

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO	
RAD: 13-173078- -9	FECHA: 2015-12-17 15:05:35
DEP: 2020 DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES	EVE: 378 FASE NACIONAL INCLUIDO CAPITULO I
TRA: 11 PCT-PATENTE DE INVENCION CAPITULOS I Y II	FOLIOS: 6
ACT: 519 TRASLADOINFORME	

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

2020
Bogotá, D.C.,

Abogado(a)/Señor(a)
ALICIA LLOREDA RICAURTE

Asunto: Radicación: 13-173078- -9
 Trámite: 11
 Evento: 378
 Actuación: 519
 Oficio: 15307
 Folios: 6

Patente de Invención	X			Patente de Modelo de Utilidad	
Vía Nacional					
Vía PCT (Fase Nacional)	X	Capítulo I	X	Capítulo II	
No. Solicitud Internacional	PCT/EP2012/053089				
Fecha de Presentación Internacional	23/02/2012				

1. Documentos estudiados

Descripción:	Rad. N° 13-173078--00000-0000	22/Julio/2013
Reivindicaciones:	Rad. N° 13-173078--00000-0000	22/Julio/2013
	Rad. N° 13-173078--00007-0000	27/Abril/2015
Prioridad:	US 61/446006	23/Febrero/2011

2. Análisis de la Prioridad

Se acepta la reivindicación de prioridad porque ésta solicitud fue presentada dentro del plazo establecido (Art. 9 D 486) y su contenido técnico corresponde con el de la prioridad reivindicada.

3. Presentación de Solicitudes Fraccionarias (Art 36 D 486)

Se aceptan para examen la solicitud fraccionaria presentada e identificada con Rad N°15-095258-00000-000, porque no implica ampliación de la materia contenida en la solicitud inicial.

4. Objeto de la invención

De acuerdo con lo establecido en el numeral 1.2.2.2 del capítulo primero del Título 10 de la Circular Única para efectos del examen de patentabilidad, se tendrá en cuenta la tasa pagada por el solicitante al momento de comenzar el examen para las

Expediente 13-173078- -9

2do Art 45

reivindicaciones adicionales; esto es que cuando la solicitud contenga más de diez (10) reivindicaciones y no se haya pagado la tasa complementaria, sólo se estudiarán las cubiertas por la tasa pagada.

Título de la solicitud: “COMPOSICIONES PARA RECUBRIMIENTO TRANSPARENTE QUE COMPRENDEN SUBMICROPARTÍCULAS QUE COMPRENDEN CARBONATO DE CALCIO Y SU MÉTODO DE PREPARACIÓN”.

El problema planteado en esta solicitud consiste en la necesidad de composiciones de recubrimiento alternativas y con propiedades mejoradas que las conocidas en el estado de la técnica.

Para resolver este problema técnico la solicitud en estudio proporciona una composición para recubrimiento que comprende una dispersión acuosa de submicropartículas de carbonato de calcio natural contenidas en un aglutinante líquido, en donde el recubrimiento resultante puede ser transparente u opacificante y aportante de brillo.

El objeto de la presente solicitud se relaciona con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP): C 09 D 7/00.

5. De la solicitud de patente

Reivindicaciones (Art 30 D 486, Art 22 PCT)

El capítulo reivindicatorio no se encuentra debidamente soportado en la descripción puesto que en las realizaciones preferidas hace referencia a dispersiones composiciones de recubrimiento opacificante y pinturas cuyos respectivos componentes se mencionan en la tabla 1, 2 y 3.

Se sugiere restringir la solicitud a una razonable cantidad de acuerdo al tipo de dispersiones probadas, es decir, que se encuentran debidamente soportados en el capítulo descriptivo. Teniendo en cuenta la descripción en los ejemplos se encuentra:

Tabla 1. Ejemplos de la dispersión

Dispersiones		Soporte de los ejemplos presentados (cantidad en gramos)
1° tipo	Carbonato de calcio	59,7; 60; 60,6; 61,2; 61,3; 61,7; 62,1; 62,2;
	Aglutinante de latex acrílico	100
2° tipo	Carbonato de calcio	2,3; 2,4; 2,8; 4,6; 4,8; 5,6
	Aglutinante bayhydrol	75

Tabla 2. Ejemplos de la composición para recubrimiento opacificante

composiciones	Soporte de los ejemplos presentados
Carbonato de calcio	D ₅₀ entre 0.05 y 0.3µm
resina	Latex o aglutinante de acrilato

Tabla 3. Ejemplos de la composición para pintura

composiciones	Soporte de los ejemplos presentados
Carbonato de calcio	D ₅₀ : 0.62; 0.122; 0.128
Adicionales	Agua, dispersante de copolímero hidrofílico, amoniaco, mezcla de aceite mineral con parafina, espesante, propilen glicol, dipropilenglicol n-butileter; ester de alcohol, aglutinante de acrilato, TiO ₂ , PVC

Expediente 13-173078- -9

2do Art 45

El solicitante debe definir específicamente la materia y el alcance de la invención a través de las características técnicas esenciales que se encuentren enteramente soportadas en la descripción.

Las reivindicaciones 1 a 16 no son claras y tienen términos imprecisos porque:

- Las reivindicaciones deben definir la invención por sus características técnicas esenciales, estructurales, para el presente caso por sus componentes y proporciones, y no por resultados a alcanzar puesto que en realidad equivaldría a definir el problema técnico a resolver y el alcance de la reivindicación, incluyendo no sólo la solución propuesta por el solicitante, sino todas las alternativas presentes o futuras que lleguen a ese resultado.
- El resultado a alcanzar no es una característica técnica de la invención. Puede aparecer en la reivindicación, pero siempre acompañando las características técnicas que definen la invención. De esta manera, las reivindicaciones 1-8 y 13-16 no se aceptan toda vez que están definidas en función del tamaño de partículas medio D50, D90, D98, en función del área de superficie de BET de nitrógeno de las nanopartículas (Reiv. 5 y 8), lo cual incluiría no sólo la solución propuesta por el solicitante, sino todas las alternativas presentes o futuras que lleguen a ese resultado; en consecuencia, se requiere al solicitante elimine la reivindicación, o modificarla sin enseñar el resultado a alcanzar.
- Los resultados a alcanzar D50 D90, D98 no especifican otras variables, tales como el tipo de curva, cabe resaltar que si bien es cierto que se debe mencionar el modelo de distribución (tipo de curva), adicionalmente se debe mencionar el porcentaje de partículas, la ecuación de la recta, R^2 , tamaño de partícula, grado de dispersión, entre otros¹, lo cual tampoco es evidenciado por la recurrente porque el capítulo reivindicatorio menciona una distribución de partículas sin hacer alusión a ninguno de los anteriores parámetros.
- La expresión “dispersión acuosa de nanopartículas” es muy amplia puesto que puede estar formada de dos o más componentes y no se está especificando cuales son estos.
- La definición dada para los aglutinantes que se desean proteger en diferentes reivindicaciones, es muy amplia, por lo que se requiere al solicitante restringir a los compuestos de esta categoría y que presenten debido sustento en la presente descripción.
- Los términos “mayor que”, “menor que” y “por lo menos”, son imprecisos, por lo cual no permite distinguir la invención del estado de la técnica. Se sugiere sustituirlo por un término preciso o un rango concreto.

La reivindicación 17 enseña un método para formar una composición de recubrimiento, el método tal y como está reivindicado, es muy general puesto que la definición de los reactivos (aglutinante) para el método no es concisa, lo que abarcaría múltiples alternativas que no tienen soporte en la presente solicitud, así mismo se mencionan etapas definidas por procesos muy generales (combinar; dispersar) de los cuales no se indica las características o parámetros para llevar a cabo el proceso. Por lo tanto se requiere al solicitante, indicar todas las características propias del proceso (Etapas, parámetros de cada etapa); adicionalmente se sugiere al solicitante que defina los reactivos que tengan soporte a la descripción. Se sugiere tener en cuenta estos argumentos para las reivindicaciones dependientes 18.

¹ GOMEZ M. et al. Distribución del tamaño de macropartículas lipídicas solidas de ácido esteárico obtenidas por fusión-emulsificación. Revista mexicana de Ciencias Farmacéuticas, Departamento de Farmacia de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, 39 (2008)
Expediente 13-173078-9 2do Art 45

Las reivindicaciones 19 a 26, hacen referencia a un sustrato recubierto, lo cual genera confusión en el objeto real de la invención, se le aclara al solicitante que de manera errónea genera una dependencia del objeto real de la composición (composiciones para recubrimiento) caracterizando por medio del sustrato para recubrimiento, se le aclara al solicitante que si lo que desea proteger es una composición de recubrimiento no da lugar caracterizar los sustratos que se recubrirían. Se requiere entonces que elimine tales reivindicaciones.

