

## DESINK

**Desarrollo de tintas funcionales basadas en micro y nanocargas para aplicación como recubrimientos en distintos sectores industriales memoria de actuación**

### PROYECTO EN COLABORACIÓN:



### NÚMERO DE EXPEDIENTE:

IMDEEA/2017/111

### PROGRAMA:

PRODEIT – Programa de proyectos en colaboración

### ACTUACIÓN:

Plan de ayuda a Institutos Tecnológicos

### DURACIÓN:

Enero 2016 – Diciembre 2017

**Resultados anualidad 2017**



GENERALITAT  
VALENCIANA

TOTS  
A UNA  
VEU

IVACE  
INSTITUTO VALENCIANO DE  
COMPTETITIVITAT EMPRESARIAL



UNIÓN EUROPEA  
Fondo Europeo de  
Desarrollo Regional

*Una manera de hacer Europa*

## 1. Título del proyecto.

DESINK. DESARROLLO DE TINTAS FUNCIONALES BASADAS EN MICRO Y NANOCARGAS PARA APLICACIÓN COMO RECUBRIMIENTOS EN DISTINTOS SECTORES INDUSTRIALES

## 2. Objetivo.

El objetivo general del proyecto es el desarrollo de nuevos recubrimientos transparentes para protección de superficies que sean imprimibles por inkjet y/o aplicables por pulverización, en el caso de superficies cerámicas y suelos derivados de la madera, y flexo, en el caso de materiales plásticos, con prestaciones técnicas mejoradas para la protección al desgaste de superficies y mejora de la barrera de los envases. Para ello se desarrollarán recubrimientos a base de cargas minerales micro y nanométricas y de grafeno convenientemente funcionalizado.

### Justificación de la necesidad

En las zonas con alto tránsito peatonal, zonas comerciales o públicas, se requieren materiales con elevadas prestaciones técnicas, especialmente de resistencia frente al desgaste. Actualmente existen suelos, tanto de cerámica como de materiales de madera que alcanzan resistencias elevadas, pero sus procesos de fabricación tienen asociados una serie de inconvenientes (material, poca flexibilidad, coste, COVs, etc), diferentes para cada uno de los dos sustratos, que con la impresión inkjet se superan en parte, de ahí el interés por esta tecnología, aunque no se han conseguido resistencias elevadas para zonas de tránsito elevado.

Por otro lado, los materiales más empleados en el envasado alimentario son los materiales plásticos, dado su bajo coste y peso, pero presentan el inconveniente de su relativa elevada permeabilidad a gases, lo cual disminuye la vida útil de los alimentos que contienen. Para aumentar esta barrera, actualmente se utilizan sistemas multicapa de varios materiales, que tienen altos costes de producción y de materiales y añaden dificultad para su reciclaje.

### Grado de innovación y nivel tecnológico

Con el objetivo de solucionar los problemas existentes en estas tres áreas claves del tejido productivo de la Comunidad Valenciana, en este proyecto se pretende desarrollar recubrimientos funcionales que permitirán reducir el desgaste en baldosas cerámicas y suelos derivados de madera con diseños por impresión inkjet y mejorar la barrera a gases de los materiales plásticos de envase.

Concretamente se pretenden desarrollar, recubrimientos que contengan cargas de tamaño apropiado para cada aplicación, que mejoren las propiedades consideradas en este proyecto para cada material. Para conseguir las propiedades requeridas se utilizarán cargas inorgánicas de distinto tamaño de partícula, así como grafeno (desarrollado durante el proyecto), con un tamaño de partícula y funcionalización adecuadas para su aplicación mediante los sistemas de impresión existentes en el mercado para aplicaciones inkjet y flexo.

