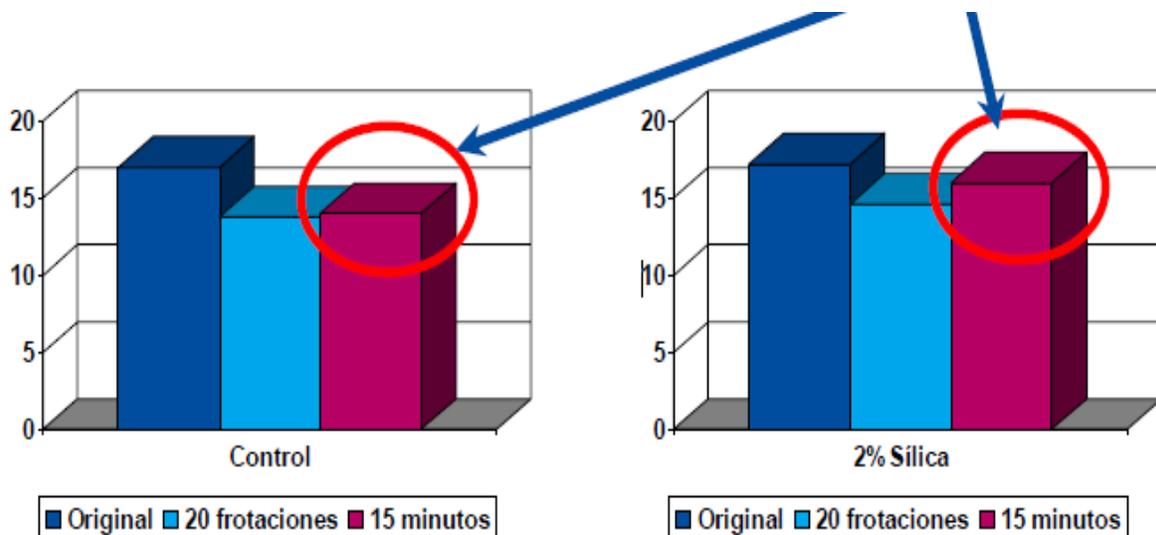


Figura 16. Reflujo de un revestimiento acrílico/PUD base agua de bajo brillo con sílice tratada en su superficie. (18) Waterborne Polyurethane Dispersions (PUD).

Se puede observar el mismo comportamiento para la prueba de alto brillo (fig.15), que para ésta prueba de bajo brillo (fig.16).

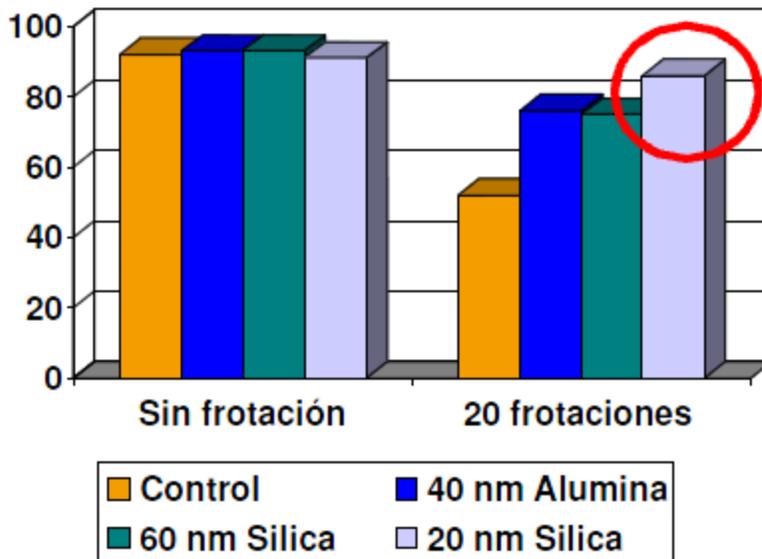


Figura 17. Resistencia al rayado de un recubrimiento PUD base agua de alto brillo, con nano-partículas de Al_2O_3 (1%) o SiO_2 (1.8%). (2)
 Brillo 60° [%], prueba de abrasión ASTM D 2048-19, 20 ciclos, papel de 9 micras
 Tiempo de secado 72hrs.

Se puede ver en la figura 17, que en la muestra patrón que no contenía nanopartículas, su brillo bajó de 90% a un 50% después de la prueba de abrasión y las que perdieron una menor cantidad de brillo fueron las que contenían dióxido de silicio, siendo menor la pérdida para la de diámetro de nanopartícula de 20nm mostrando una lectura inicial de brillo de 90% y una final de un 85%. También se observa que debido a la diferencia de dureza que es mayor para la alúmina se tuvo que agregar una mayor cantidad de sílice para mostrar resultados similares o mejores que los de la alúmina.

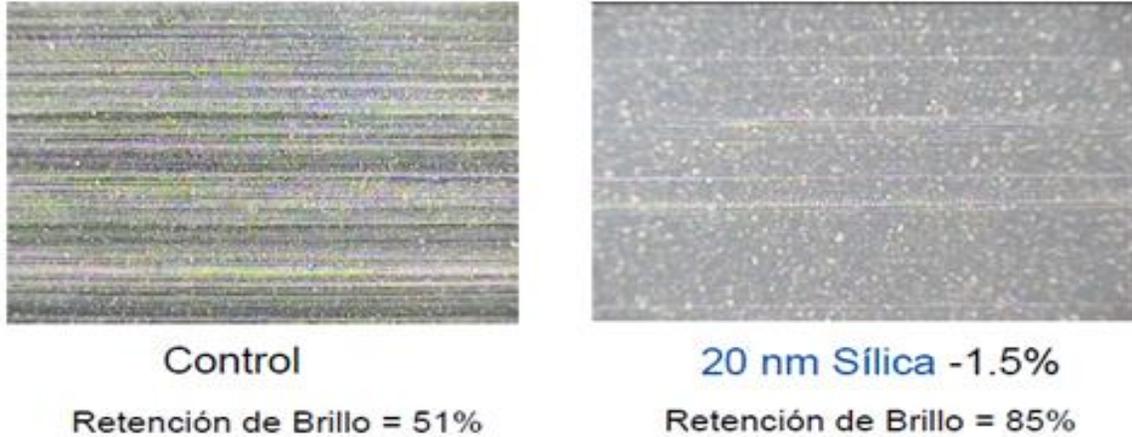


Figura 18. Resistencia al rayado de un recubrimiento PUD base agua de alto brillo, con nano-partículas de SiO₂.
Brillo 60 ° [%], prueba de abrasión ASTM D 2048-19, 20 ciclos, papel de 9 micras