La reivindicación 27 no es clara ni concisa de acuerdo con lo establecido en el artículo 30 de la Decisión 486 porque divulga materia que está contenida en las reivindicaciones precedentes 1 a 16. Por tal razón no se acepta la reivindicación 27.

Descripción (Art 28 D 486)

En el capítulo descriptivo (Rad. N° Rad. N° 13-173078--00000-0000) se mencionan marcas registradas, tales como, SMGCC experimental de Omya, Aglutinante de látex acrílico SG30, Aglutinante bayhydrol110, se sugiere modificar de tal manera que se establezca de manera inequívoca su estructura o características químicas para que pueda ser reproducible la invención, ya que la composición de la marca ´puede variar con los años.

6. Determinación del Estado de la Técnica

El estado de la técnica se determinó con base en la fecha de presentación de la solicitud de la cual se invoca prioridad, es decir, el 23 de Febrero de 2011.

Consultadas las fuentes de información con que se cuenta, se encontró el siguiente documento que anticipa el objeto de esta solicitud:

Ítem	Documento	Título	Fecha de Publicación*
D1	WO2008003672	"Powder coating with a drying indicator"	10/Enero/2008
D2	GB2028832	"Aqueous coating color compositions"	12/marzo/1980
D3	US3664912	"self-bondable printing paper"	23/mayo/1972
D4	US3501424	"coating composition containing alkaline and non-alkaline pigment with binder and dispersant "	17/marzo/1970

El documento D1² divulga un revestimiento en polvo que comprende un agente colorante que se selecciona de tal manera que el revestimiento tiene un primer color en el estado de polvo seco, los cambios de revestimiento a otro color al entrar en contacto con el agua utilizada durante la mezcla y dichos rendimientos de revestimiento a la primera de color después del secado. (Ver Resumen).

El documento D2³ divulga una composición de recubrimiento de color que comprende un dispersante, un pigmento y un aglutinante, de 5 a 95% en peso del pigmento de ser partículas cúbicas uniformes de carbonato de calcio 0,1 a 1.0 μ m de tamaño medio. Esta composición se aplica a una base de recubrimiento para producir un pigmento de papel o cartón recubiertos que tiene capacidad de impresión buena, la blancura, brillo y opacidad (Ver Resumen).

El documento D3⁴ divulga una composición de recubrimiento para papel que contiene 15 a 75% partículas de pigmento, tal como carbonato de calcio, 20 a 65% partículas de termoplástico, 5 a 20% un aglutinante (reivindicaciones 1, 3, 13, 14, 16, 18).

2URL:[http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?](http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20080110&CC=WO&NR=2008003672A1&KC=A1)

DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20080110&CC=WO&NR=2008003672A1&KC=A1

3URL:[http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?](http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=19800312&CC=GB&NR=2028832A&KC=A)

DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=19800312&CC=GB&NR=2028832A&KC=A

4URL:[http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?](http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=19720523&CC=US&NR=3664912A&KC=A)

DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=19720523&CC=US&NR=3664912A&KC=A

El documento D4⁵ divulga una composición de recubrimiento que comprende un pigmento alcalino, tal como carbonato de calcio, un aglutinante soluble en agua, tal como polivinil alcohol y un compuesto polimérico que contienen radicales carboxil y/o sales de carboxilato (reivindicaciones 1 a 9).

7. Examen de Patentabilidad (Art 14 D486)

Novedad (Art 16 D486)

La reivindicación 1 consiste en *Una composición para recubrimiento transparente que comprende...* (Pág. 43 Rad. N° 13-173078--00007-0000)

Comparación de las características técnicas esenciales, con las del estado de la técnica:

Características esenciales	D1	D2	D3	D4
Una composición para recubrimiento transparente que comprende	Revestimiento [Reiv. 2]	Una composición para recubrimiento	Una composición para recubrimiento (reivindicaciones 1, 3, 13, 14, 16, 18)	Una composición para recubrimiento (reivindicaciones 1 a 9)
Carbonato de calcio natural	Cemento portland y cemento como fuente de carbonatos y calcio y pigmentos o aglutinantes orgánicos [Reiv. 15]	Carbonato de calcio y aglutinante (abstract)	Carbonato de calcio y aglutinante	Carbonato de calcio y aglutinante

Es posible concluir que las características esenciales de la composición de la reivindicación 1, habían sido divulgadas previamente en D1 o D2 o D3 o D4 porque de acuerdo con la tabla anterior las características técnicas de la invención descritas en la reivindicación 1 de la presente solicitud ya se enseñaban de manera independiente en las anterioridades D1 o D2 o D3 o D4, de tal forma que se concluye que la composición descrito en la reivindicación 1, ya era conocido en el estado de la técnica.

En consecuencia, la reivindicación 1 carece de novedad, según lo divulgado de manera independiente en cualquiera de los documentos D1 o D2 o D3 o D4.

Las reivindicaciones dependientes 2 – 16 no mencionan alguna característica que haga nueva a la composición de la reivindicación 1, por lo cual se considera que no son nuevas.

La reivindicación 17 consiste en *Un método para formar una composición para recubrimiento transparente...* (Pág. 44 Rad. N° 13-173078--00007-0000).

Comparación de las características técnicas esenciales, con las del estado de la técnica:

Características esenciales	D1
Un método para formar una composición para recubrimiento transparente, en donde	Preparación de una Composición de Revestimiento [Pág. 18 Lin. 16-30]
agua, nanopartículas y al menos un aglutinante se combinan y luego se dispersan	Consiste en mezclar Cemento portland y cemento como fuente de carbonatos y calcio y pigmentos o aglutinantes orgánicos [Reiv. 15] para dar lugar a una composición redispersable para revestimiento.

Las características esenciales del método de la reivindicación 17 habían sido divulgadas previamente en el documento D1, en consecuencia, la reivindicación 17 no es nueva o carece de novedad, según lo divulgado en el documento D1.

5URL:http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=19700317&CC=US&NR=3501424A&KC=A
Expediente 13-173078- -9 2do Art 45

La reivindicación dependiente 21 no menciona alguna característica que haga nueva a la composición de la reivindicación 20, por lo cual se considera que no es nueva.

8. Conclusión

Los requisitos de Patentabilidad de la presente solicitud están afectados así:

Íte m	Documento	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	WO2008003672	1 a 27	Novedad
D2	GB2028832	1 a 27	Novedad
D3	US3664912	1 a 27	Novedad
D4	US3501424	1 a 27	Novedad

9. Respuesta a los argumentos del señor solicitante

Argumentos con respecto al resultado a alcanzar

1. El señor solicitante argumenta que “...contrario a lo que asegura el señor Examinador, las reivindicaciones 1, 2, 3 y 7 (Nuevas reivindicaciones 1, 2, 5 y 11) definen características esenciales como el tamaño de partículas medio D50, D90, D98, y área de superficie de BET de nitrógeno de las nanopartículas de la composición para recubrimiento transparente que comprenden submicropartículas que comprenden carbonato de calcio y su método de preparación, la cual es el objeto que se pretende proteger en la presente aplicación...”.

Esta oficina reitera, que esta característica si es un resultado a alcanzar, es ampliamente conocido en el estado del arte las diferentes propiedades de un pigmento, tal como el carbonato de calcio, en cuanto a su opacidad, color, resistencia a medios agresivos, entre otras⁶; al igual que es conocido que el tamaño de partícula puede afectar el color y el área superficial, que esta implícitamente involucrada con la aplicación de interés⁷. Por lo tanto dependiendo la utilidad se conoce que se debe variar el tamaño de partícula y el área superficial, por lo que esta no es una característica estructural esencial, sino una característica intrínseca asociada al proceso de obtención del tamaño de partícula para el carbonato de calcio. Por tal razón, es claro que esta es una característica del proceso para obtener el carbonato de calcio con el amaño de partícula específico que reivindica.

⁶ Giudice C., Pinturas y recubrimientos. Pigmentos funcionales y extendedores (anexo 1)

⁷ European Coatings Journal. Nanoparticles in coatings, 2005 (anexo 2)
Expediente 13-173078- -9 2do Art 45

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta (60) días contados a partir del día siguiente de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Se invita al solicitante se sirva indicar, si así lo considera, su renuncia al término faltante de sesenta (60) días para dar respuesta a este requerimiento y presentarla por escrito.

Finalmente, se le recuerda al solicitante que si como respuesta a este requerimiento llegara a modificar el capítulo reivindicatorio y éste contenga más de diez (10) reivindicaciones, no pagará la tasa de modificación voluntaria pero sí la correspondiente al pago por reivindicación adicional.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No. 10 de 2001.