En el caso de superficies cerámicas y suelos derivados de madera, se desarrollarán recubrimientos para aplicación mediante tecnología inkjet, reduciendo las pérdidas de producto y las emisiones de COVs asociados a la aplicación por pulverización (solo en

productos en base disolvente), pero mejorando la resistencia al desgaste de los procesos actuales con diseños por impresión inkjet, que por requisitos de mercado ha de ser elevada. En el caso de suelos derivados de la madera, se trabajará además en el desarrollo de recubrimientos orgánicos en base agua, evitando así la emisión de COVs, que contengan el mismo tipo de cargas que en los recubrimientos inkjet anteriores, para aumentar la resistencia al desgaste, pero que se puedan aplicar por pulverización, para aumentar la versatilidad de las líneas de fabricación con tecnología inkjet ya desarrolladas en el sector aunque para aplicaciones verticales decorativas con bajas resistencias mecánicas.

En el caso de los recubrimientos barrera, estos serán aplicados por flexografía y el reto radicaré en desarrollar la formulación matriz polimérica – nanoarcilla – grafeno más adecuada para poder ser aplicada por este sistema de impresión de forma que se puedan sustituir los actuales sistemas multicapa, asegurando una buena dispersión de los nanorefuerzos en las matrices poliméricas para que su efecto barrera sea más efectivo.

Se incluye esquema de colaboración entre las tres entidades, en las correspondientes tareas se detalla el trabajo realizado conjuntamente.



### 3. Resultados obtenidos.

La Tabla 1 muestra los resultados esperados según el plan de actividades presentado y los resultados finalmente alcanzados durante 2017. Es de mencionar que los resultados se han alcanzado sin desviaciones significativas

Tabla 1. Resultados alcanzados en la segunda anualidad del proyecto

RESULTADOS ESPERADOS 2017	RESULTADOS ALCANZADOS 2017
Desarrollo de matrices de naturaleza inorgánica adecuadas para recubrimientos cerámicos, así como matrices de naturaleza orgánica óptimas para recubrimientos de suelos derivados de la madera y para aplicación sobre films poliméricos	Se han obtenido matrices óptimas para su uso en los recubrimientos cerámicos, para madera y sobre films poliméricos
Obtención de cargas minerales micro y/o nanométricas de características apropiadas (dureza y tamaño de partícula) para su uso como material de refuerzo en recubrimientos antidesgaste	Se han seleccionado las cargas con las características apropiadas para sus distintos usos en el presente proyecto, así como el intervalo óptimo de utilización en el recubrimiento. Entre las cargas, se encuentran las arcillas tipo montmorillonita y grafeno, convenientemente funcionalizados.
Obtención de nanoarcillas convenientemente funcionalizadas para aplicar como nanorefuerzos en matrices poliméricos para aumentar las propiedades barrera de envases.	Funcionalización de la superficie polar del silicato con agentes de acoplamiento tipo silano y caracterización de la funcionalización mediante espectroscopía de infrarrojo, análisis termogravimétrico y difracción de rayos X
La obtención de grafeno con las características adecuadas (tamaño de partícula, grado de exfoliación, energía superficial)	Se ha obtenido grafeno mediante la exfoliación mecánica del grafito vía seca y vía húmedo y convenientemente funcionalizado para dotarlo de las propiedades óptimas para su uso como aditivo en los distintos recubrimientos. Además, se ha llevado a cabo la caracterización del grafeno obtenidos
Obtención y caracterización de recubrimientos para productos cerámicos, derivados de la madera y envases plásticos	Se han obtenido recubrimientos finales protectores para cada tipo de producto y se ha llevado a cabo la caracterización de los mismos.



#### 4. Actividades desarrolladas.

El proyecto se ha organizado en 9 paquetes de trabajo, de los cuales 6 son paquetes de trabajo técnicos necesarios para la consecución de los objetivos planteados, estando los 3 restantes relacionados con actividades de difusión, coordinación y transferencia de resultados.

De los 9 paquetes de trabajo, dos finalizaron en la anualidad anterior (paquetes de trabajo 1 y 2), el resto se han finalizado durante esta anualidad.