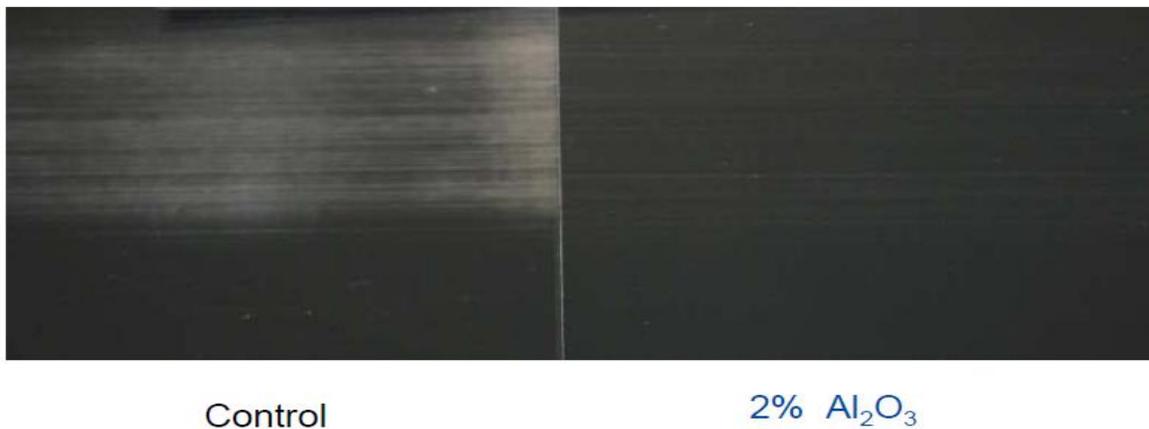
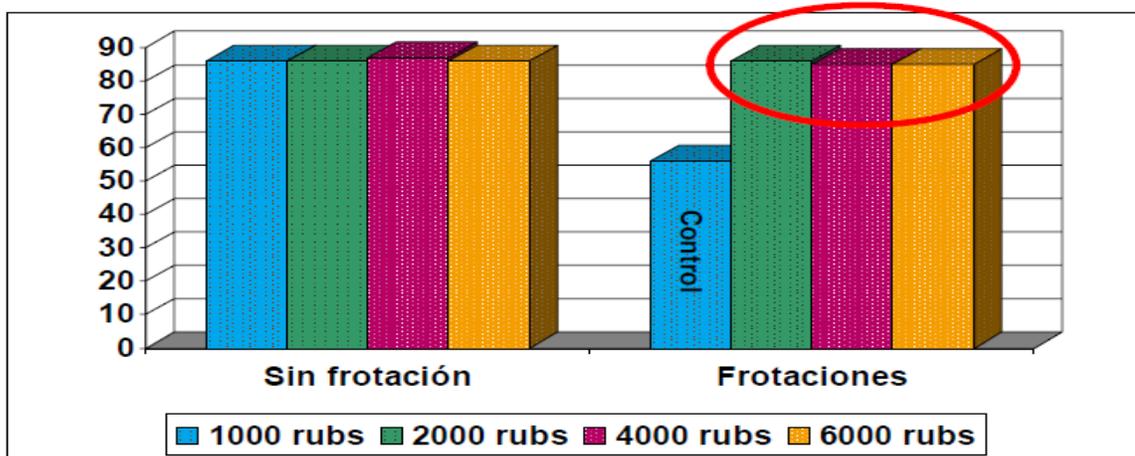


Figura 19. Resistencia al rayado de un recubrimiento PUD base agua de alto brillo, con nano-partículas de Al₂O₃.
Brillo 60 ° [%], prueba de abrasión ASTM D 2048-19, 20 ciclos, papel de 9 micras

En las 2 imágenes de arriba (fig.18 y fig.19), podemos observar la diferencia, a simple vista, del recubrimiento patrón PUD sin nanopartículas y del recubrimiento PUD, con nanopartículas ésta diferencia de pérdida de brillo se debe a que a medida que los solventes se evaporan, los pigmentos se ordenan de diferentes formas, sin llevar un orden, excepto en las nanopartículas que presentan una distribución uniforme y ordenada. (5)



1.8% de Al_2O_3 , 40 nm

Figura 20. Resistencia al rayado de un recubrimiento de alto brillo UV, con nano- Al_2O_3 , de 40 nm. Brillo 20° [%] prueba modificada de abrasión ASTM D2486 usando papel 3M de 9 micras.(18)

En la figura 20, la muestra patrón no contiene nanopartículas y se le hizo la prueba de 1000 frotas, para las demás muestras se les agregó un 1.8% de alúmina y se les aumentó el número de frotas a 2000, 4000 y 6000 respectivamente. También se puede ver en la figura 20, la diferencia de tiempo de vida útil que tienen estos recubrimientos, agregándoles un bajo porcentaje de nanopartículas, ya que para un número mayor de frotas siguen manteniendo una mejor apariencia que la que ofrece la muestra patrón a una prueba de menor número de frotas.

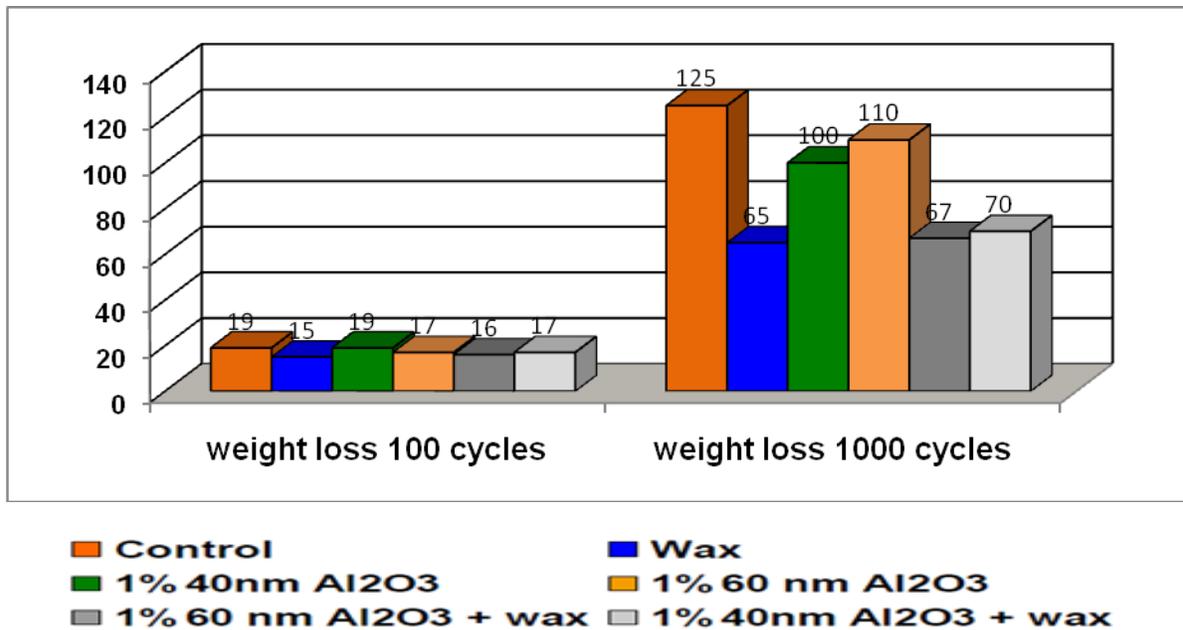


Figura 21. Resistencia al desgaste en un recubrimiento acrílico-uretano, con nanopartículas de Al₂O₃ y aditivo de cera. Prueba de abrasión Taber con una pesa de 1000gr. (2)

Como se puede observar en la figura 21, la pérdida de peso para la prueba de 100 ciclos no fue muy diferente para las distintas muestras, pero cuando éstas se prueban para 1000 ciclos sí podemos observar una gran diferencia, siendo las que ofrecieron una mejor resistencia al desgaste, las que contenían cera y cera mezclada con nanopartículas de óxido de aluminio de 60nm perdiendo solo 67 mm³, seguidas de las que contenían cera y óxido de aluminio de 40nm con 70 mm³ cúbicos contra la muestra patrón que perdió 125 mm³ cúbicos.

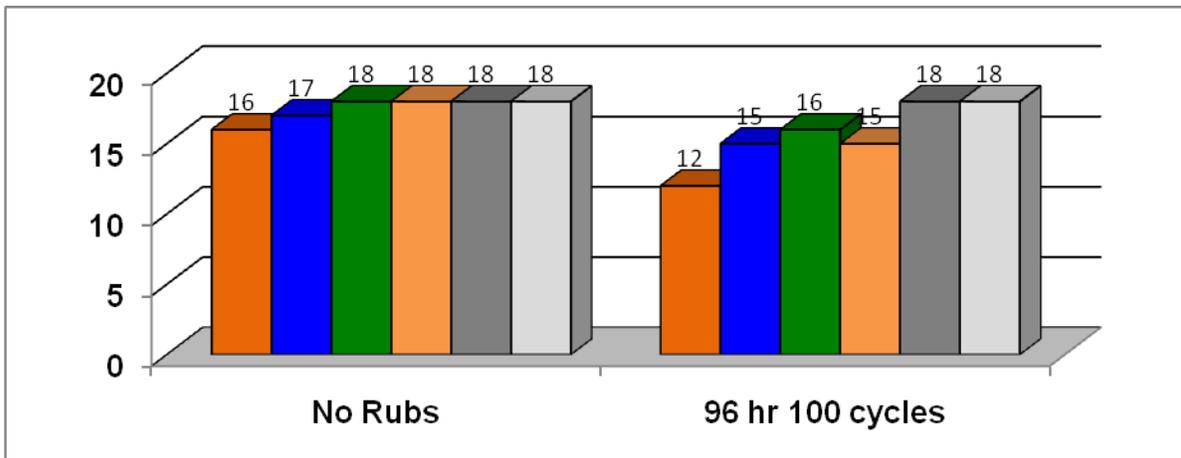


Figura 22. Resistencia al rayado en un recubrimiento acrílico-uretano satinado con nano-álumina y aditivo de cera. Brillo 60 ° [%], prueba de abrasión ASTM D 2048-19, 20 ciclos, papel de 9 micras. (2)

Las mismas muestras fueron comparadas pero para medir resistencia al rayado, midiendo la pérdida de brillo después de 100 ciclos. Los resultados obtenidos fueron que las muestras que no perdieron brillo, fueron las que contenían cera mezclada con nanopartículas de óxido de aluminio (fig. 22).