JOSÉ LUIS SALAZAR LÓPEZ
Director de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 2015-12-22

Elaboró: Jhonattan Sanchez Sanchez

Revisó: Lyna Del Carmen Mordecay Dunoyer

PROTECCIÓN DE MATERIALES

1. PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS

Unidad III. Pigmentos funcionales y extendedores

Carlos A. Giudice

Unidad III. PIGMENTOS FUNCIONALES Y EXTENDEDORES

III.1 INTRODUCCIÓN

La solubilización de materiales formadores de película en una mezcla solvente (dispersión molecular) o bien la suspensión de partículas poliméricas usualmente en agua (látices), con la incorporación de aditivos, conduce a películas transparentes.

A pesar de la gran variedad de pinturas transparentes para pisos, maderas o plásticos, la mayoría de los productos decorativos y/o que forman película son opacos (tienen capacidad para ocultar la superficie libre del sustrato de base).

Esto último se logra con la incorporación de pigmentos adecuados, los que además mejoran muchas propiedades de la película seca (ópticas y fisicomecánicas).

Los pigmentos están constituidos por partículas pequeñas de sólidos finamente divididos, seleccionados para impartirle a la película propiedades específicas.

En resumen, el pigmento es un material particulado ópticamente activo o no, que debe ser insoluble en el vehículo y además no reactivo químicamente con los restantes componentes del sistema.

Los pigmentos inorgánicos cumplen en general con este requisito en solventes orgánicos pero pueden contener sustancias solubles en medios acuosos y cierta inestabilidad en medios alejados de la neutralidad (valores de pH ácidos o alcalinos) lo que puede generar sangrado ("bleeding", partes solubles difunden hacia la capa aplicada sobre ella) o eflorescencia ("blooming", difusión y posterior cristalización de la parte soluble del pigmento sobre la superficie).

Los pigmentos orgánicos, en muchos casos, presentan cierta solubilidad en el solvente que puede conducir a las fallas antes mencionadas para pigmentos inorgánicos con algunos componentes solubles en su composición.

Resulta oportuno establecer la diferencia entre pigmentos y colorantes. Estos últimos se disuelven en el vehículo y otorgan color; no tienen propiedades cubritivas.

La composición química, la forma y el tamaño de las partículas, el poder cubritivo, etc., entre otras propiedades, permite clasificarlos de manera diferente.

III.2 CLASIFICACIÓN DE LOS PIGMENTOS

La clasificación de los pigmentos se puede realizar contemplando diversos aspectos. Sólo algunos de ellos se consideran en el presente trabajo.

III.2.1 Función en la película de pintura

Pigmentos funcionales. Otorgan propiedades especiales tales como resistencia a la corrosión metálica (pigmentos inhibidores), a la incrustación biológica (biocidas), a la acción del fuego (ignífugos), etc. Estos pigmentos generalmente tienen elevado índice de refracción (poder cubriente) e imparten color.

Pigmentos extendedores. En general, se utilizan como refuerzo para completar las propiedades de otros pigmentos y disminuir los costos. Estos materiales tienen un índice de refracción sensiblemente inferior al de los pigmentos funcionales (en realidad similar al de las resinas) y en consecuencia no mejoran el poder cubriente; tampoco inciden significativamente sobre el color. Además, modifican el brillo de manera significativa.

En función de lo anteriormente mencionado surge claramente la diferencia entre pintura y barniz. La primera es una dispersión homogénea de uno o varios pigmentos en un ligante, que se utiliza para decorar y/o proteger objetos con una película coloreada. Por su parte, el barniz es un producto no pigmentado (o bien con pigmentos extendedores en su composición), que extendido en forma de película delgada, permite observar el sustrato de base; se comporta ópticamente como un sistema homogéneo.

III.2.2 Naturaleza química

Otra clasificación tradicional de los pigmentos coloreados es en inorgánicos y orgánicos. Sin embargo, los constantes desarrollos tecnológicos tienden, al menos en lo referente a las propiedades, a convertir en algo difuso esta clasificación. Sofisticados tratamientos superficiales, conjuntamente con los permanentes cambios en los métodos de preparación y de procesamiento posterior, hacen que cada pigmento requiera consideraciones específicas.

Sin embargo, realizada la mencionada consideración y para generalizar propiedades, resulta didáctico y simple la clasificación en:

Pigmentos inorgánicos. Estos pigmentos generalmente incluyen productos naturales y sintéticos; todos los pigmentos blancos, muchos coloreados y los extendedores.

Los pigmentos inorgánicos imparten, entre otras propiedades generales, color, alta opacidad, resistencia al calor y a la acción de la intemperie. Tienen un precio relativamente bajo en relación a otros componentes de las pinturas.

Pigmentos orgánicos. Los pigmentos orgánicos más frecuentemente empleados son en la actualidad de origen sintético; conducen, entre otras propiedades generales, a películas fuertemente coloreadas, con reducido poder cubriente, variable resistencia al calor, a la acción de la intemperie y a los agentes químicos. Tienen un costo generalmente elevado en términos comparativos.

Además, los pigmentos en general modifican las características de flujo de la pintura y aumentan la adhesión específica y la cohesión, reducen el brillo e incrementan la permeabilidad de la película seca.

III.3 PROPIEDADES DE LOS PIGMENTOS

Básicamente, las principales propiedades que dependen de la naturaleza química del pigmento son la resistencia al medio, el color y la diferencia de color y el poder cubritivo.

III.3.1 Resistencia a los diferentes medios agresivos

Los grupos funcionales característicos del pigmento son los responsables de conferirle esta propiedad, es decir la resistencia al calor, solventes, álcalis, ácidos, etc.; el fenómeno estérico también debe ser considerado.

III.3.2 Poder cubritivo, opacidad y relación de contraste

Para desarrollar el concepto de **refracción** resulta conveniente establecer que el rayo que accede a la superficie se lo llama incidente y al desviado, refractado. El ángulo de incidencia y el de refracción se los mide con respecto a la normal; el rayo incidente, el refractado y la normal están en un mismo plano.

El índice de refracción de la segunda sustancia con respecto a la primera es el cociente entre el seno del ángulo de incidencia y el seno del ángulo de refracción.

El índice de refracción depende de la longitud de onda irradiada. La luz en general se subdivide en dos componentes separados; presentan en consecuencia dos índices de refracción distintos. Generalmente se emplea el promedio de ambos.

La luz refractada en el material parcialmente es absorbida y la remanente es reflejada antes de alcanzar el sustrato. Esta última emerge por refracción en la interfase material/aire y contiene la información que se percibe como visibilidad del sustrato; esta propiedad se define como **poder cubritivo**.

Por otro lado, la **opacidad** es la propiedad de la película que controla el acceso de la luz a la superficie del sustrato, es decir que se refiere a la capacidad de ocultación del material de base. Se emplean diversos métodos para determinar la opacidad en una película de pintura (escala de contrastes, criptómetro de Pfund, etc.).

En muchos casos como medida de la opacidad de la película se define la **relación de contraste** CR. Ésta expresa la capacidad de ocultar los diferentes rasgos del material de base; se la define cuantitativamente como la relación entre la reflectancia del área más oscura con respecto a la más blanca.

Se selecciona el tono amarillo ($b^*=+100$) porque es el que mejor se corresponde con la sensibilidad del ojo humano. Una CR igual a 1,0 se corresponde con un poder cubritivo completo.

En los casos que la mayor parte de la luz es absorbida por la película antes de alcanzar el sustrato, ésta es oscura y oculta satisfactoriamente la base. En consecuencia, el poder cubritivo se debe fundamentalmente a la elevada absorción de la luz que luego la disipa en forma de calor.

Por otro lado, las películas en que la mayor parte de la luz refractada se refleja en su interior y es re-refractada al medio sin alcanzar el sustrato se comportan como blancas o claras y ocultan también satisfactoriamente la base. En estos casos, el poder cubritivo se produce fundamentalmente por dispersión, es decir por un mecanismo de refracciones y reflexiones múltiples.

Como se mencionara, la absorción y dispersión de la luz producen el efecto de la opacidad. Las películas con reducida absorción y dispersión permiten que en gran medida la luz incida sobre el sustrato y consecuentemente tienen bajo poder cubritivo y opacidad (transparentes).

Una partícula de pigmento transparente de gran tamaño, desde un punto de vista óptico, se comporta como un prisma similar a un vidrio. Los objetos se los observa distorsionados ya que el rayo de luz se refracta; además se desplaza a velocidades diferentes en el aire y en el propio seno de la partícula.

Las partículas de pigmentos grandes dispuestas en una película de pintura, con elevada absorción y/o dispersión de la luz refractada, tienen elevado poder cubritivo y opacidad. Partículas de pigmento de la misma naturaleza química, ubicadas en la misma película y similar PVC pero con un tamaño menor, repite la absorción y la reflexión reiteradamente en una mayor cantidad de veces con el consiguiente incremento del poder cubritivo y opacidad.