A continuación, se comentan las actividades realizadas durante esta anualidad.

#### **PT 3. Desarrollo de las matrices de los recubrimientos finales protectores.**

**Responsable:** ITC-AICE

**Participantes:** ITC-AICE, AIDIMME, ITENE

Los objetivos del paquete de trabajo son los siguientes:

- Obtener matrices de naturaleza inorgánica susceptibles de ser utilizadas en aplicaciones inkjet en superficies cerámicas
- Obtener matrices de naturaleza orgánica susceptibles de ser utilizadas para el desarrollo de recubrimientos protectores de diseños inkjet en superficies derivadas de madera y para los recubrimientos protectores al traspaso de gases en envases.

Este paquete de trabajo se inició en la anualidad anterior y se ha finalizado en esta (Julio 2017). Se han emitido tres entregables:

- E3.1 Desarrollo de matrices para su aplicación como recubrimiento de elevada resistencia al desgaste en aplicaciones de baldosas cerámicas. Se ha realizado difusión pública de este entregable (7/2017).
- E3.2 Desarrollo de matrices para su aplicación como recubrimiento de elevada resistencia al desgaste en aplicaciones de suelos derivados de madera (7/2017)
- E3.3 Desarrollo de matrices para su aplicación como recubrimiento barrera de altas prestaciones en aplicaciones de envase (7/2017)

#### T3.1 Desarrollo de las matrices cerámicas

**Participantes:** ITC-AICE

Se ha trabajado en las dos líneas de estudio que se iniciaron en la anualidad anterior: mejora del empaquetamiento de la capa cruda e influencia del tipo de matriz en la resistencia al desgaste por tránsito peatonal del recubrimiento.

#### Optimización del empaquetamiento de la capa cruda

Los ensayos realizados en la anualidad anterior para la molturación de una frita hasta conseguir un tamaño de partícula inferior a 3µm en la anualidad anterior dieron lugar a distribuciones de tamaño de partícula muy estrechas que tras la aplicación y cocción producían



problemas de agrietamiento. Las pruebas realizadas con diferentes aditivos no consiguieron eliminar completamente las grietas formadas en la capa de esmalte.

En esta anualidad se ha trabajado con dos fritas cerámicas de diferente composición y, por tanto, con diferente comportamiento en la cocción (viscosidad y tensión superficial en fundido y contracción en cocción) a la utilizada hasta el momento para esta línea de estudio con el objeto de que las grietas formadas durante el secado, debidas a un mal empaquetamiento, quedaran cubiertas durante la cocción de la baldosa cerámica. Dicha caracterización ha permitido conocer, no sólo el diferente comportamiento en la cocción de las fritas, sino también la influencia que la reducción del tamaño de partícula desde 40-45 $\mu\text{m}$  (tamaño de partícula habitual en las aplicaciones convencionales) hasta 3 $\mu\text{m}$  tiene en el comportamiento en cocción de una frita determinada.

Con ninguna de las fritas estudiadas se consiguió que las grietas presentes en la capa cruda de esmalte quedaran cubiertas durante la cocción (Figura 1).

