



IKER  
GAZTE  
NAZIOARTEKO  
IKERKETA EUSKARAZ

## VI. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2025eko maiatzaren 28, 29 eta 30a  
Bilbo, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:  
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)



Aitortu-PartekatuBerdin 4.0

### ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Latex funtzionalak partikula  
inorganikoen dispertsatzaile eta  
banatzaile gisa ur-oinarriko  
estaldura formulazioetan**

*Sara Beldarrain, Edurne González  
eta Jose Ramon Leiza*

109-115 or.  
<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.vi.05.13>

#### ANTOLATZAILEA



#### BABESLEAK



EUSKO JAURLARITZA  
GOBIERNO VASCO



#### LAGUNTZAILEAK



Universidad  
del País Vasco



Universidad  
de Navarra



Universidad de Deusto  
Deustuko Unibertsitatea



MONDRAGON  
UNIBERTSITATEA



Universidad Pública de Navarra  
Nafarroako Unibertsitate Publikoa



# Latex funtzionalak partikula inorganikoen dispersatzaile eta banatzaile gisa ur-oinarriko estaldura-formulazioetan

Sara Beldarrain, Edurne González, Jose Ramon Leiza

*POLYMAT, Kimika Aplikatua Saila, Kimika Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea, UPV/EHU, Joxe Mari Korta Zentroa, Tolosa Hiribidea 72, 20018 Donostia/San Sebastián, Espainia*  
[sara.beldarrain@ehu.eus](mailto:sara.beldarrain@ehu.eus)

## Laburpena

Ur-oinarriko estalduretan erabiltzen diren partikula inorganikoek euren artean elkartzeko joera handia dute, euren eraginkortasuna txikitzen delarik. Hori dela eta, industria mailan hauek egonkortzeko eta sakabanatuak mantentzeko estrategia ezberdinak erabiltzen dira. Baina zenbait aplikaziotan kaltegarria izan daiteke egungo dispersatzaileek amaierako filmari ematen dioten ur-sentikortasuna. Horren ondorioz, natura ezberdineko polimero-partikulak erabiliz pigmentu dispersatzaile konbentzionalen desabantailak gainditzea dugu helburu. Horrez gain, partikula inorganikoen banaketa hobetu nahi da funtzionalitate lokalizatua duten partikula konposatuak erabiliz. Gainera, kopolimero adarkatuek pigmentu dispersatzaile zein banatzaile gisa duten efizientzia ere aztertu da.

Hitz gakoak: ur-oinarriko estaldura, polimero-partikula, pigmentu dispersatzaile, pigmentu banatzaile.

## Abstract

*The inorganic particles used in waterborne coatings tend to aggregate, decreasing their efficiency. For that reason, different strategies were developed in the industry. However, the use of conventional pigment dispersants can be deleterious for some applications due to their hydrophilicity. Because of that, our objective is to overcome the drawbacks of conventional pigment stabilizers by using functionalized polymer particles. In addition, to improve the spacing of pigments the use of polymer particles with localized functionalization was proposed. Moreover, the use of comb-like copolymers was assessed as pigment dispersants and spacers.*

*Keywords: waterborne coating, polymer particle, pigment dispersant, pigment spacer.*

## 1. Sarrera eta motibazioa

Estaldurak substratuak babesteko edota apaintzeko erabiltzen diren geruzak dira. 70. hamarkadan, ingurumenarekiko eta energia-kontsumoarekiko kezkak bultzatuta, disolbatzaileetan oinarritutako estalduretatik ur-oinarriko estalduretarako trantsizioari ekin zitzaion (Weiss 1997).

Ur-oinarriko estaldurak oro har lau osagai nagusiz osatzen dira: ura, aglutinatzailea, inorganikoak (pigmentu eta betegarriak) eta gehigarriak (biozida, lodigarri edota pigmentu dispersatzaileak, besteak beste).

Egun erabiltzen diren pigmentu inorganikoen artean titanio dioxidoa ( $\text{TiO}_2$ -a) nagusitzen da, besteak beste, duen errefrakzio-indize altuaren ondorioz. Dituen propietateengatik pigmentu zurien artean gailentzen den arren, prezio altuak eta ekoizteko energia kontsumo eta karbono-aztarna altuek,  $\text{TiO}_2$ -a ordeztzeko interesa piztu dute (Braun, Baidins, and Marganski 1992; Koleske 2012). Dena den, oraindik ez da alternatiba eraginkorrik aurkitu. Hori dela eta,  $\text{TiO}_2$ -aren erabilera murrizteko helburuarekin, pinturetan gehitzen den  $\text{TiO}_2$ -a optimizatzea bilatuko da lan honetan.