2.6 PROTECCIÓN UV DE LOS RECUBRIMIENTOS.

Un revestimiento debe soportar varias condiciones ambientales, especialmente la radiación UV (longitud de onda corta, de alta energía) que juega un papel importante en el deterioro de la película del recubrimiento. La radiación experimentada durante la exposición al exterior es lo suficientemente fuerte como para romper los enlaces covalentes de los polímeros, que son la columna vertebral de los sistemas de un recubrimiento. Los radicales libres formados por la degradación de rayos UV, pueden destruir la matriz del polímero. Para mejorar la resistencia a la luz de un revestimiento, es esencial proteger la película de la pintura de la radiación UV con estabilizadores de luz UV.

Básicamente, existen dos métodos para dicha estabilización:

- La absorción de la radiación UV antes de que los radicales libres causen daños en la estructura del polímero (efecto de filtro) para ello se forman compuestos que absorben la radiación UV, llamados absorbentes de rayos ultravioleta.
- Evitar la formación de radicales libres, antes de que estos destruyan la matriz polimérica utilizando eliminadores de radicales libres, como las aminas (HALS) estabilizadores de luz UV.

Entre los absorbentes inorgánicos de luz UV, el óxido de zinc y el dióxido de cerio, se destacan con su casi completa absorción de UV-A, B y C. La reducción del tamaño de la partícula de micrón a nano permite formular pinturas transparentes, que pueden mejorar la apariencia de sustratos de madera y también proveen protección duradera para sustratos de madera, metal y plástico contra la degradación UV.

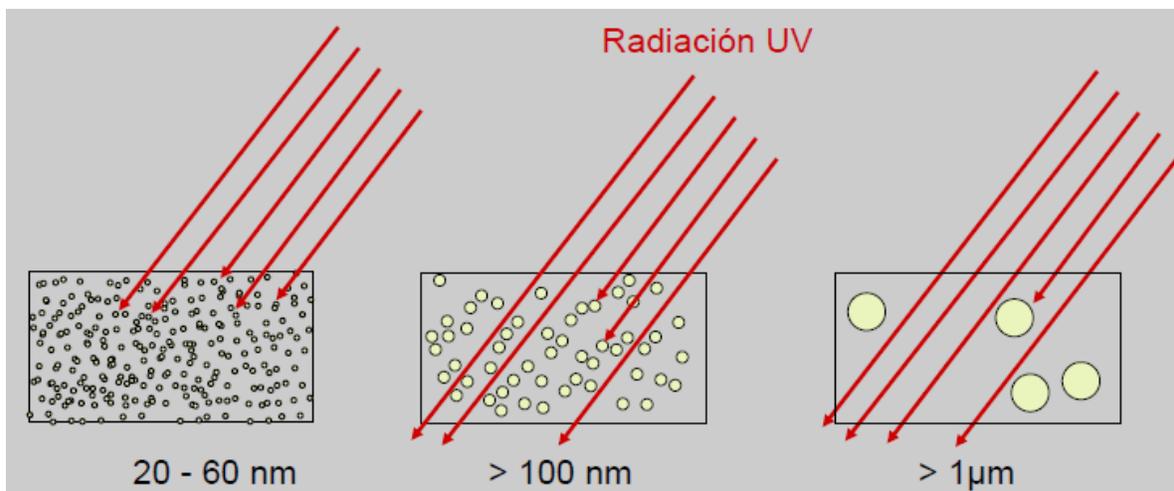


Figura 23. Protección UV para distintos tamaños de partícula. (18)

Entre mas pequeña y fina la distribución de nanopartículas hay una mayor protección, debido a su tamaño existen mas partículas por unidad de área reduciendo así la separación entre éstas (fig. 23). (2)

La tabla 1 contiene las comparaciones entre los típicos absorbentes de luz UV orgánicos con absorbentes de luz UV inorgánicos disponibles. (3)

Propiedades	ZnO	CeO ₂	TiO ₂	Absorbentes de luz UV Orgánicos
Transparencia	0	+	-	+
Estabilidad a largo plazo	+	+	+	-
Sin Migración	+	+	+	-
Sin fotoactividad	+	+	-	+
Limite de absorción UV	< 370nm	<350nm	<370 nm	varia

Tabla 1. Comparación absorbentes UV.

2.6.1 ABSORCIÓN UV.

En la actualidad el uso de pigmentos al nivel de nanopartículas para obtener recubrimientos transparentes que logran filtrar las radiaciones UV e IR (infrarroja) es una de las aplicaciones más comunes de esta tecnología.

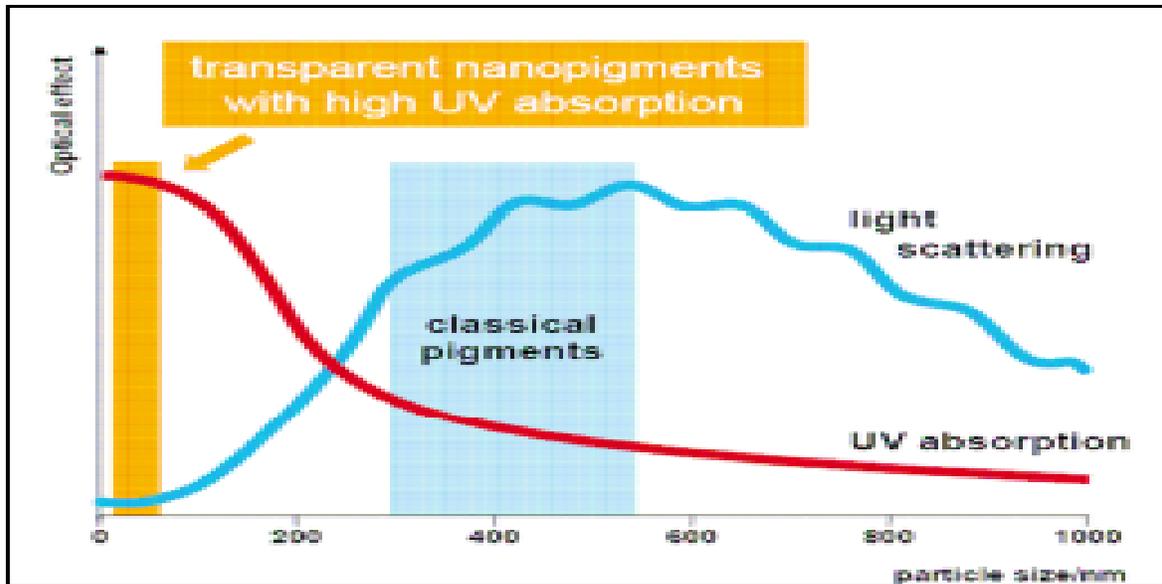


Figura 24. Dispersión de luz y absorción UV, según tamaño de partícula. (10)

Se observa cómo aumenta la absorción de rayos UV, mientras el tamaño de partícula disminuye teniendo un máximo de absorción UV, cuando el tamaño es menor a los 100 nm, también nos indica la fracción de luz que pasa a través de la muestra(fig.24).