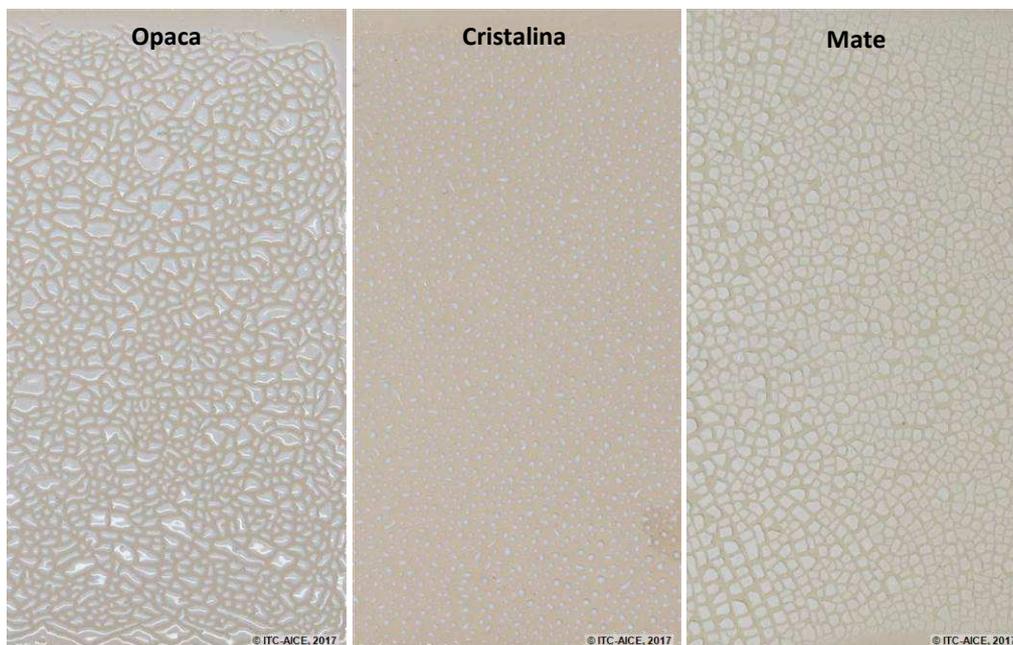


Figura 1. Aspecto de los vidriados obtenidos a partir de las diferentes fritas molturadas hasta 3 $\mu\text{m}$

A partir de la caracterización realizada a las fritas se concluyó que la disminución del tamaño de partícula de las mismas aumenta su fundencia (disminución de la temperatura a la que el material empieza a sinterizar), y favorece las cristalizaciones durante la cocción (Figura 2), obteniéndose, además, cristales de menor tamaño (Figura 3)

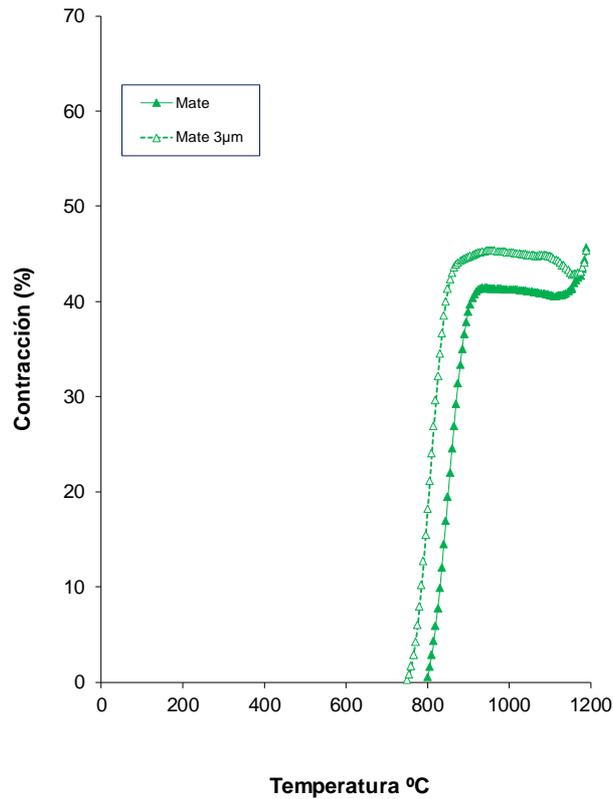


Figura 2. Influencia del tamaño de partícula de una frita mate en su comportamiento en cocción.