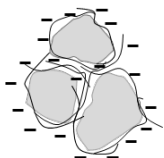
Estalduretan erabiltzen den  $\text{TiO}_2$ -a murrizteko zenbait estrategia erabiltzen badira ere, pigmentu partikulen dispersio eta banaketa eraginkorra lortzean oinarritu da lan hau.

Pigmentu inorganikoen dispersio on bat izateko pigmentu dispersatzaileak erabiltzen dira (ikus 1a irudia). Hauek, uretan disolbagarriak diren pisu molekular baxuko polimero hidrofilikoak dira eta ur-sentikortasun handia ematen diote amaierako filmari, kaltegarria izanik zenbait aplikazio-propietateetan. Ur-sentikortasuna txikitze aldera, polimero-partikula funtzionalen erabilera proposatu da (ikus 1b irudia).

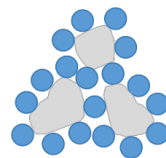
Pigmentu partikulen banaketari dagokionez, aurreko estrategiari jarraiki, polimero-partikula funtzionalak erabili dira, oraingoan, funtzionalitatea partikularen eremu jakin batean lokalizatu delarik elur-panpina itxurako polimero-partikulak erabiliz (ikus 1c irudia).

Hirugarren estrategia batean, pigmentu dispersatzaile komertzialen antzekoagoak diren polimeroen erabilera proposatu da, zeintzuek ur-sentikortasun baxuagoko sistemak lortzea baimentzen duten; horrez gain, dituzten albo-kateei esker aldarapen esteriko bat eskaini dezakete pigmentu partikulak sisteman hobeto sakabanatuak mantenduz (ikus 1d irudia).

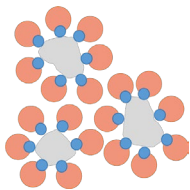
**1. irudia. (a) egun erabiltzen diren dispersatzaile komertzialak, (b) polimero-partikulak dispersatzaile bezala, (c) funtzionalitate lokalizatua duten partikulak banatzaile bezala eta (d) orrazi-itxurako kopolimeroak dispersatzaile eta banatzaile bezala erabiltzen diren kasurako irudikapen grafikoa.**



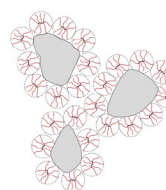
(a) Dispersatzaile komertzialak



(b) Polimero-partikula homogeneoak



(c) Elur-panpina itxurako polimero-partikulak



(d) Orrazi-itxurako kopolimeroak

## 2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Gaur egun komertzialki erabiltzen diren pigmentu dispersatzaileek estaldurei ematen dieten ur-sentikortasuna dela eta, aplikazio mugatua dute babes-estalduretan (korrosioaren aurka, esaterako). Bestalde, dispersatzaile konbentzionalek ez dute pigmentu partikulen arteko banaketa bermatzen. Bi arazo nagusi horiek kontuan hartuz, hiru estrategia ezberdin garatu dira, gutxienez aipatutako arazoetako bat gailentzen lagun dezaketenak.

Estrategiak ebaluatzeko ur-oinarriko pinturak formulatu dira eta erreferentziazko sistema batekin alderatu.

### 3. Ikerketaren muina

Lan honetan bi estrategia landuko dira: polimero-partikula homogeneoen erabilera eta orrazi-itxurako polikarboxilato eter (PCE) kopolimeroen erabilera.

#### 3.1. Materialak

**1. Taula. Erabilitako latexak eta hauen ezaugarriak.**

| Izena       | Monomero-sistema* / surfaktantea | Funtzionaltasuna   | dp (nm) | sc (%) |
|-------------|----------------------------------|--------------------|---------|--------|
| L_zuria_200 | MMA/BA / Calfax®DB-45            | -                  | 198 ± 4 | 49,4   |
| L_zuria_100 | MMA/BA / Calfax®DB-45            | -                  | 107 ± 1 | 51,0   |
| L_AA_200    | MMA/BA/AA / Calfax®DB-45         | Azido karboxilikoa | 181 ± 2 | 49,8   |
| L_AA_100    | MMA/BA/AA / Calfax®DB-45         | Azido karboxilikoa | 109 ± 2 | 51,4   |
| L_Sip_200   | MMA/BA / Sipomer PAM200          | Fosfatoa           | 182 ± 2 | 48,3   |