La mayor diferencia entre los índices de refracción del pigmento y del material formador de película conduce a películas con más alto poder cubritivo (más significativa es la desviación de los rayos y más elevada es la cantidad de luz dispersada).

La ecuación de Fresnel permite calcular el poder cubritivo relativo F% de un sistema disperso con la siguiente expresión:

$$F\% = 100 (IR_p - IR_m)^2 / (IR_p + IR_m)^2$$

donde IR_p y IR_m son respectivamente los índices de refracción del pigmento y el ligante (en general, en este último caso, oscilan alrededor de 1,50). Así por ejemplo, la ecuación de Fresnel indica una reflectividad de 8,75 % para el dióxido de titanio (variedad rutilo, IR=2,76) y 0,08 % para el carbonato de calcio (IR=1,59).

La **difracción** es un fenómeno menos conocido que también influye sobre la dispersión de la luz y que en consecuencia incide sobre el poder cubritivo. La difracción es la dispersión de la luz en un espectro cuando atraviesa una abertura o un espacio con un ancho del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la luz.

La luz monocromática, cuando toca el borde de un obstáculo opaco, genera bandas claras y oscuras cerca de sus bordes. La difracción es así un caso especial de interferencia.

En consecuencia, una partícula de pigmento como obstáculo puede causar desvío de los rayos de luz que pasan a una distancia igual o menor a la mitad del tamaño de la partícula. Por lo tanto, dos partículas separadas como máximo un diámetro tienen campos de difracción superpuestos que se neutralizan uno con el otro.

Por lo tanto, la distancia entre las partículas es importante para lograr elevada dispersión de la luz. Para la luz blanca con una longitud de onda promedio de 500 nanómetros, el mejor diámetro de la partícula está en el orden de los 0,25 micrómetros o ligeramente inferior.

La concentración de pigmento en volumen (PVC) tiene en consecuencia fuerte influencia sobre la difracción de la luz y el poder cubritivo. En general, se observa un aumento del poder cubritivo hasta valores de 20/25% de PVC y luego decrece debido a la disminución de las distancias entre las partículas; finalmente para PVC superiores al crítico crece nuevamente debido a la presencia de interfases aire/pigmento.

Los pigmentos funcionales confieren elevada opacidad ya que exhiben en general alta absorción, dispersión y difracción de la luz incidente. Los inorgánicos generalmente exhiben mayor poder cubritivo que los orgánicos de similar color debido a los mayores índices de refracción que presentan para cada longitud de onda.

III.3.3 Color y retención del color

Esta característica es el resultado de un efecto fisiológico debido a la interacción de la luz, en el interior de un sistema, con sus componentes (en el caso de un pigmento, éste y el aire intersticial).

El color está determinado por la absorción y reflexión selectiva de las diferentes longitudes de onda que conforman la luz blanca. Un pigmento rojo aparece como rojo porque refleja la longitud de onda de la luz visible correspondiente a ese color y absorbe las restantes longitudes de onda; los negros absorben casi todas las longitudes de onda mientras que los blancos las reflejan casi totalmente.

La diferente capacidad de absorción y reflexión de la luz incidente se debe a la disposición de los electrones en la molécula, su nivel energético y la frecuencia de vibración.

La absorción de la luz refractada excita los electrones de un nivel energético inferior a otro superior; posteriormente, cuando el electrón retorna al correspondiente nivel disipa la energía absorbida en forma de calor.

Se conocen diferentes sistemas desarrollados para facilitar el estudio sobre este tema. Así, por ejemplo, el sistema CIE (Comission Internationale de L'Eclairage) normaliza dos componentes de la experiencia visual para el estudio de la colorimetría: la fuente de iluminación y las condiciones de iluminación y el recorrido de los rayos luminosos.

El sistema define tres iluminaciones tipo designadas como fuentes A, B y C. La fuente A representa una luz artificial; la fuente B corresponde a la luz solar del mediodía y la fuente C interpreta la luz de un día totalmente nublado.

Cada fuente de iluminación tiene una determinada distribución de intensidad relativa de luz; la elección de la fuente de iluminación contempla la condición de exposición de la superficie en estudio.

El ángulo de incidencia se define a 45° y el recorrido de los rayos reflejados como normal a la superficie de color; generalmente se indica como $45^\circ/0^\circ$ (iluminación a 45° , medición a 0°).

El sistema contempla los valores numéricos L^* , a^* y b^* como coordenadas de un espacio de color; se obtiene un diagrama tridimensional.

Las direcciones positiva y negativa de los ejes perpendiculares a^* y b^* describen respectivamente el rango del rojo al verde y del amarillo al azul; este atributo psicológico se lo define como matiz, tinte o tono. Los cuadrantes individuales contienen los colores marrón anaranjado, verde amarillento, azul verdoso y violeta. La saturación interpreta el color en un plano $a^* b^*$.

Finalmente, el eje L^* , perpendicular al plano $a^* b^*$, indica la luminosidad; ésta permite clasificar un color como equivalente a un gris que evoluciona del blanco al negro o viceversa.

Para establecer la diferencia de color, generalmente se define en forma inicial un patrón, luego se clasifican visualmente las muestras y finalmente, para aquéllas aprobadas, se seleccionan los límites superior e inferior para cada coordenada, es decir ΔL^* , Δa^* y Δb^* . Un criterio de tolerancia aceptable consiste en que esos límites superior e inferior pueden determinarse calculando tres veces el desvío estándar.

III.3.4 Densidad

La densidad es un valor absoluto; se la expresa en gramos por centímetro cúbico. La determinación experimental emplea usualmente el picnómetro. El pigmento se debe secar previamente para facilitar la salida del aire ocluido o practicar vacío bajo agitación.

Se determina secuencialmente el peso del picnómetro vacío, luego con el pigmento y finalmente después de la incorporación de agua destilada termostatizada. El volumen total corresponde al propio pigmento y el agua que llena los intersticios. Se calcula la densidad a partir de la masa de pigmento para el volumen que ocupa el mismo.

III.3.5 Tipo de estructura

Los pigmentos pueden ser **cristalinos** (los átomos en la molécula se disponen en forma ordenada) o **amorfos** (la distribución en la estructura es al azar). La mayoría de los pigmentos es de naturaleza cristalina, ya que confieren mejores propiedades ópticas.

Además, la estructura cristalina incide sobre la estabilidad de la dispersión, el poder cubriente, la intensidad de color, la resistencia al medio, el perfil reológico, etc. Algunos pigmentos presentan redes cristalinas diversas; a estos últimos se los define como polimorfos.

Las estructuras cristalinas tienen diferente estabilidad; algunas de ellas no son aptas para su empleo como pigmentos. La tecnología de elaboración de los pigmentos permite el control preciso de la forma del cristal y de su tamaño y distribución de tamaño; así, se producen pigmentos con las mejores características según su empleo.

III.3.6 Forma, tamaño y distribución de tamaño

La **forma** de la partícula de pigmento está determinada por su estructura química, su estructura cristalina y por la forma de sintetizarlo. Las partículas primarias pueden ser esféricas, nodulares, aciculares y laminares.

Las partículas primarias esféricas no son muy frecuentes, excepto algunos zinc metálicos. Por su parte, las nodulares tienen forma aproximadamente esférica, sin extensión significativa en ninguna dirección. En lo referente a las aciculares, éstas presentan forma de aguja y producen por entrecruzamiento un efecto mecánico de refuerzo sobre la película. Finalmente, las laminares, también llamadas escamas o láminas, disminuyen la permeabilidad de la película e incrementan las propiedades mecánicas, la resistencia a la fracción UV de la luz solar, etc.

La mayoría de los pigmentos, como ya se mencionara, tienen una estructura cristalina definida; las partículas primarias están conformadas por un conjunto compacto de pequeños cristales. El **tamaño** de los cristales es muy pequeño, sólo generalmente de algunas decenas de unidades Angström (10^{-8} cm).

Un agregado o aglomerado consiste en una asociación de partículas primarias, vinculadas entre sí por puntos, curvas o planos comunes. Lo antes mencionado implica que los agregados generan estructuras no compactas sino con canales o espacios cerrados ocupados por aire.

Un agregado o aglomerado puede estar estructurado por fuerzas fuertes o débiles. Los obtenidos por precipitación generalmente tienen sales solubles remanentes que vinculan fuertemente entre sí a las partículas primarias y por lo tanto son más difíciles de dispersar.

Por su parte, un flóculo consiste en un conjunto de partículas primarias pero fundamentalmente por asociación de estas últimas en el envase por deficiente estabilización de la dispersión. En este caso, los intersticios están ocupados por vehículo en lugar de aire como en los aglomerados.