El dióxido de titanio nano-particulado es uno de los materiales que tiene uso como protector UV, ya que su tamaño de partícula es tan pequeño, que permite el paso de la luz visible a través del recubrimiento, manteniendo su transparencia e interfiriendo con la radiación UV.

Absorbedores orgánicos convencionales de rayos ultravioleta, son expuestos a la degradación y no ofrecen una protección a largo plazo. Por otra parte los absorbentes de luz UV Inorgánicos, tienen una excelente eficiencia a largo plazo, como el dióxido de titanio y el óxido de zinc que se utilizan en diversas industrias. El dióxido de Titanio requiere un tratamiento especial de la superficie, para enmascarar su fotoactividad, ya que éste efecto produce el amarilleamiento al exponerse a la luz. El óxido de zinc, así como el dióxido de cerio, no muestran fotoactividad, y su menor índice de refracción causa un menor impacto en la transparencia. De tamaño nanométrico el óxido de zinc y el dióxido de cerio son ideales para protección UV. (2)

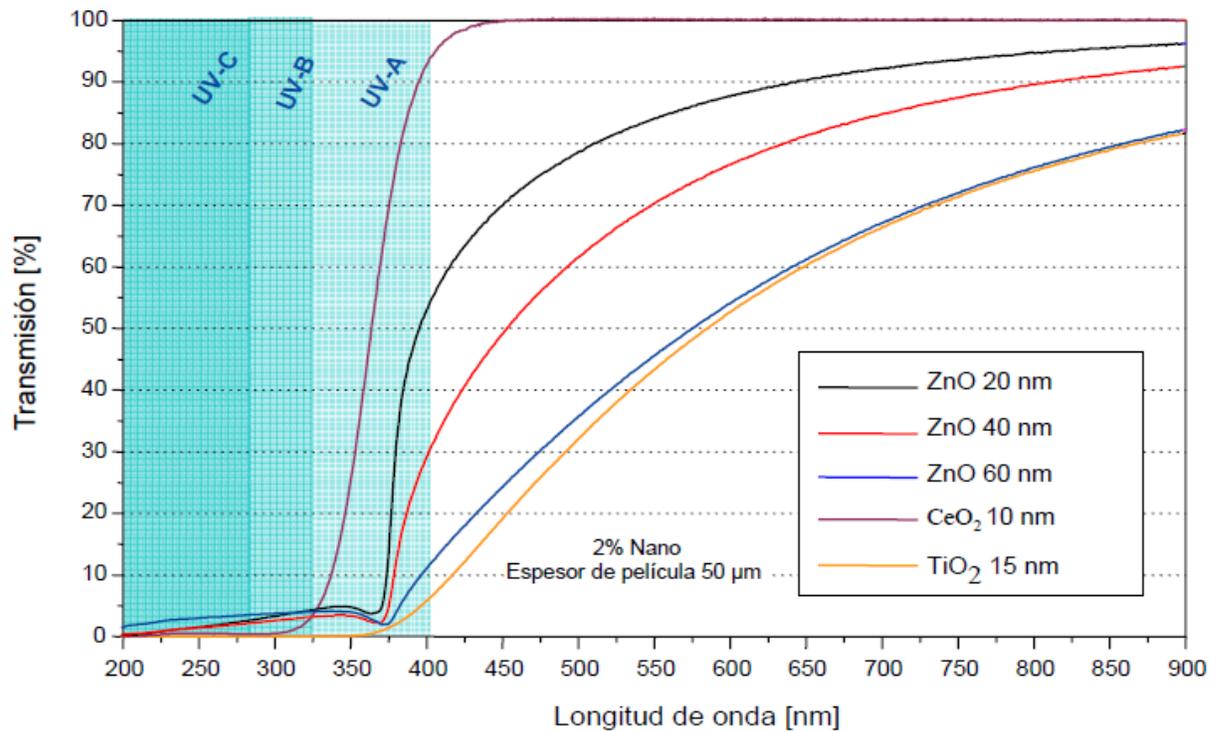
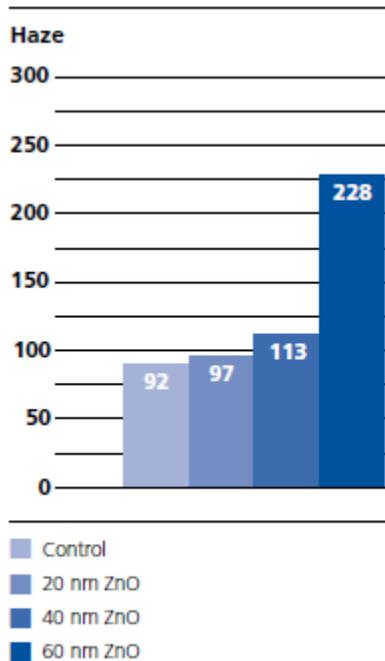


Figura 25. Nano-aditivos para protección UV (absorbentes de luz UV inorgánicos). Comparación del ZnO, CeO₂ y TiO₂. (18)

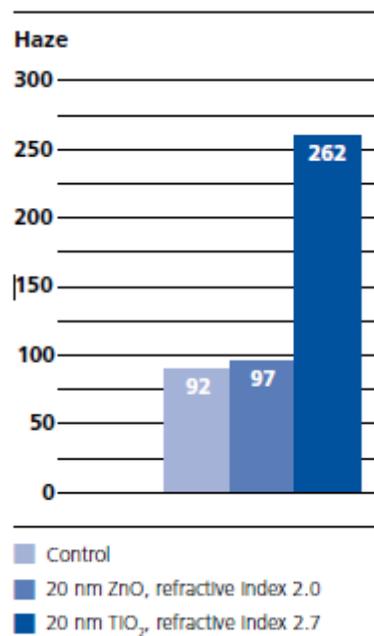
El dióxido de titanio y el óxido de zinc, cubren un espectro de absorción UV más amplio que el dióxido de cerio, de estos tres el más usado es el óxido de zinc, seguido de el dióxido de cerio, que aunque su rango de absorción UV es menor que el dióxido de titanio, no presenta amarilleamiento como éste. (fig. 25).

Además del tamaño de partícula, el índice de refracción también impacta la turbidez.



PODEMOS OBSERVAR CÓMO MIENTRAS EL TAMAÑO DE PARTÍCULA AUMENTA, AUMENTA TAMBIÉN LA TURBIDEZ DE NUESTRO RECUBRIMIENTO (fig. 26).

Figura 26. Tamaño de partícula vs turbidez.



EL ÍNDICE DE REFRACCIÓN TAMBIÉN IMPACTA EN LA TRANSPARENCIA OCACIONANDO TURBIDEZ

Cuanto menor sea la diferencia entre el índice de refracción de la matriz de polímero (normalmente en torno a 1.5) y las partículas sólidas, se originará la mayor transparencia. Por lo tanto, el óxido de zinc con un índice de refracción de 2.0, supera al dióxido de titanio con un índice de refracción de 2.7 (fig. 27).

Figura 27. Índice de refracción vs turbidez.

2.6.2 MÉTODOS DE PRUEBA UV.

CÁMARAS CLIMÁTICAS CON SIMULACIÓN SOLAR UV Y ENVEJECIMIENTO AMBIENTAL ACELERADO.

Para simular dichas condiciones y realizar ensayos de forma acelerada, es necesario disponer de cámaras climáticas y de ensayos capaces de reproducir, cualquier condición en latitud/longitud que pueda darse sobre la Tierra. Las potencias instaladas en este tipo de equipos pueden estar comprendidas entre 80W y 12000W, y la longitud de onda de radiación espectral es seleccionada mediante filtros selectivos. Estas pruebas pueden hacerse también sin necesidad de equipo por exposición natural a la luz UV sólo que éstas llevan un mayor tiempo. Salidas las muestras de éste tipo de prueba se hace la comparación de pérdida de brillo, pérdida de color (tanto en intensidad, como en tonalidad), erosión, etc., y en general una pérdida importante de su aspecto y sus propiedades originales.