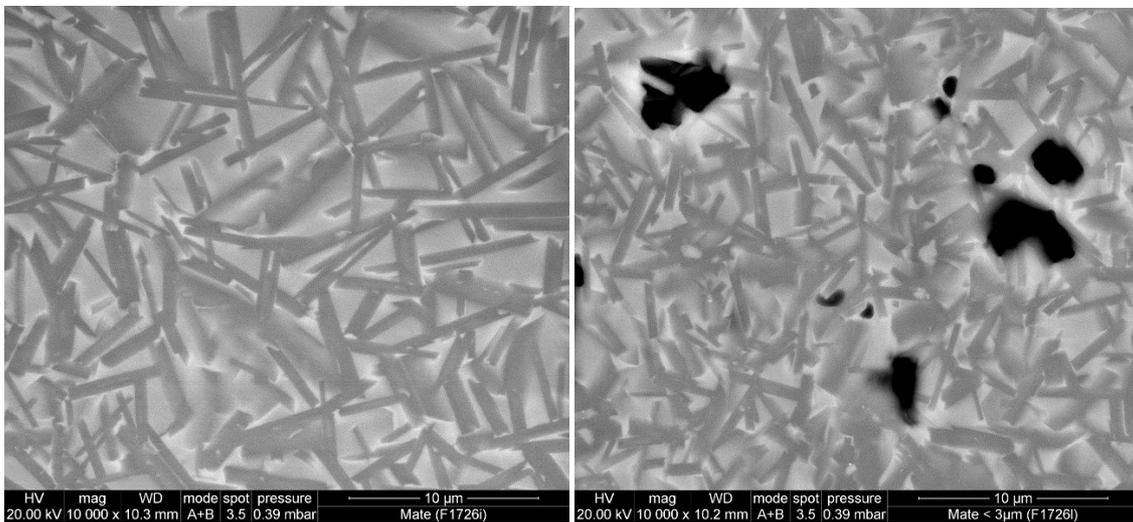


Figura 3. Microestructura de un vidrioado obtenido con una frita mate. Tamaño de partícula 40 µm (izquierda). Tamaño de partícula <3µm (derecha)

### Influencia del tipo de matriz

En la anualidad anterior se trabajó con distintos tipos de frita que dan lugar a vidrioados brillantes con y sin cristales en su seno, y vidrioados mates, ensayándose distintas cantidades de fases cristalinas en su seno mediante el mezclado de fritas de diferente naturaleza,



comprobándose que los mejores resultados se consiguen con vidriados mates obtenidos por desvitrificación, existiendo una cantidad óptima de cristales.

En esta anualidad se ha realizado una caracterización microestructural (microscopía electrónica de barrido), así como la determinación de la resistencia al rayado de los vidriados obtenidos, con la finalidad de relacionar sus propiedades con la con microestructura (cantidad de fases cristalinas presentes).

La determinación de la resistencia al rayado (Figura 4) de las muestras permitió apreciar diferencias entre vidriados que proporcionan los mismos resultados tras la realización del ensayo de resistencia al desgaste, a pesar de existir diferencias en el desgaste producido (cambio de rugosidad superficial). Dichos resultados dependen de la cantidad de fases cristalinas presentes en la microestructura del vidriado (Figura 5 y Figura 6).