La **distribución del tamaño** de partícula puede ser muy variable, es decir muy estrecha o bien con un amplio rango de valores. Esta distribución se presenta en histogramas frecuencia versus diámetro, nivel porcentual de partículas en forma acumulativa en función del diámetro, etc.

La distribución del tamaño de partícula influye particularmente sobre la capacidad opacificante y el poder tintóreo. Otras propiedades están también fuertemente influidas por esta variable; un ejemplo lo constituye el valor de la concentración crítica de pigmento en volumen.

Se debe contemplar que la capacidad de un pigmento para absorber la luz (poder de teñido) aumenta con el área específica (menor tamaño de partícula) hasta que se alcanza un valor en el que la eficiencia decrece hasta comportarse como transparentes.

Además, debe tenerse presente que el tamaño óptimo de los pigmentos coloreados para un adecuado poder cubritivo es mayor que el requerido para el mejor poder tintóreo. El poder cubritivo involucra principalmente los fenómenos de absorción y dispersión de la luz mientras que el poder tintóreo primariamente depende de la absorción.

La relación es compleja y no se disponen de ecuaciones matemáticas para estimar el tamaño más adecuado de partícula para compatibilizar ambas propiedades. Ensayo de laboratorio permiten definir la solución más conveniente para cada sistema en particular.

Dado que el brillo es un fenómeno complejo asociado con la naturaleza física de la superficie y la manera en que ésta afecta la reflexión de la luz incidente, la forma, el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas del pigmento influyen sobre el brillo de la película; se concluye además que la concentración (PVC) y la eficiencia y estabilidad de la dispersión son variables fundamentales.

Sólo las partículas y sus asociaciones que se ubican sobre la superficie libre de la película están involucradas en el brillo. La luz incidente sobre estos puntos se refleja difusamente más que en forma directa. En películas de pintura, frecuentemente se selecciona un ángulo de incidencia de 60° ya que resulta el que más se correlaciona con el ojo humano.

La reflexión ideal (unidireccional de acuerdo al ángulo de incidencia) se genera sobre una superficie espejo que se comporta prácticamente como invisible para el observador. La medida del brillo para estas superficies se recomienda en algunas circunstancias implementarla a 20° ya que la cantidad de luz reflejada aumenta con el incremento del ángulo de incidencia.

Por su parte, la reflexión difusa permite ver la superficie con prácticamente el mismo brillo con cualquier ángulo de observación (la luz se disemina igualmente en todas las direcciones). Para superficies mate, se recomienda en algunos casos seleccionar un ángulo de 85° para considerar una mayor intensidad de luz reflejada.

Otros aspectos del brillo, más allá de la reflectancia especular, son la bruma o niebla de brillo ("haze o gloss fog"); ésta es una forma especial del brillo especular. Se desarrolló para contemplar pequeñas perturbaciones en la superficie pintada, como la generada por aglomerados o flóculos de pigmentos, de las dimensiones de la longitud de onda de la luz.

La bruma de brillo contempla un incremento del ángulo de reflexión de $0,3^\circ$, $2,0^\circ$ y $5,0^\circ$ con respecto al incidente. La bruma de brillo se expresa en por ciento de la relación entre el brillo determinado con el ángulo especular y aquél con el ángulo ligeramente incrementado; se debe indicar este último.

La nitidez de imagen es esencialmente diferente de la bruma de brillo o cambio de brillo especular. Contempla el aspecto del brillo caracterizado por la perfección de la imagen de los objetos producida por reflexión sobre una superficie.

La direccionalidad es el grado en el que el aspecto de una superficie se modifica, en condiciones definidas de iluminación y observación, cuando se rota en un mismo plano. Una superficie exhibe direccionalidad cuando los valores de brillo especular dependen de la orientación en que se realizan las mediciones. El método de aplicación influye significativamente sobre la direccionalidad.

III.4 INTERACCIÓN CON EL MEDIO

III.4.1 Concentración de pigmento en volumen

La relación cuantitativa entre el pigmento y el ligante habitualmente se la expresa como concentración de pigmento en volumen de la película seca y se lo indica como PVC (pigment volume concentration):

$$PVC = V_P / (V_P + V_L)$$

donde V_P corresponde al volumen de pigmento y V_L al volumen de ligante.

Un importante concepto fue desarrollado por van Loo, Asbeck y Laiderman con respecto al valor de la PVC en el que la demanda de ligante por parte del pigmento, en su máximo grado de empaquetamiento, está exactamente satisfecha. Este punto único, fue llamado por los autores citados como CPVC (concentración crítica de pigmento en volumen).

Un valor de PVC superior a la CPVC significa que la cantidad de ligante no es suficiente para completar los espacios vacíos e inversamente un valor de la PVC inferior al de la CPVC indica que el aglutinante está en exceso y las partículas de pigmento no están en contacto entre sí. Los cambios abruptos en las propiedades de las películas están asociados al punto de transición definido como CPVC.

III.4.2 Índice de absorción de aceite

Éste involucra tanto la absorción de aceite por parte de las partículas del pigmento como aquél ubicado en los huecos existentes entre las mismas. La capa de absorción actúa separando las partículas de pigmento, por lo que las mismas tienen un empaquetamiento menos denso que cuando no está presente el aceite.

El índice de absorción de aceite se refiere al peso en gramos de aceite de lino tomado por 100 gramos de pigmento seco para formar una pasta. Se conocen dos métodos: el de la espátula rub-out (ASTM D 281) y el de Gardner-Coleman (ASTM D 1483). Difieren en la forma de realización y en la determinación del punto final.

El índice de acidez del aceite de lino aumenta notablemente la facilidad de dispersión de muchos pigmentos, reduce el tiempo necesario para alcanzar el punto final y promueve un empaquetamiento más denso.

El contenido de humedad del pigmento influye sobre los resultados, particularmente cuando excede el 2%. Los pigmentos hidrofílicos (como ciertos TiO_2) presentan un índice mayor, mientras que el de los hidrofóbicos no se modifica.

En este ensayo, los pigmentos tienden a exhibir en algunos casos dilatación y en otros pseudoplasticidad. Un pigmento dilatante es sencillo de espatular, debido a que ofrece cierta resistencia a fluir; el punto final es fácil de reconocer ya que superado éste se produce un gran cambio en la viscosidad de la pasta con poco agregado de aceite.

Por su parte, un pigmento pseudoplástico es difícil de incorporar, ya que la mezcla pigmento/aceite tiende a deslizarse de la superficie de la espátula; el punto final no se observa con exactitud, ya que no hay grandes cambios de comportamiento del sistema en su entorno.

El índice de absorción de aceite de cada pigmento permite estimar el valor correspondiente a la pigmentación empleada en la formulación, contemplando los respectivos niveles porcentuales de los mismos.

La conversión del valor de OA (Oil Absorption) a CPVC se realiza con la ecuación:

$$CPVC = (100 / \rho) / [(OA / 0,935) + (100 / \rho)]$$

$$CPVC = 1 / (1 + OA \rho / 93,5)$$

donde ρ es la densidad del pigmento.

III.4.3 Concentración de pigmento en volumen y propiedades de la película

Posteriormente, en el entorno de la CPVC estimada a partir del índice de absorción de aceite se formulan pinturas con diferentes valores de PVC.

Finalmente, las propiedades físicas y ópticas que permiten establecer la verdadera CPVC para cada sistema son las siguientes: densidad, adhesión, resistencia a la tracción, porosidad, corrosión, ampollado, resistencia a la abrasión húmeda, ensuciamiento, dispersión de la luz, opacidad, poder de teñido, brillo, etc. Se observa en la CPVC una variación abrupta de las propiedades citadas de la película.

La PVC reducida Λ puede definirse como la relación entre la concentración de pigmento en volumen de la pintura y su valor crítico, tal como se indica en la siguiente ecuación:

$$\Lambda = PVC / CPVC$$

Los valores de Λ se definen considerando el tipo de producto que se desea formular.