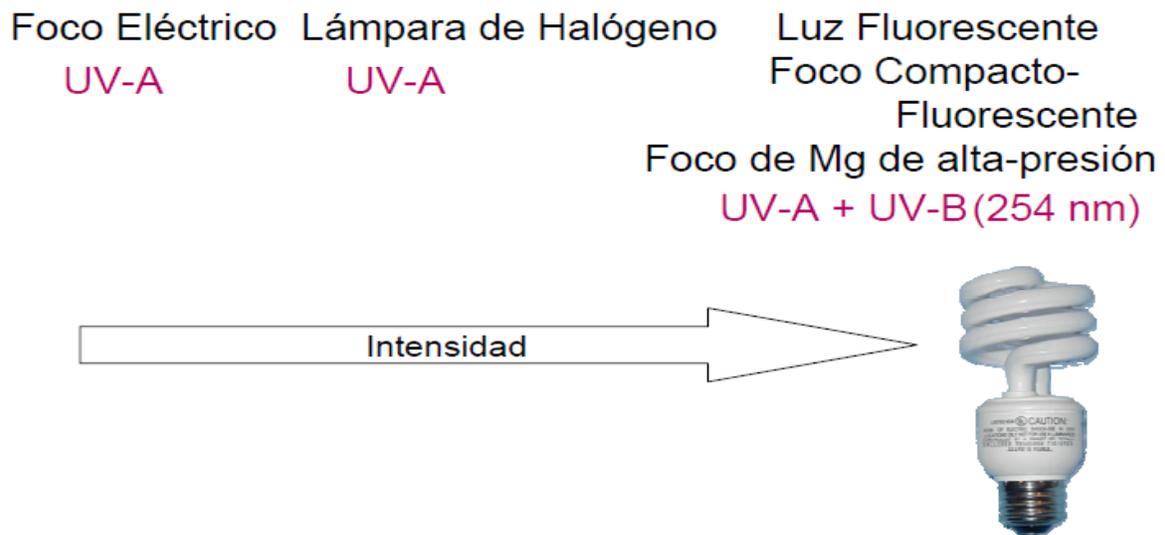


Figura 28. Ejemplos de la intensidad de radiación de fuentes de luz artificiales. (18)

2.6.3 ANÁLISIS COMPARATIVO.



Figura 29. Partícula de Nano-ZnO para protección UV .Revestimiento acuoso de película delgada (120 μm) .Prueba de exposición 1000 h QUV-A. Barniz para muebles y pisos de madera. (18)

Para esta prueba (fig. 29), la muestra control se preparó con un absorbedor de luz UV convencional y las otras muestras con un 2% de nanopartículas de diferentes tamaños, lo que se observó, fue el cambio de color llamado amarilleamiento u oscurecimiento de nuestro sustrato debido a la exposición a luz UV.

La muestra control mostró una mayor variación de color, tornándose más oscura, las muestras que contenían nanopartículas casi no cambiaron de color, debido a que reflejaron mejor la radiación ultravioleta, protegiendo mejor a la madera y prolongando así su vida. Los mejores resultados se obtuvieron para las muestras de 20 y 40 nanómetros de óxido de zinc.



Figura 30. Partícula de Nano-ZnO para protección UV. Revestimiento acuoso Bayhydrol 2342 Aliphatic. Prueba de exposición 750 h QUV-B. (18)



Figura 31. Partícula de Nano-ZnO para protección UV. Revestimiento acuoso LUX 399 curado UV. Prueba de exposición 750 h QUV-B. (18)

Ambas muestras control diferentes entre sí (fig.30 y fig. 31), fueron comparadas contra muestras con 2.5% de nanopartículas de zinc de diámetros de 20 y 40 nm, después de 750 horas de exposición a luz ultravioleta, podemos observar que el uso de nanopartículas esparce mejor la luz ultravioleta, evitando la degradación de nuestro sustrato. No se puede observar mucha diferencia entre estos dos tamaños de nanopartícula.

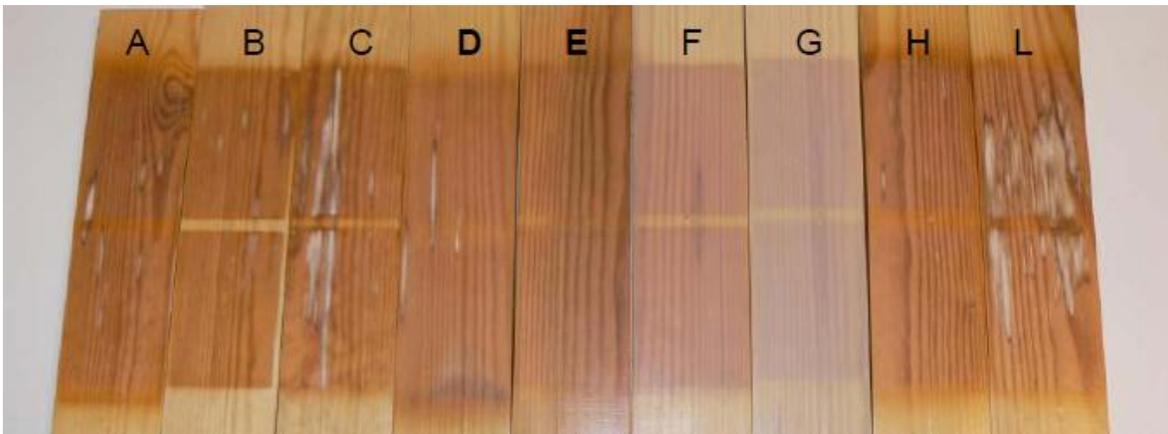


Figura 32. Partícula de Nano-ZnO para protección UV. Revestimiento de película delgada (30 μm). Prueba de exposición 2000 h QUV-A. Barniz para muebles y pisos de madera. (18)

A: Control

B: 1.0% Absorbedor luz UV Orgánico

C: 0.5% Absorbedor UV Orgánico

D: 0,5% ZnO 40nm

E: 1,0% ZnO 40 nm

F: 0,5% TiO₂ 15 nm

G: 1,0% TiO₂ 15 nm

H/L: Muestras de ZnO μm

Esta prueba se llevó a cabo con 2000hr de exposición a la luz UV y para diferentes absorbedores de luz UV.

OBSERVACIONES (fig. 32):

A: Es la muestra que peor se comportó (más quemada por la luz UV).

B y C: A menor cantidad de absorbedor de luz UV orgánico se presenta agrietamiento.

D y E: La muestra con mayor porcentaje de nanopartículas fue la de mejores resultados, ya que su color original presentó menos cambio.

F y G: Las muestras de dióxido de titanio se ven turbias o lechosas.

H y L: El óxido de zinc de diámetro en micras no tiene la misma protección que en nanómetros, (H) se puede ver el agrietamiento en nuestro sustrato.