\*MMA: metil metakrilatoa; BA: n-butil akrilatoa; AA: azido akrilikoa

**2. Taula. Erabilitako PCEak eta hauen egitura-parametroak eta disoluzioan hartzen duten konformazioa.**

| PCE       | Konformazioa*                                                                          |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 1/1-L     | SBW  |
| 0,67/1-XL | SBS  |

\*SBS: bizkarrezur tenkatuko izarra (ingelesetik: *stretched backbone star*); SBW: bizkarrezur tenkatuko harra (ingelesetik: *stretched backbone worm*).

#### 3.2. Emaitzak eta eztabaida

Ur-oinarriko pinturak formulatzeko bi metodo erabili dira ikerketa honetan. Lehen metodoa (M1) erreferentziazko metodoa izan da, non pinturak modu tradizional batean prestatu diren, TiO<sub>2</sub>-a dispartatzeko pigmentu dispartatzaile komertzialak (PDK) erabiliz. Horretarako, ehotze-fasean ur deionizatu, aparraren aurkako gehigarria, lodigarria, PDK eta TiO<sub>2</sub>-a gehitu dira; eta diluzio-fasean neutralizatutako latexa (polimero-partikulak), ehotze-fasea, aparraren aurkako gehigarria eta lodigarria. Bigarren metodoan (M2), latex partikulak erabili dira dispartatzaile gisa. Horrela, latexa ehotze-fasean gehitu da TiO<sub>2</sub>-aren gehikuntza aurretik eta ez da PDKrik erabili. Ehotze-fasean TiO<sub>2</sub>-a xehatu da zizaila handiko nahasgailu bat erabiliz. Formulaturako pintura guztiek % 15,4ko pigmentuaren bolumen-kontzentrazioa (PBK) zuten eta % 41,4eko solido-edukia.

Pinturen ezkutatzeko-ahalmena edo opakutasuna (pinturen hedatze-tasaren (m<sup>2</sup>/L) bidez aztertu da), distira 60°-tan (DU), gainazal-zimurtasuna (Ra, µm), ukipen-angelua (°) eta ur-absortzioa neurtu dira.

#### Polimero-partikula homogeneoak dispartatzaile gisa

Pinturak formulatzean polimero-partikulen funtzionaltasunak duen garrantzia aztertu ahal izan da, izan ere, ezin izan dira pinturak M2 metodoaz formulatu baldin eta polimero-partikulek funtzionaltasunik ez bazuten. Horrez gain, M1 metodoa erabiltzean funtzionalitate gabeko eta tamaina txikiko polimero-partikulak erabiltzean (L\_zuria\_100) pintura ezegonkorra lortu da.

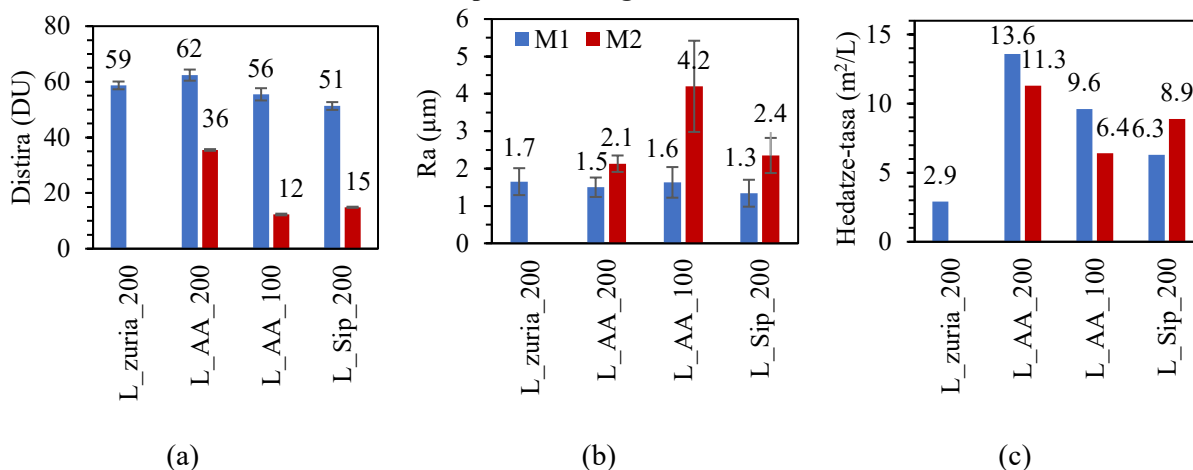
Polimero-partikula homogeneoek TiO<sub>2</sub>-a PDKek bezain ondo dispartatzen duen aztertze propietate optikoak ebaluatu dira. Jakina da PBK eta solido-eduki berdineko pinturretan distira eta hedatze-tasa balio altuak eta gainazal-zimurtasun baxuak TiO<sub>2</sub>-aren dispartzio hobe batekin zuzenki erlazionatzen direla.