III. 5 BIBLIOGRAFÍA

- Ash, M., Ash, I. Handbook of Industrial Surfactants, Vol. I, 3ª ed., Synapse Information Resources Inc., Estados Unidos de América, 2003
- Croll, S. DLVO Theory Applied to TiO₂ pigments and Other Materials in latex paints. Progress in Organic Coatings 44, 131-146, 2002
- Giúdice, C. A., Benítez, J. C. Pigment dispersion degree and its evolution in storage, Pigment and Resin Technology, Inglaterra, 27 (5), 298-303, 1998

- Giudice, C. A., Benitez, J. C. Zinc Borates as Flame Retardant Pigments in Chlorine-containing Paints, *Progress in Organic Coatings*, Suiza, 42, 82-88, 2001
- Giudice, C. A., Benitez, J. C. Coatings for Corrosion Prevention of Seawater Structures, *Corrosion Reviews*, Inglaterra, 14 (1-2), 1-14, 1996
- Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Tonello, M.L. Chromium tannates as inhibitors in anticorrosive coatings: influence of the metal content, *European Coatings Journal*, Alemania, (6), 48-54, 2000
- Giúdice, C. A., Benítez, J. C. Optimising the corrosion protective abilities of micaceous iron oxide containing primers, *Anticorrosion Methods and Materials*, Inglaterra, 47 (4), 226-232, 2000
- Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Tonello, M. L. Assessing the evolution of CPVC value during storage condition, *Paint and Ink International*, Inglaterra, 11 (4), 8-14, 1998
- Giúdice, C. A., Benítez, J. C. Optimising the corrosion protective abilities of micaceous iron oxide containing primers, *Anticorrosion Methods and Materials*, Inglaterra, 47 (4), 226-232, 2000
- Giúdice, C. A., Benítez, J. C. Micaceous iron oxide in corrosion-inhibiting coatings and sealers. 6º Congresso Internacional de Tintas, San Pablo, Brasil, Vol. II, 493-502, 1999. *Pinturas y Acabados Industriales*, España XLII (259), 25-29, 2000
- Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Pereyra, A. M. Influence of extender type on modified lamellar zinc rich primers, *Journal of Coatings Technology Research*, Estados Unidos de América, 4 (1), 291-306, 2004
- Giudice C. et al. Zinc-rich epoxy primers based on lamellar zinc dust, *Surface Coatings International*, Inglaterra, 80 (6), 279, 1997
- Goodwin, J., Hughes, R. Particle Interactions and Dispersion Rheology, Glass, J. Ed., *Technology for Waterborne Coatings*, ACS Symposium Series Nº 663, PMSE, 1997
- Hare, C. Protective Coatings, SSPC (The Society for Protective Coatings), Estados Unidos de América, 2003
- Rouquel, J., Rouquel, F., Sing, K. Absorption by Powders and Porous Solids, Elsevier, Academic Press, Estados Unidos de América, 1999
- Smith, L. Generic Coating Types. An Introduction to Industrial Maintenance Coating Material. Ed. Technology Publishing Company, Estados Unidos de América, 1996
- Vilche, J. et al. Application of EIS and SEM to evaluate the influence of pigment shape and content in ZRP formulations on the corrosion prevention on naval steel, *Corrosion Science*, Inglaterra, 44, 1287, 2002

Nanoparticles in coatings

Tailoring properties to applications.

Steffen Pilotek, Frank Tabellion.

In order to fully realise the potential advantages of nanoparticles in coatings, it is necessary to consider carefully the techniques of dispersion and stabilisation used. Surface modification is essential to retain the particles in a dispersed state, and this must be tailored to the coatings formulation. The chemomechanical processing of nanoparticles in an agitator bead mill is a versatile means of producing tailored nanoparticles in a highly dispersed state.

The market potential of nanoparticles is estimated by market researchers to be enormous [1], and coatings are among the first applications to be discovered by the nanoparticle industry. This is understandable in the light of the many potential advantages nanoparticles offer in coatings applications.

This interest derives from the property profiles of nanoparticles. First, nanoparticles possess the intrinsic properties of the material they are made of. Silica remains silica at small scales, titanium dioxide still has a high refractive index, and zinc oxide still absorbs UV light if its particles are nano-scale. These features can be retained within a coating. Probably the most notable property as the particle size is reduced is the change in light scattering: particles which are small enough may produce transparent coatings.

This situation is not simple, however. Nanoparticles do not induce transparency directly, but rather their light-scattering effects decrease with decreasing particle size. At the same time, light scattering is dependent on the difference in refractive index between particle and surrounding medium. A close match in refractive indices favours the creation of transparent mixtures.

Defining the dimensions of nanoparticles

There are several different approaches to defining the term "nano". Because of the interest that the subject has generated, "nano" has become a new term with which to advertise established products. At the other extreme, "nanotechnology" is used in science to describe effects which arise from the quantum structure of fine particles. A pragmatic approach is to use a size criterion to define the "nano"-regime. Here, the term "nanoparticles" refers to solid particles with a size between 1 and 100 nm.

The "dimensional properties" of nanoparticles that arise from their size are quite striking. As an example, consider the colour of inorganic fluorescent pigments, which changes gradually from red to green as the particle size becomes smaller [2].

Miniaturisation might be regarded as a dimensional feature in itself: if the film thickness of a coating is restricted by the size of fillers, the use of small particles permits the application of thinner coatings, and thus the application of coatings to more finely structured objects or simply the use of less paint material.

Powders of small particle size necessarily possess high specific surface areas. Therefore, the specific surface area itself could also be considered a dimensional property. High surface areas are attractive in various applications. In paints and coatings, "surface" translates into "interface" between particle and medium. A higher proportion of interfaces results in more interaction between matrix and particle and thus a toughening of the material.

Dispersion is the key to effectiveness

The typical property profile of nanoparticles is only observed if the particles are dispersed down to the nanoscale. For example, particles must be very well dispersed to achieve transparency in a nano-scale system, since agglomerated nanoparticles show the same optical properties as particles having the same size as the agglomerate. Processable nano-dispersions of particles are rare on the market, and this may be a major reason why nanoparticles have not yet achieved their predicted market volumes.

There are several methods of producing nanoparticles, through gas phase-, liquid phase- and solid state reactions [3-6]. Because of the general tendency to reduce surface energy, smaller particles tend to agglomerate more easily. The utilisation of nanoparticles in coatings therefore requires a process that provides simultaneous deagglomeration and chemical stabilisation of the particles.

Chemomechanical processing: a versatile dispersion technique

A new technique of nanoparticle processing in agitator bead mills, involving the concurrent use of chemical and mechanical effects and called chemomechanical processing, allows the production of nanodispersions from a wide range of materials and for a wide range of applications. Agitator bead mills offer a number of advantages in the processing of nanoparticles. These mills process suspensions with high energy under controlled conditions in a defined volume. The particles are processed in the liquid phase, which facilitates further processing into paints and reduces the risk of dust generation.

The method itself is well-established, and therefore a great deal of experience is available concerning its principles, operational and processing capabilities. The process is scaleable and thus industrially relevant. For nanoparticle processing, the milling chamber can be understood as a reaction vessel where chemical reactions can be conducted under well-defined mechanical conditions.

Experience has shown that for traditional wet grinding processes a particle size in the region of 100-200 nm seems to constitute a major barrier in comminution. In many cases, increasing the energy input does not lead to finer particles. This may be interpreted in terms of specific surface area (Figure 1). The specific surface area increases rapidly with decreasing particle size in this size range. As the particles interact via their surfaces, inter-particle forces similarly increase, resulting in a strong tendency to build up agglomerates. For larger particles these may be called flocculates, in which the interstices between individual particles are filled with medium. This may not be true for nanoparticles, as their attractive forces may be so strong that real agglomerates are formed.

Three methods of stabilisation

Suspensions of particles in liquids may be stabilised by electrostatic, steric or electrosteric means. Electrostatic stabilisation is easily achieved by adjusting the pH value of the suspension. The principle of steric stabilisation refers to geometric arrangements for holding particles apart, whereas electrosteric stabilisation describes a combination of both methods.

Polymeric or oligomeric compounds are often employed as classical dispersants. These molecules provide several sites to attach to the particle surface, such that the physisorption of each site provides in total enough energy to attach the dispersant molecule to the particle. When polymeric dispersants are used, electrosteric stabilisation can be

induced by polyelectrolytes such as sodium polyacrylates.

Nanoparticles need nanodispersants

The molecular weight of the dispersant is chosen to overcome the attractive forces between the particles. While this also holds true for nanoparticles, the relationship between the molecular size of the dispersant and the size of the particles in question also needs to be considered. In nanoparticle processing, the molecular size of the dispersant needs to be reduced for several reasons.

As an initial geometric consideration, large molecules can hide nanoparticles inside their large volume. At the same time, the solids content in terms of percentage by volume is rather limited. In consequence, if the dispersant constitutes a major part of the functional nanoadditive, the freedom of formulation is reduced. Critically, the many binding sites of a polymeric dispersant may also lead to the formation of a new type of agglomerate when the sites bind not to the same but to adjacent nanoparticles.

In contrast, small molecules provide a sufficient barrier for holding nanoparticles apart. In addition, molecular surface modifiers allow the particles' surface to be specifically tailored, which is indispensable for manufacturing processable nanoparticle dispersions.

The chemistry of nanoparticles may be compared to that of molecular compounds, which is a consequence of one of the scientifically interesting features of the nano dimension, i.e. that the description of nanoscale matter may be approached from the macroscopic or from the molecular direction. Nanoparticles can thus be considered as large chemical compounds and therefore as reaction partners for specific molecular surface modifiers. This concept allows a broad range of reactants to be utilised, enabling the particle surface to be tailored to specific applications.