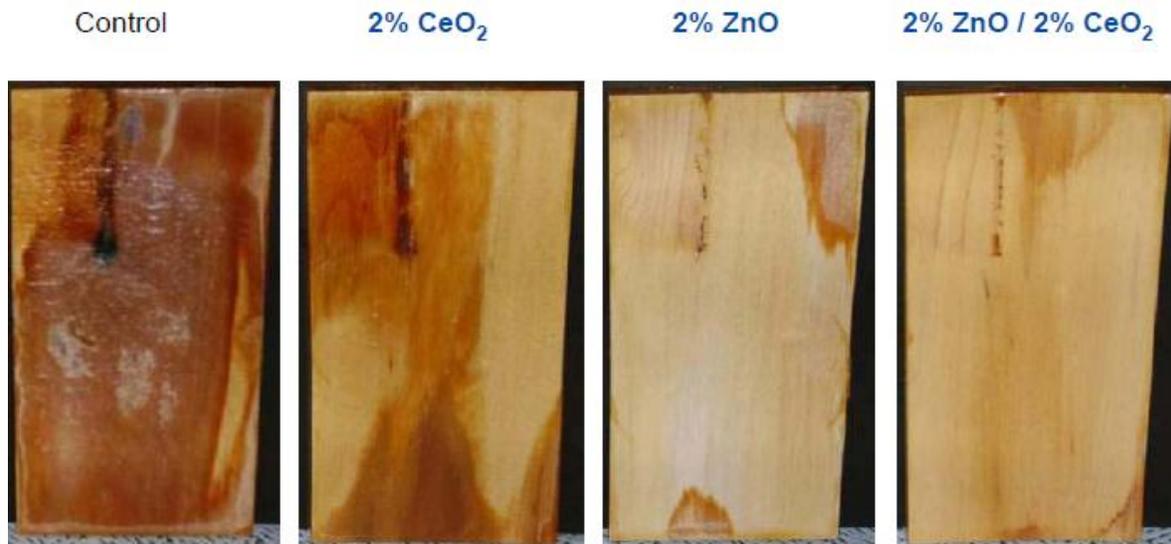


Figura 33. Desempeño de combinaciones de ZnO (40 nm) y CeO₂ (10 nm) en el mantenimiento de madera - *sistema base agua*. Emulsión acrílica. Prueba de exposición 1,500 h Xenón-Test. (18)

En la figura 33, para la muestra control, se puede observar descascaramiento o desprendimiento del barniz en varias partes del sustrato, esto se debe a que la luz ultravioleta atravesó la película de barniz y comenzó su acción destructiva en la madera degradando la lignina, que es la que permite la adhesión del barniz en la madera, en la muestra de óxido de zinc podemos darnos cuenta que apareció una mancha de decoloración, debido a la exposición directa a la luz, al igual que en la muestra de dióxido de cerio en una menor cantidad, la que permaneció sin cambios fue la que contenía la mezcla de nanopartículas de cerio y zinc.



Figura 34. Protección UV Para Mantenimiento de Madera. Emulsión acrílica (PUD). Dosis: 1% en fórmula total. Prueba de exposición natural (Biarritz): 15 meses. (18)

Se puede ver en la figura 34, cómo los rayos UV afectaron a tres de las muestras en mayor proporción, causando erosión en la madera, hasta en la muestra que contenía foto-estabilizadores a base de aminas, esto se debió al calentamiento y enfriamiento de la superficie debido a la energía radiante, que causó un desplazamiento de la humedad dentro de la madera, causando deterioro en la madera, excepto en la que contenía nanopartículas de dióxido de cerio, que sólo presentó indicios de deterioro debido a que ofreció una mayor protección a la degradación fotoquímica. (2)

3.1 TABLA DE CAMPOS DE APLICACIÓN.

PRODUCTOS A COMPARAR. (4)(14)

	Campos de aplicación
Nanobyk 3600®	Barnices para madera
Nanobyk 3810®	Pinturas para construcción
Nanobyk 3820®	Barnices para madera y muebles
Nanobyk 3840®	Pinturas para construcción/Barnices para madera y muebles
Nanobyk 3860®	Pinturas para construcción/Barnices para madera y muebles
Aquacer 539®	Pinturas base agua para industria, construcción, muebles y parqué.
AquafLOUR 400®	Pinturas base agua
AquamAT 270®	Pinturas base agua
CeraFLOUR 920®	Pinturas base agua/base disolvente
TinUVIN P®	Pinturas para construcción, selladores, adhesivos y plásticos
TinUVIN 328®	Pinturas para construcción, selladores, adhesivos, plásticos e industria automotriz
ChimASSORB 81®	Pinturas para construcción, selladores, adhesivos, plásticos e industria automotriz

PRODUCTOS A COMPARAR

3.2 TABLA DE PROPIEDADES Y VENTAJAS (4) (14).

NANOBYK 3600®	Proporciona excelente resistencia al rayado, al desgaste natural y/o a la abrasión, sin influir negativamente en las propiedades ópticas como el brillo, el color y la transparencia. Tampoco tiene influencia negativa sobre otras propiedades físicas del recubrimiento.
NANOBYK 3810®	Este aditivo actúa como absorbedor de luz UV a largo plazo, estabilizando de ésta manera pinturas acuosas, contra la decoloración y degradación. Debido al tamaño nanométrico de CeO ₂ , el brillo y la transparencia no se ven afectados. Las combinaciones con óxido de zinc basadas en NANOBYK-3820, NANOBYK-3840 o NANOBYK-3860 cubren un espectro UV más amplio.
NANOBYK 3820® 3840® 3860®	Este aditivo mejora la resistencia a la radiación UV durante largos periodos de tiempo, tanto del propio recubrimiento como del sustrato. El brillo, el color y otras características del recubrimiento casi no se ven afectados.
AQUACER 539®	Con el uso de este aditivo mejoramos el deslizamiento superficial, la resistencia al roce y al rayado, y aumentamos la hidrofobicidad. El aditivo también se usa para producir el efecto de sensación suave al tacto.

<p>AQUAFLOUR 400®</p>	<p>Este aditivo se puede utilizar para aumentar la resistencia al rayado y a la abrasión. El producto también aumenta ligeramente el deslizamiento de la superficie y reduce su brillo.</p>
<p>AQUAMAT 270®</p>	<p>El aditivo mejora la resistencia al roce y al rayado y aumenta el deslizamiento superficial</p>
<p>CERAFLOUR 920®</p>	<p>Además de su efecto mateante, el aditivo mejora la resistencia al rayado, la lijabilidad y evita el marcado del metal.</p>
<p>TINUVIN P®</p>	<p>Absorbedor de luz UV</p>
<p>TINUVIN 328®</p>	<p>Absorbedor de luz UV</p>
<p>CHIMASSORB 81®</p>	<p>Absorbedor de luz UV-B</p>

PRODUCTOS A COMPARAR (4) (14)

3.3 TABLA DE COMPOSICIÓN DE PRODUCTOS.

	Composición
Nanobyk 3600®	Dispersión de nanopartículas de alúmina (Al_2O_3)
Nanobyk 3810®	Dispersión de nanopartículas de dióxido de cerio (CeO_2)
Nanobyk 3820®	Dispersión de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO_2)
Nanobyk 3840®	
Nanobyk 3860®	
Aquacer 539®	Emulsión no iónica de una cera de parafina modificada
Aquaflour 400®	Mezcla micronizada de cera de polietileno modificada / polímero
Aquammat 270®	Dispersión no iónica de una cera de polietileno modificada
cerafLOUR 920®	Polímero orgánico micronizado
Tinuvin P®	hidroxifenil benzotriazol
Tinuvin 328®	hidroxifenil benzotriazol
Chimassorb 81®	Benzofenona

PRODUCTOS A COMPARAR (1)

3.4 TABLA DE PRECIOS Y DOSIS PARA RESISTENCIA AL RAYADO.

	Precio 25 Kg (USD)	Dosis % F.T.	COSTO EN PESOS POR CUBETA DE PINTURA 19 Lt
Nanobyk 3600	\$ 102.36	2%	\$ 2,008.80
Aquacer 539	\$ 5.41	4%	\$ 842.40
Aquaflour 400	\$ 17.76	4%	\$ 1,296.00
Aquamat 270	\$ 11.06	4%	\$ 1,062.72
cerafLOUR 920	\$ 17.25	5%	\$ 1,477.45

COMPARACIÓN CON PRODUCTOS SIMILARES SIN NANOPARTÍCULAS, PARA CONSTRUCCIONES MARCA COMEX®

Vinimex easy clean® **Cubeta \$ 1330**

Pro 1000 plus® **Cubeta \$ 796**

Podemos ver que nuestra pintura con nanopartículas para la resistencia al rayado, es 50% más cara que la pintura Comex®, que es para el mismo propósito pero que no contiene nanopartículas, puede ser una inversión mayor en un principio, pero si lo vemos a largo plazo esto no es tan cierto, ya que las pinturas con nanopartículas tienen una vida útil más prolongada y al tener una mayor resistencia nos evita costos de mantenimiento.