2. irudian ikus daitezke M1 eta M2 metodoaz formulatutako pinturentzat lortutako propietate optiko ezberdinak. 2a irudian distira erakusten da. Ondorioa argia da, M1 metodoa erabiliz formulatutako pinturekin distira handiagoko filmak lortzen dira. Hau da, ehotze-fasean PDK gehitu den kasuetan,  $\text{TiO}_2$ -aren desagregazio hobe eman da. M2 metodoa erabili den kasuan, polimero-partikulen tamaina handiak eta azido karboxiliko funtzionaltasunak erakutsi dute emaitzarik onena.

Gainazal-zimurtasunari dagokionez (ikus 2b irudia), M1 metodoaz formulatutako pinturen filmek gainazal leunago bat azaldu dute, M2 metodoaz formulatutakoekin alderatuta. Aipagarria da  $\text{TiO}_2$ -a dispersatzeko tamaina txikiko polimero-partikulak erabiltzean (M2\_AA\_100) lortutako filmaren gainazal-zimurtasun altua.

Distirak zein gainazal-zimurtasunak filmaren gainazalaren inguruko informazioa ematen diguten bitartean, opakutasun edota hedatze-tasaren emaitzetatik film osoaren izaeraren inguruko informazioa jaso dezakegu. Opakutasun emaitzek erakusten dutenagatik, polimero-partikula funtzionalak izatea lagungarria da filmaren hedatze-tasa handitze aldera, baita aglutinatzaile gisa soilik erabiltzen den kasuetarako ere. Talde funtzionalak dituzten polimero-partikulen artean L\_AA\_200 latexak du hedatze-tasa altuena, bereziki M1 metodoa erabiltzean. Aipagarria da, fosfato taldeak dituzten polimero-partikulak erabiltzean M2 metodoak hedatze-tasa altuagoa erakusten duela. Hori dela eta,  $\text{TiO}_2$ -aren dispersio eta banaketa hobe ondoriozta daiteke PDKren ordezkari fosfato taldeak dituzten polimero-partikulak erabiltzean.

**2. irudia. Formulaturako pintura-filmen (a) distira, (b) gainazal-zimurtasuna eta (c) hedatze-tasa. Urdinez M1 metodoaz formulatutako pinturak eta gorritz M2 metodoaz formulatutakoak.**



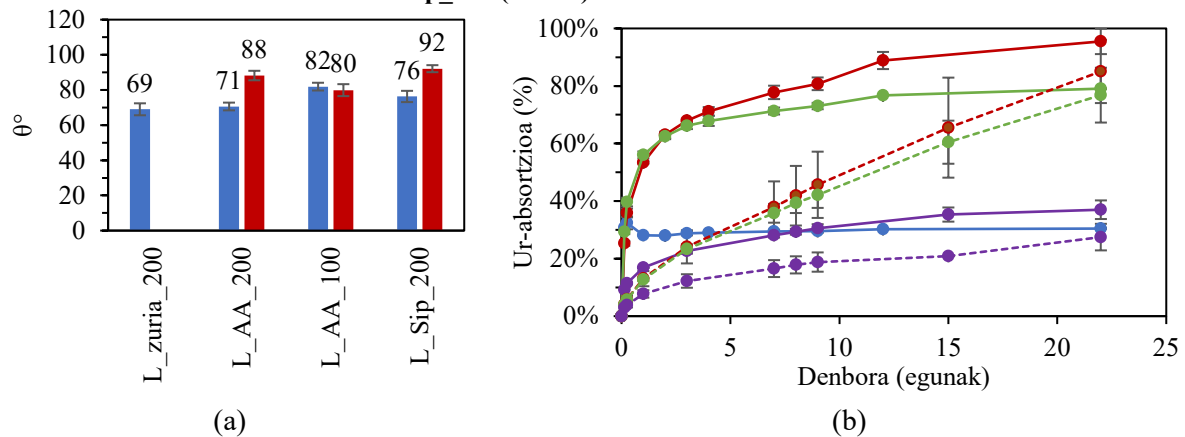
Filmek urarekiko duten afinitatea aztertzeke erabiltzen den analisietako bat kontaktu-angelua da. Zeinetan ur tanta bat gehitzen den filmaren gainazalean eta tantak hartzen duen forma aztertzen den, tantaren eta gainazalaren artean osatzen den angelua neurtuz. Angelua  $90^\circ$  azpikoa bada filma hidrofilikoa dela kontsideratzen da, urarekiko sentikorra, alegia;  $90^\circ$  gaindikoa bada, ordea, hidrofoboa.