Compatibility: a key issue

Bifunctional molecules are employed as surface modifiers for nanoparticles. One group is reactive towards the surface of the particles to form a stable link between particle and surface modifier, whereas the other group can be chosen arbitrarily. For the stabilisation of nanoscale suspensions the surface modifier needs to be compatible with the solvent, i.e. the relevant part of the surface modifier needs to be soluble. Where the mechanical properties of coatings are to be improved by nanoparticles, the situation is more complex. Mechanical impact such as scratches leads to propagation of stress inside the coating material. At the interface between separate phases inside the material, the stress increases since it cannot be transferred. If the stress exceeds a material-dependent threshold, the coating fractures. As a result, the simple addition of particles does not necessarily yield mechanically improved materials. By contrast, if a surface modifier chemically connects the coating polymer and particles, stress can be transferred to the particles and thus be dissipated.

The chemical binding of surface modifiers can be observed analytically, for example through the shift of the carboxyl resonance of a carboxylic acid in the FTIR spectrum (Figure 2) [7].

High levels of particle-medium interface are important to improve mechanical properties. Consequently, particles with a high specific surface area, that is to say nanoparticles, are useful even if transparency is not the main goal.

Choice of starting materials affects particle size

The crucial point of chemomechanical processing of nanoparticles is the combination of mechanical and chemical processes. Chemical processing of agglomerated powders in general does not lead to stable

nano-suspensions, nor does grinding alone achieve the required results, as explained above. The comminution of particles may be regarded as a reaction in itself and thus the grinding chamber is a vessel where the reactions of fracturing and surface modification take place.

The processing of zirconia has been investigated quite thoroughly. Of course, one parameter is that the outcome of the process is dependent on the starting materials. Using precipitated nanoscale zirconia (with primary particle size < 10 nm) a suspension could be prepared in which 90% of the particles were smaller than 30 nm (d_{90} , measured in terms of volume distribution). Figure 3 shows a TEM micrograph of the particles before and after chemomechanical processing. This result was achieved using a carboxylic acid and production-scale parameters. However, using zirconia synthesised via a flame pyrolysis process (with a primary particle size of ca. 30 nm), a suspension with d_{90} of ca. 100 nm was obtained. Zirconia might be interesting as a nanoadditive in coatings because of its high hardness as well as its high refractive index.

Silica: a transparently popular additive

Silica particles are of considerable interest in coatings. This is partly because of the price of silica, but also due to the favourable match between the refractive index of silica and that of many organic polymers. If a colloidal suspension is used as the starting material, the comminution part of the process may be omitted. Figure 4 shows a particle size distribution for colloidal silica particles. Nevertheless, to obtain processable nanoparticles, their surface needs to be tailored to be usable as nanoadditive in organic matrices. The effect of surface modification of silica on compatibilisation with paints has been investigated.

As a first step, the transparency of compositions containing 5% silica nanoparticles by weight in a paint formulation was investigated (Table 1). The transparency may be evaluated using the transmission coefficient γ , which combines the effects of both particle size and differences in refractive indices. Small values of γ indicate high transparency, while values of $\gamma > 100$ indicate opaque materials. Using a suitable surface modification, excellent states of dispersion were achievable.

Theoretically, using 100 nm silica particles highly transparent mixtures with $\gamma < 10$ in epoxy resins, and still transparent mixtures with $\gamma > 10$ in polyols are obtainable, but opaque mixtures with $\gamma > 100$ are obtained in butyl acetate. Using 20 nm silica particles, transparent compositions are in theory achievable with either medium. We used epoxy- and alkyl- silanes to produce suitable surface modification of colloidal silica particles. This produced particles in a highly dispersed state in the respective paint components as shown by the low values of γ in Table 1.

In a sample polyurethane paint, the particles were introduced into the hydroxyl component, the hardener was added and coatings were prepared. The results emphasise the importance of surface modification. Whereas both modifications led to transparent coatings using the basic system, the addition of a levelling additive resulted in incompatibility when the particles had an epoxy group surface modification. In contrast, when using a suitable alkyl silane modification, transparent coatings could be obtained even with the levelling agent (Table 2). This shows that the tailoring of surface modification has to take into account the complete paint formulation rather than single components, as nanoparticles are highly sensitive to their environment.

Controlled particle size makes UV protection invisible

Zinc oxide may be taken as an example of a UV-protective agent. Zinc oxide produced by solid state synthesis in particular has a very narrow particle size distribution, especially when compared with that synthesised by other routes. The size of the particles was 25 nm as confirmed by BET, XRD, and TEM analysis (Figure 5). The combination of the small particle size and narrow particle size distribution leads to a sharp band edge profile in the UV-VIS spectrum (Figure 6).

This feature makes it extremely interesting for applications as a UV-protective agent in coatings such as wood coatings. The transparency is high in the visible range yet low at UV wavelengths. The inorganic particles were modified to be compatible with a highly non-polar solvent ("Shellsol 100"). This allow a highly dispersed state to be achieved in this solvent.

Key considerations for success with nanoparticles

In conclusion, modification of the surface of nanoparticles is essential if the application demands particles in a nano-dispersed state. The particles need to be tailored to the application, principally to the paint composition, as nanoparticle systems are quite sensitive to changes in the formulation. The chemistry of nanoparticles is comparable to that of molecular substances and thus established chemical concepts can be applied. Using agglomerated nanoparticles as starting materials, the chemomechanical processing of nanoparticles in an agitator bead mill is a versatile means of producing tailored nanoparticles in a highly dispersed state.

Acknowledgements

The authors wish to thank the INM (Institut für Neue Materialien, Germany) for its valuable contributions.

REFERENCES

- [1] Nanoparticle Industry Review, Business Communications Company Inc, (2004), Nanotechnology: A Realistic Market Evaluation, Business Communications Company Inc (2004) and literature cited therein.
- [2] D. Bertram, H. Weller, Phys. Journal. 1 (2002), Nr 2, pp 47-52.
- [3] L. Mädler, S. E. Pratsinis, Flame Spray Pyrolysis (FSP) for Synthesis of Nanoparticles", World Congress on Particle Technology 4, CD-ROM (2002) paper 144, Sydney, Australia, July 21-25 (2002).
- [4] Particles 2001, ACS Powder conference, Orlando, Florida, USA: S. O'Brien, Oxide nanoparticles: Synthesis strategy and size dependent properties; A. Gutsch, Project House Nanomaterials - A new concept of strategic research; L. Mädler, R. Mueller, S. E. Pratsinis, Synthesis of Nanostructured Particles by Flame Spray Pyrolysis.
- [5] H.K. Schmidt, Kona powder and particle (1996) 14, pp 92-103;
- [6] P.G. McCormick, T. Tsuzuki, J.S. Robinson, J. Ding, Nanopowders Synthesized by Mechanochemical Processing, Advanced Materials, Vol.13 (2001), p 1008.
- [7] H. Schmidt, F. Tabellion, K.-P. Schmitt, P.-W. Oliveira, "Nanoparticle Technologies for Ceramics and Composites", 105th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Nashville, Tennessee, USA (2003).

Results at a glance

- Modification of the surface of nanoparticles is essential if the application requires particles to remain in a nano-dispersed state.
- Nanoparticle systems are very sensitive to changes in formulation and thus the surface modification must be tailored to the application.
- High levels of performance and transparency can be

obtained when using appropriately modified nano-particles.

- The chemistry of nanoparticles can be considered as comparable to that of molecular substances.
- Chemomechanical processing of nanoparticles in an agitator bead mill is a versatile means of producing tailored nanoparticles in a highly dispersed state.

The authors:

-> Dr. Steffen Pilotek obtained his diploma and Ph.D. in chemistry from the University of Bielefeld. He has been project manager for nanotechnology at Bühler AG since 2002.

-> Dr. Frank Tabellion obtained his diploma and Ph.D. in Chemistry from the University of Kaiserslautern (Germany). He has been project manager for nanotechnology at Bühler GmbH since 2004.