PRODUCTOS A COMPARAR (1)

3.4.1 TABLA DE PRECIOS Y DOSIS PARA PROTECCIÓN UV.

	Precio 25 Kg (USD)	Dosis % F.T.	Costo de aditivo por cubeta 19lt	Costo en pesos por cubeta de pintura
Nanobyk 3820®	\$ 48.32	2%	\$ 0.73	\$ 1,606.84
Nanobyk 3840®	\$ 46.34		\$ 0.70	\$ 1,564.52
Nanobyk 3860	\$ 44.36		\$ 0.67	\$ 1,522.20
Tinuvin P®	\$ 22.41	2%	\$ 0.34	\$ 1,053.01
Tinuvin 328®	\$ 25.97	2%	\$ 0.39	\$ 1,129.11
Chimassorb 81®	\$ 16.87	2%	\$ 0.26	\$ 934.60

COMPARACIÓN CON PRODUCTOS SIMILARES PARA PROTECCIÓN UV, USO EN MADERA MARCA COMEX®

Polyform impregnaform p-60® **Cubeta \$ 1900**

Polyform polydeck® **Cubeta \$ 2800**

COMPARACIÓN PRODUCTO SIMILAR PARA PROTECCIÓN UV, USO EN CONSTRUCCIONES MARCA COMEX®

Vinimex ultra® **Cubeta \$ 1330**

Podemos observar que nuestra pintura con nanopartículas para protección UV, está dentro del rango de precios de éstas pinturas, siendo un 20% más cara que la pintura para protección UV para construcciones y un 20% más económica que la de protección UV para maderas.

CONCLUSIÓN

El uso de dispersiones de Nanopartículas en recubrimientos permiten mejorar la resistencia:

- Al Frote, al Rayado y al Desgaste (Nano- Al_2O_3 y Nano- SiO_2).

- A la Radiación UV (Nano- ZnO y Nano- CeO_2).

Los aditivos con nanopartículas son líquidos y fáciles de incorporar, además conservan sus propiedades protectoras a largo plazo, con dosis que van del .5% al 2% sobre fórmula total.

Las nanopartículas pueden reducir o eliminar la fracturación del revestimiento. Combinaciones de nanopartículas y silicona ó de ceras y nanopartículas dan una resistencia superior al rayado y a la abrasión.

Estos recubrimientos con nanopartículas son más caros que los recubrimientos convencionales, pero éstos muestran un tiempo de vida mayor y mejores propiedades.

Los nano-óxidos de aluminio y silicio (Al_2O_3 y SiO_2), cuando son dispersados correctamente, pueden mejorar pinturas a base de agua, pinturas a base de solvente y pinturas UV. Esta tesina está basada en pinturas base agua, porque son las más difíciles de optimizar. Las nanopartículas pueden mejorar la resistencia al rayado desarrollando una red de partículas para crear resistencia a los elementos externos. Ésta red también ayuda a resistir o eliminar la fractura y el desgaste de las pinturas. Cuando se usan en conjunto con las ceras o con silicona, las nanopartículas pueden mejorar la resistencia a la abrasión de pinturas transparentes o pigmentadas.

En pinturas transparentes de alto brillo las nanopartículas son suficientemente pequeñas para mejorar la resistencia al rayado sin crear turbidez. En pinturas satinadas, las nanopartículas pueden no sólo otorgar resistencia al rayado y al desgaste sino que también ayudan en el brillo de éstas.

Los absorbedores de luz UV, como el óxido de zinc (ZnO) y el dióxido de cerio (CeO_2) se destacan con su casi completa absorción de UV-A, B y C, además de

su transparencia para sistemas base agua, base solvente y curado UV, ambas nanopartículas pueden ser combinadas y funcionan para sistemas transparentes y pigmentados. También las nanopartículas proveen protección a largo plazo porque se degradan muy lento en la película. Esto es lo que puede ofrecer la nano-tecnología a la tecnología de pinturas de la actualidad.

El uso de nanopartículas nos ofrece una menor pérdida de brillo debido a factores externos, una mejor adherencia al sustrato y una mayor elasticidad de película, además de una mayor resistencia al amarilleamiento.

Como pudimos observar los costos de los nano-aditivos ya sean para protección a la abrasión o a los rayos UV son más altos que los costos de aditivos convencionales usados, pero sólo como una primera inversión, porque a largo plazo nos podemos ahorrar mucho dinero, ya que estos nano-aditivos ofrecen una mayor resistencia a los factores externos, lo que nos lleva a una mayor durabilidad de la pintura extendiendo su vida útil y a un ahorro en mantenimiento y repintado.

El reto del desarrollo de los nuevos pigmentos y aditivos, radica en el hecho de que éstos no sólo deben tener un desempeño muy similar a los convencionales y un menor impacto medioambiental, sino que deben tener costos de producción similares, lo que nos permitirá el desarrollo de mejores pinturas a un mismo precio.

El hecho de que el formulador cuente cada vez con más posibilidades de elección, le pueden complicar un poco el proceso de selección, pues los pigmentos se han ido mejorando y por tanto, permiten la opción de formular pinturas mejoradas. Es raro pensar que la actual formulación de una pintura, permanezca como estándar por mucho tiempo, considerando los actuales niveles de desarrollo tecnológico que vive la industria.

NORMAS

ASTM B-117 2003 (Prueba de condiciones requeridas para mantener una aspersión con sal).

ASTM D-522 1993 (Prueba de dobléz).

ASTM D-610 (Método estándar de prueba para medir herrumbre).

ASTM D-659 (Método estándar de prueba para medir caleo).

ASTM D-661 1993 (Método de prueba estándar para la evaluación del grado de agrietamiento en las pinturas exteriores).

ASTM D-662 (Método estándar de prueba para medir erosión) .

ASTM D-714 (Método estándar de prueba para medir ampollamiento) .

ASTM D-772 1986 (Método de prueba para el grado de descascaramiento en pinturas exteriores).

ASTM D-1212 1991 (Método estándar de prueba para la medición de espesor de película húmeda).

ASTM D-2247 2002 (Prueba de resistencia a la humedad con un 100% de humedad relativa).

ASTM D2486 – 06(Método estándar de prueba para Resistencia al rayado en una película de pintura)

ASTM D-3359 2003 (Método estándar de prueba de adherencia (tape test)).

ASTM D-4414 1995 (Estándar práctico para medición de película húmeda).

ASTM D-4541 2002 (Prueba de adherencia mediante cortes en el recubrimiento utilizando cinta adhesiva).

ASTM D6695 - 08 (Prueba estándar a la exposición al xenón en pinturas y recubrimientos).

ASTM G-154 2001 (Prueba práctica para la exposición con rayos UV a materiales no metálicos).

ISO 9352/ASTM D 1044(Método de abrasión).

NMX-C-425-ONNCCE (Determinación de material volátil y no volátil en pinturas).

NMX-C-429-ONNCCE (Determinación de la resistencia de la pintura al desgaste por lavado).

NMX-U-024 (Determinación de la densidad absoluta de pinturas, barnices y lacas).

NMX-U-027 (Determinación de grado de molienda en pigmentos).

NMX-U-093 (Determinación de brillo en pinturas).

NOM-003-SSA1-2006, Salud ambiental.

(Requisitos sanitarios que debe satisfacer el etiquetado de pinturas, tintas, barnices, lacas y esmaltes).

NOM-050-SCFI (Especificaciones e información comercial en la etiqueta)

DICCIONARIO TECNICO

ABRASIÓN: Desgaste de la película de pintura, causada por un frote externo. Resistencia de una película de pintura al desgaste por fricciones producidas por roces y/o deslizamientos.

ADITIVO: Sustancia que se incluye en pequeñas cantidades en las formulaciones de pinturas (de 2 a 5% sobre peso total de pintura) para mejorar ciertas propiedades ya sea de los pigmentos, vehículos o del recubrimiento final.

ADHERENCIA: Propiedad de la pintura de permanecer unida a la superficie. La adherencia es resultado de fuerzas mecánicas y electroquímicas.

AGRIETAMIENTO (Checking): Es la formación de grietas en la película del recubrimiento, debido a grietas que no alcanzan el sustrato

ALUMINA: Es el **óxido** de **aluminio** (Al_2O_3).