3a irudian formulaturako pintura-filmen kontaktu-angeluak erakusten dira. Oro har, M2 metodoa erabiltzean, hots, ez derenean PDKrik erabili, kontaktu-angelu handiagoak lortu dira. Azpimarragarria da dispersatzaile bezala fosfato taldeak dituzten polimero-partikulak erabiltzean gainazal hidrofobiko bat lortzen dela ( $>90^\circ$ ).

Filmak urperatuta mantentzean xurgatzen duten ur kantitatea aztertzeak ere filmak urarekiko duen afinitatearen inguruko informazioa ematen digu. M1 metodoaz formulaturako pinturak aztertzean, argia da aglutinatzaile partikuletan azido karboxilikoak gehitzean ematen den handitzea ur-absortzioan. Ur-absortzioa nabarmen gutxitzen da inkorporaturako taldeak fosfatoak direnean. M2

metodoaz formulatutako pinturak aztertzean ur-absortzio abiadura nabarmen murrizten dela ikus daiteke.

**3. irudia. Formulaturako pintura-filmen (a) kontaktu-angelua eta (b) ur-absortzioa, M1 (lerro jarraiak) eta M2 (lerro etenak) metodoak erabiliz eta zuria\_200 (urdina), AA\_200 (gorria), AA\_100 (berdea) eta Sip\_200 (morea) latexak erabiliz.**



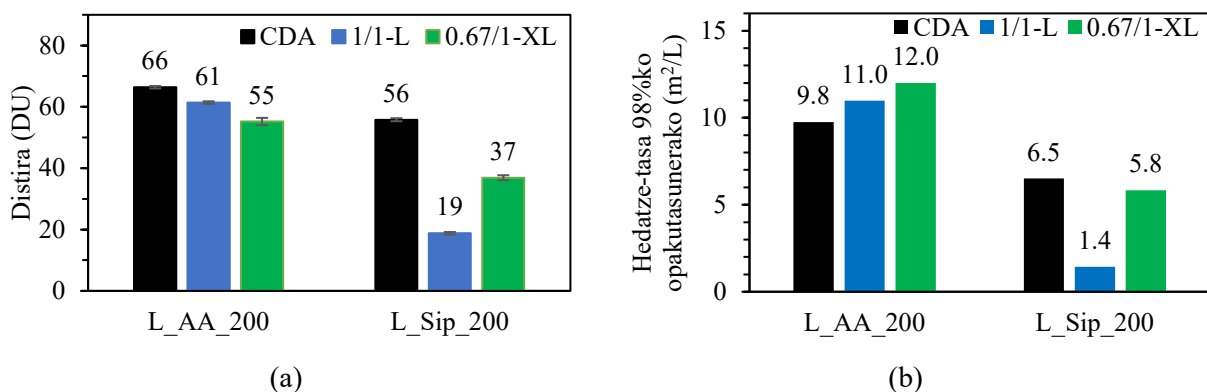
**Orrazi-itxurako kopolimeroak (PCEak) dispertsatzaile eta banatzaile gisa**

Atal honetan formulaturako pintura guztiak M1 metodoa jarraituz egin dira, PDK beharrean PCEak gehituz sisteman. 2. taulan azaldu bezala, erabilitako bi PCEek konformazio ezberdina dute uretan. Aglutinatzaile gisa bi latex ezberdin erabili dira: azido karboxiliko taldeak dituen latex bat (L\_AA\_200) eta fosfato taldeak dituen latex bat (L\_Sip\_200).