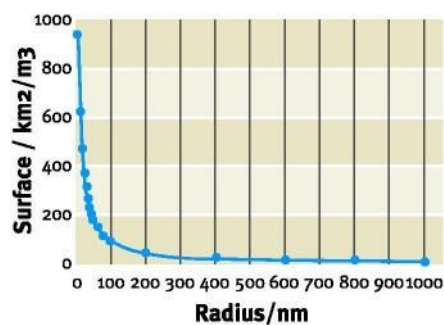


Figure 1: Variation of specific surface area with particle size

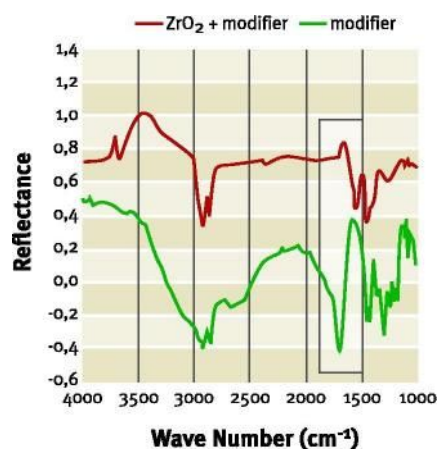
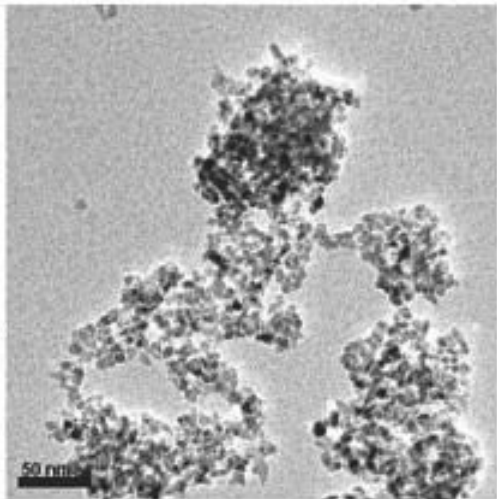


Figure 2: FTIR spectra of surface modifier (green line) and surface modifier when bound to zirconia particles (red line)

**agglomerated ZrO_2
before processing**



**ZrO_2
after processing**

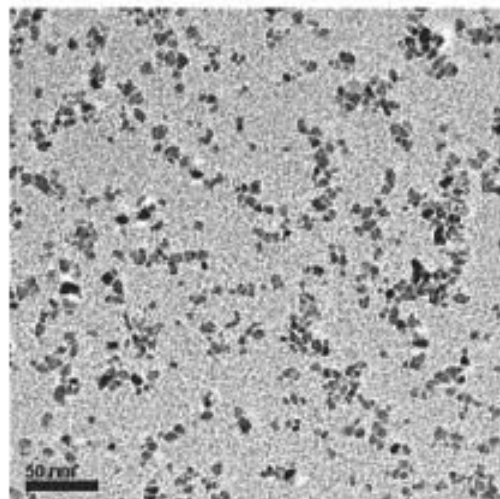


Figure 3: TEM micrograph of zirconia particles before (left) and after (right) chemomechanical processing. Bar length corresponds to 50 nm

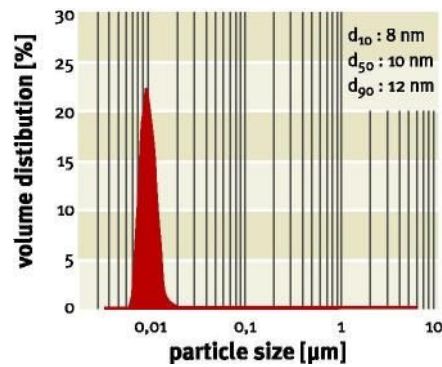


Figure 4: Particle size distribution of colloidal silica, showing 90% of particles with diameter less than 12 nm

Nanoscaled ZnO: TEM

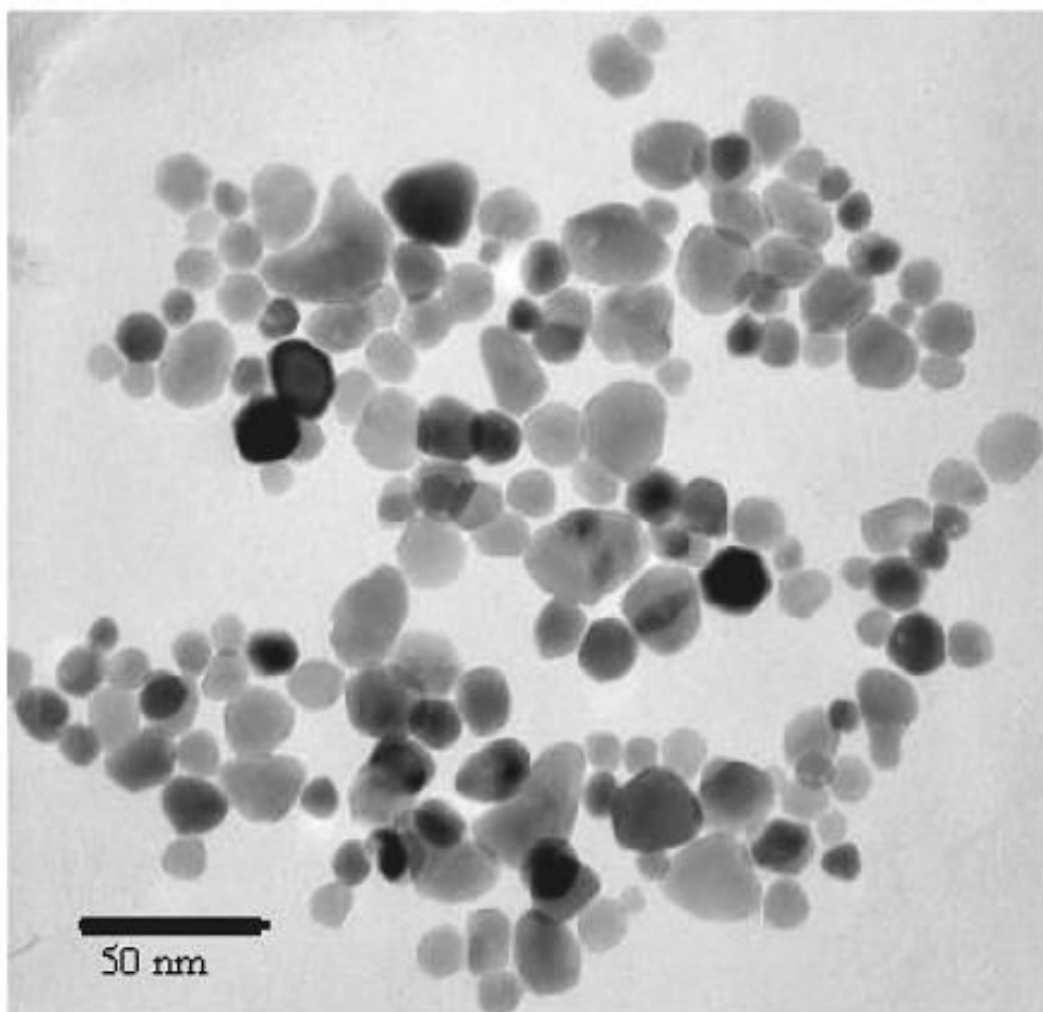


Figure 5: TEM micrograph of nanoscale Zn. Bar length corresponds to 50 nm. By courtesy of APT

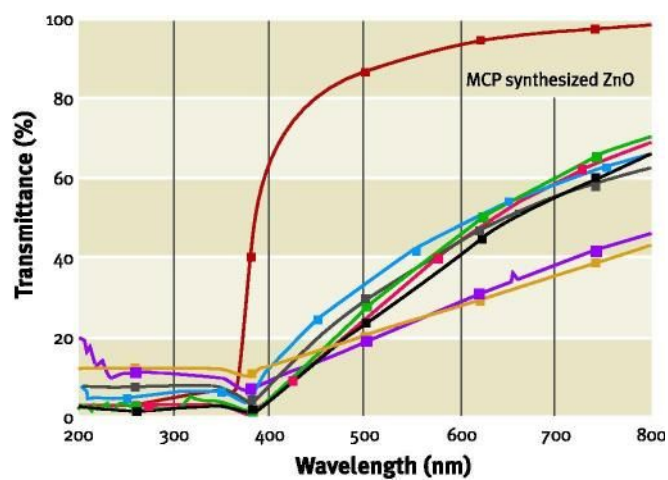


Figure 6: Absorption spectra of nanoscale zinc oxide synthesised by different methods. MCP = mecha-nochemical synthesis (solid state reaction); by courtesy of APT

Table 1: Practical and theoretical values of the transmission coefficient γ for compositions of modified silica in paint components

Transparency (Transmission-coefficient) of SiO ₂ -formulation	D ₉₀ /nm	γ Epoxy resin	γ Polyol resin	γ Butylacetate
n_D^{20} of organic component		~ 1,50	~ 1,48	~ 1,39
Modification A	< 20	0,5	0,8	2,0
Modification B	< 20	0,2	0,6	3,1
Theory	20	0,01	0,1	2,3
Theory	100	1,5	14	290

Table 2: Haze of nanocomposite coatings containing 5% modified silica and comparative values for coatings without silica

Formulation	Without silica	Epoxy silane	Alkyl silane
2-K polyurethane	$\leq 0.3\%$	$\leq 0.3\%$	$\leq 0.3\%$
Above + levelling additive	$\leq 0.3\%$	3.0%	$\leq 0.3\%$