AMARILLAMIENTO: Cambio de color de una tonalidad blanca a un color amarillo por influencia de: rayos solares, calor o agentes contaminantes.

AMPOLLAMIENTO: Formación de ampollas en el recubrimiento.

A.S.T.M.: American Society for Testing Materials. Sociedad norteamericana que edita normas y métodos para control de materiales

CALEO: La descomposición de una pintura por los rayos del sol que lo deteriora formando un polvo suelto encima de la superficie.

CERA: Sustancia viscosa, untuosa o sólida compuesta esencialmente por hidrocarburos de alto peso molecular o ésteres de ácidos grasos. Se conocen de tipo animal (abejas), vegetal (carnauba), mineral (parafinicas) y sintéticas (polietileno).

COMPATIBILIDAD: Es la capacidad de un material para mezclarse con otro

CUARTEO: Defecto de las pinturas, barnices y lacas en las cuales se forman grietas o hendiduras superficiales (checking) o profundas (cracking).

DESPELLEJAMIENTO: Desprendimiento de la película de pintura en pedazos relativamente grandes, debido a que en la superficie aplicada había humedad o grasa.

DESCASCARAMIENTO: Defecto que se produce en una pintura o recubrimiento por pérdida en la adherencia.

DIÓXIDO DE TITANIO: Pigmento de color blanco, proporciona poder cubriente a los recubrimientos.

DISPERSIÓN: Término genérico usado para describir el estado o condición de un sólido en un líquido. En el caso de las pinturas significa que los pigmentos están finamente divididos y suspendidos en el vehículo líquido.

DURABILIDAD: Habilidad de un material para resistir los ataques destructivos del ambiente al cual está expuesto. Depende de varios factores como la aplicación, el espesor de capa y la resistencia del recubrimiento o pintura

DUREZA: Propiedad de un material a ser cortado, rayado o penetrado por un objeto, ésta se mide según la resistencia del material a ser rayado por lápices de distintas durezas. La escala turquise de blandos a duros es: 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H.

EFEECTO SINÉRGICO: Cuando dos compuestos diferentes se utilizan al mismo tiempo y producen un efecto final, que es mayor a la suma de los compuestos usados de forma individual.

ELASTICIDAD: Es la propiedad física de un material a regresar a su estado original, al quitar la fuerza causante de la deformación.

ESTABILIDAD: Capacidad de un producto para mantener sus propiedades de fabricación, hasta el momento de ser utilizado.

ESTABILIZADORES A LA LUZ: Son productos que protegen contra la acción de la luz UV y de este modo evitar el caleo. Ejemplos: tinuvines, irgazines, lowlites y sanduvor.

FINURA: Es el tamaño de partícula que tienen los ingredientes sólidos insolubles del recubrimiento.

HIDRÓFUGO: Sustancia que no absorbe, sino que rechaza el agua.

INTEGRIDAD DE PELÍCULA: Es la apariencia general que tiene una película de recubrimiento aplicada sobre el sustrato, en la cuál no aparecen fallas o defectos de: caleo, ampollamiento, pelado, descascaramiento, agrietamiento, etc.

INTEMPERIE: Conjunto de condiciones ambientales a cielo abierto: lluvias, humedad, radiación solar y temperatura.

LUZ ULTRAVIOLETA: Porción del espectro electromagnético cuya longitud de onda abarca entre 10 y 400 nm. Estas longitudes de onda no son detectadas por el ojo humano.

MODIFICADORES DE SUPERFICIE: Se usan para mejorar la resistencia al rayado en maderas y acabados automotrices, generalmente son ceras orgánicas y de polietileno.

NANÓMETRO: Unidad de longitud que equivale a 10^{-9} de un metro (.000000001m).

PELÍCULA (film): Capa que producen los recubrimientos y pinturas una vez aplicados sobre la superficie.

PINTURA: Cualquier líquido que al aplicarse sobre una superficie lo recubre como una fina capa, brindándole color o textura. Producto fluido que al ser aplicado en capas relativamente delgadas que al paso del tiempo se transforma en una película sólida que se adhiere a dicha superficie de tal forma que recubre, decora y protege el elemento sobre el que se ha aplicado.

PROTECCIÓN: Es una de las características más importantes con relación a la calidad de un material.

RESISTENCIA AL DESGASTE: La resistencia que opone un material (recubrimiento) a ser removido por contacto de partículas duras, se puede medir como una pérdida de masa con la prueba de abrasión Taber.

RESISTENCIA AL FROTE: La resistencia de un material a una ligera acción abrasiva. Se mide sometiendo una muestra a una ligera abrasión, luego se mide el brillo de la muestra y se comparan los resultados con una muestra estándar.

RESISTENCIA AL RAYADO: La resistencia a hacer un corte estrecho y superficial o una fractura en la superficie de un recubrimiento con algo puntiagudo, afilado, uñas o garras.

SILICA: Llamado también dióxido de silicio o sílice SiO_2 .

TERMOPLÁSTICO: Plástico que a temperatura ambiente es deformable se derrite cuando se calienta y se endurece cuando se enfría, la mayor parte son polímeros de alto peso molecular.

VOC (VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS): Definidos en la Norma Mexicana NOM-123-ECOL-1998 Como cualquier compuesto químico orgánico volátil, que participa en las reacciones fotoquímicas en la atmósfera y que con los óxidos de

nitrógeno en presencia de luz y calor forman ozono. Se calcula dividiendo el peso total de disolventes en gramos, entre el volumen total en litros de pintura.

VEHÍCULO: Es la parte líquida de una pintura en la cual se encuentra disperso el pigmento y los aditivos.

REFERENCIAS

- 1.-BYK: www.byk.com/ *additives : aplicaciones y hojas técnicas 02/2010*
- 2.-Nanonized, functionally dispersed additives
Autor: Robert H. McMullin Nanotechnology Manager .
Noviembre 2009, pag.24, 25,26,27.
- 3.-Nanotechnology additives .Technical information (L-NI 1) pag.3, 4, 5, 6, 7.
Noviembre 2007.
- 4.-Nanobyk additives . Product guide, folleto técnico Abril 2009.
- 5.-Nanobyk Surface Additives for industrial coatings .Additive news(L-AN-2)
Enero 2008.
- 6.- www.decorespacio.com/ Tecnología en recubrimientos, autor: Hugo Tomas
18/11/2009
- 7.-DGtec: www.dgtec.fr nanopowders 2/marzo/2010.
- 8.-Congreso Eurocoat 2006 3,4 y5 octubre 2006
Sesión pinturas inteligentes y funcionales. Pag.5.
- 9.-www.nanopinturas.com – NANOCER, nano-journey: línea de productos y
catalogo septiembre 2008. pag.5, 8, 9.
- 10.-Universidad de la Rioja Nanomateriales basados en metales.
Autor: Miguel Monge pag.3, 4, 8. Febrero 2010.
- 11.-www.ekoeaso.com/ Recubrimientos nanotecnológicos : información
técnica, aplicaciones, protección tota, productos. Febrero 2010.
- 12.-www.decorespacio.com/revestimientos/ febrero 2009
- 13.-www.renneritalia.com Autor: Roberto Carelli 13/01/2009 noticias
- 14.-www.specialchem4coatings.com Materials & solutions, additives & resins
selector, light stabilizer / UV absorber. Marzo 2010.

15.- www.ua.es Universidad de Alicante .Electroquímica aplicada “síntesis y aplicaciones de nanopartículas metálicas” pág.: 2, 3 y 4. Febrero 2010.

16.-Pinturas Grupo Dyrup. Revestimientos-Pintura nanotecnológica.

Autor: decorespacio 02/04/2008.

17.- Libro manual de pinturas y recubrimientos plásticos Autor: Enrique Schweigger pag.14, 60, 101, 207, 245. Editorial: Diaz De Santos. 01/09/2005.

18.- Nanotecnología. Autor: Patrick Lainé. Participando en jornadas técnicas de Querétaro 22 al 24 de Abril 2009.