4a irudian lortutako filmen distira ikus daiteke. Azido karboxilikoak dituen aglutinatzailea erabiltzean distira balio altuak lortzen dira, balioak zertxobait txikitzen badira ere PCEak erabiltzean. Fosfato taldeak dituen aglutinatzailea erabiltzean, ordea, distira nabarmen okertzen da PCEen gehikuntzarekin batera.

4b irudian pinturen hedatze-tasa aurki daiteke. Argia da erabilitako bi aglutinatzaileen artean dagoen ezberdintasuna, izan ere, talde karboxilikoak dituen latexa erabiltzean lortutako filmen opakutasuna nabarmen altuagoa da. Aipagarria da PCEak erabiltzean ematen den opakutasunaren hobetzea hasiera batean lortutako distira balioak baxuagoak izan arren. Portaera hau PCEen albo-kateek eskain dezaketen eragozpen esterikoak bultzatuta TiO<sub>2</sub>-aren banaketa hobeago bati egotzi dakioko.

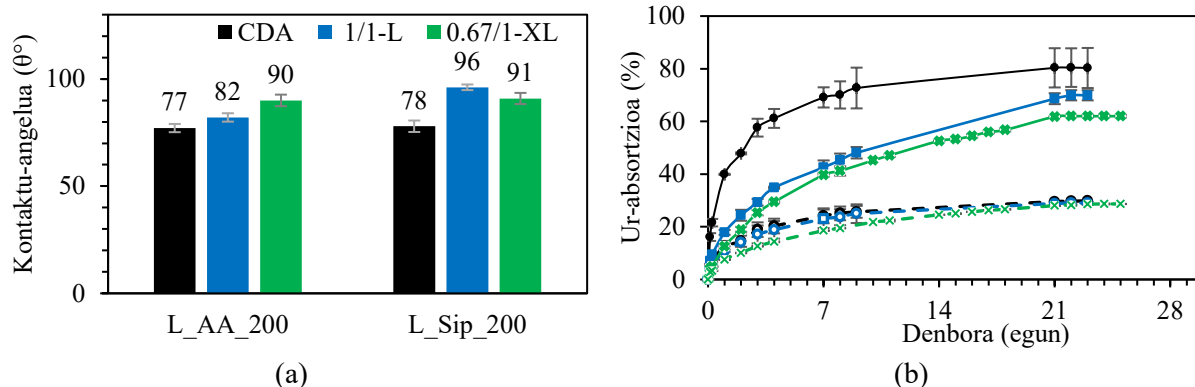
**4. irudia. PDK eta PCE ezberdinak dispertsatzaile gisa erabilitako pinturen (a) distira eta (b) hedatze-tasa.**



5a irudian filmen kontaktu-angelua erakusten da. Aipagarria da nola PDK PCEz ordezkatzeari bakarrik, aglutinatzailea edozein izanik, ematen den kontaktu-angeluaren handitzea, kasu gehienetan 90°-ko angeluak gaindituz. Beraz, lortutako filmak hidrofoboak direla ondoriozta daiteke.

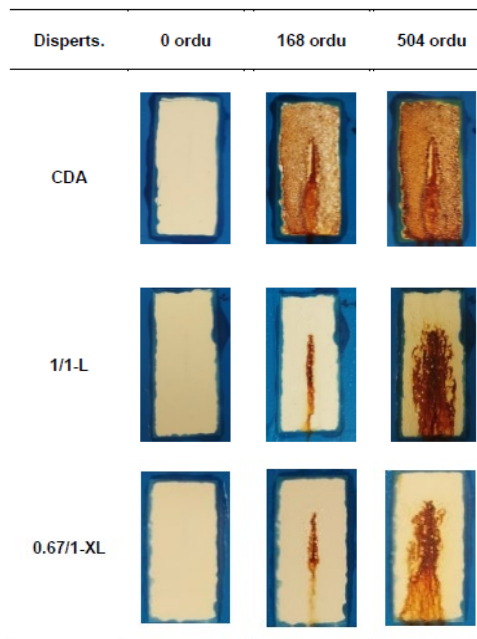
5b irudiak ur-absortzio kurbak erakusten ditu. Azido karboxiliko taldeak dituen aglutinatzailea PCEekin batera erabiltzean nabarmen murrizten da filmak xurgatzen duen ur kopurua. Eragin hau ez da horren nabarmena fosfato taldeak dituen aglutinatzailea erabili den kasuetarako. Hala ere, ur-absortzioa azido karboxiliko taldeak dituen sistemarena baino baxuagoa da.

**5. irudia. 4. irudia. PDK eta PCE ezberdinak dispartsatzaile gisa erabilitako pinturen (a) kontaktu-angelua eta (b) ur-absortzioa, aglutinatzaile gisa L\_AA\_200 (lerro jarraia) eta L\_Sip\_200 (lerro etenak) erabili den kasurako.**



PCEak fosfato taldeak dituen aglutinatzaile batekin konbinatzean lortutako pintura-filmen ur-sentikortasun baxua ikusita, pintura hauen portaera aztertzea nahi izan da korrosioaren aurkako estaldura gisa. Horretarako, altzairu xaflak pintura hauekin margotu dira 100 µm-ko lodiera lehorrean. Behin lehortuta, marratu egin dira korrosioa hasten den gunea zehazteko. 500 orduz gatz-lurruneko ganbera batean mantendu dira laginak 37 °C eta % 99ko hezetasun erlatiboan. 6. irudian ikus daitezke laginek duten itxura analisi denbora ezberdinen ondoren. Emaiza argia da, PDKk PCEez ordezte hutsagatik bakarrik korrosioaren aurkako babesean hobekuntza nabarmena ematen da.

**6. irudia. Formulaturako pinturak azaldu duen korrosioaren aurkako babesa.**



#### 4. Ondorioak

Ur-oinarriko pinturak aspalditik erabiltzen badira ere, hauen hobekuntzarako tarte handia dago oraindik, izan ere, zenbait aplikaziotarako azaltzen duten ur-sentikortasun altua muga nabarmena baita.

Lan honetan bi estrategia ezberdin eztabaidatu dira, non amaierako filmaren hidrofilizitatean eragin nabarmena duten pigmentu dispertsatzaile komertzialak (PDKk) polimero-partikulez edota orrazi-itxurako kopolimeroez (PCEz) ordezkatu diren. Ordezkatzearen ondoren lortutako pintura-filmen propietate optikoak zein ur-sentikortasuna aztertu dira.

Ikusi da posible dela PDKk ordezteko polimero-partikulez (M2 metodoa), baldin eta polimero-partikulak funtzionaltasunik badute. Lortutako filmen propietate optikoak, baina, nabarmen okertu dira, filmaren hidrofobizitatea hobetu bada ere.

PCEen erabilerak hobekuntza nabarmena erakutsi du talde karboxilikoak dituen aglutinatzailea erabiltzean. Izan ere, ez dira propietate optikoak bakarrik hobetu, filmak urarekiko duen sentikortasuna ere nabarmen hobetu baita. Hobekuntza nabarmenena korrosioaren aurkako analisietan antzeman da. Hori dela eta, formulatutako pinturak fosfatoz funtzionalizatutako aglutinatzaile batekin eta PCEekin egitean, babes estaldura gisa potentzial handiko pintura bat dugula esan daiteke.

#### 5. Erreferentziak

- Braun, Juergen H., Andrejs Baidins, and Robert E. Marganski. 1992. "TiO<sub>2</sub> Pigment Technology: A Review." *Progress in Organic Coatings* 20(2): 105–38.
- Koleske, Joseph V. 2012. Gardner-Sward Handbook *Paint and Coating Testing Manual*. ed. ASTM.
- Weiss, Keith D. 1997. "Paint and Coatings: A Mature Industry in Transition." *Progress in Polymer Science (Oxford)* 22(2): 203–45.

#### 6. Eskerrak eta oharra

Eskerrak Euskal Herriko Unibertsitateari "UPV/EHU Ikertzaileak prestatzeko programa (PIF20/61)"-ri eta "Polymerization in Dispersed Media" patzueruari laguntza ekonomikoagatik.

Lan honetan aurkeztutako emaitzak Sara Beldarrain autorearen "*Functionalized latexes as dispersants and spacers for inorganic particles in waterborne coating formulations / Latex funtzionalak partikula inorganikoen dispertsatzaile eta banatzaile gisa ur-oinarriko estaldura-formulazioetan*. UPV/EHU, 2025" doktorego tesitik ateratakoak dira.