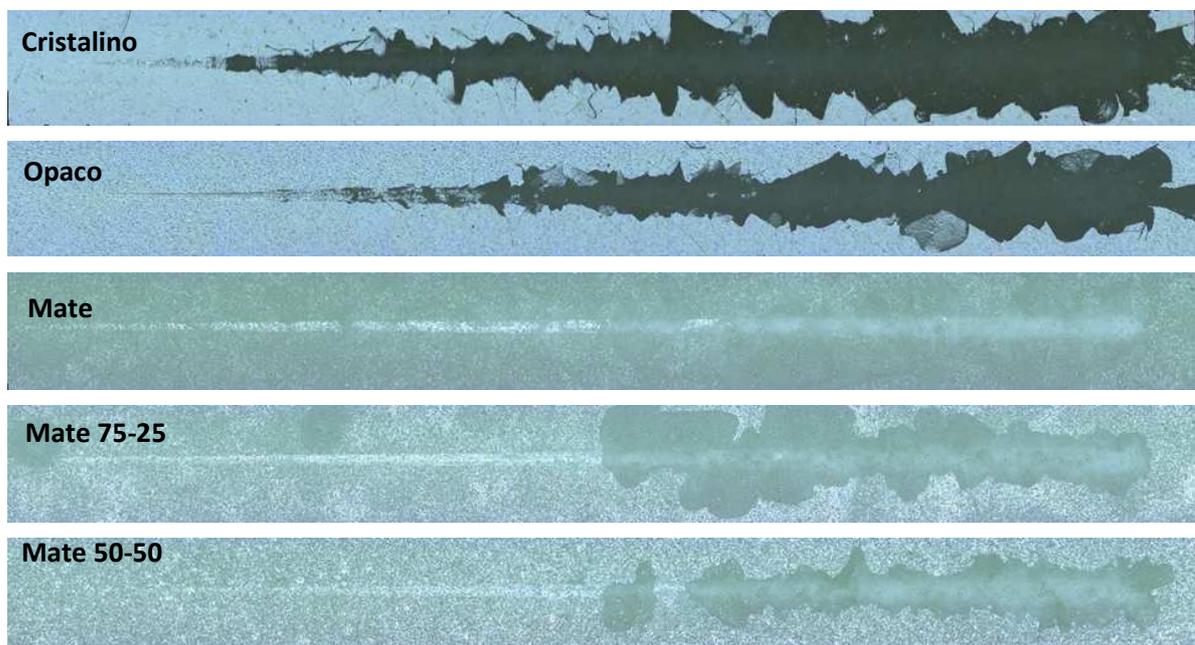


Figura 4. Aspecto de las rayas obtenidas en los diferentes vidriados ensayados.

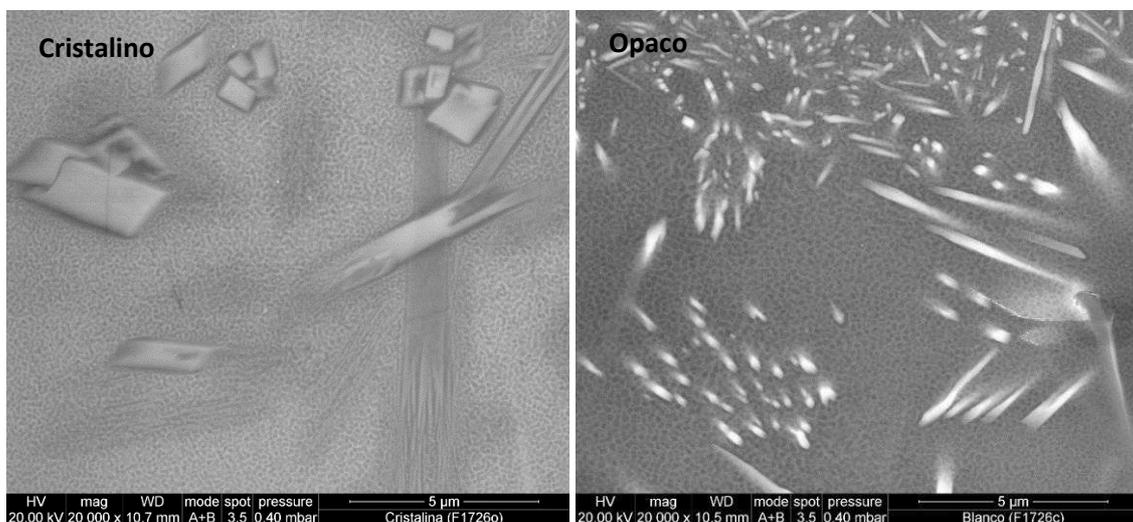


Figura 5. Micrografías de los vidriados “Cristalino” y “Opaco” (x20000 aumentos).

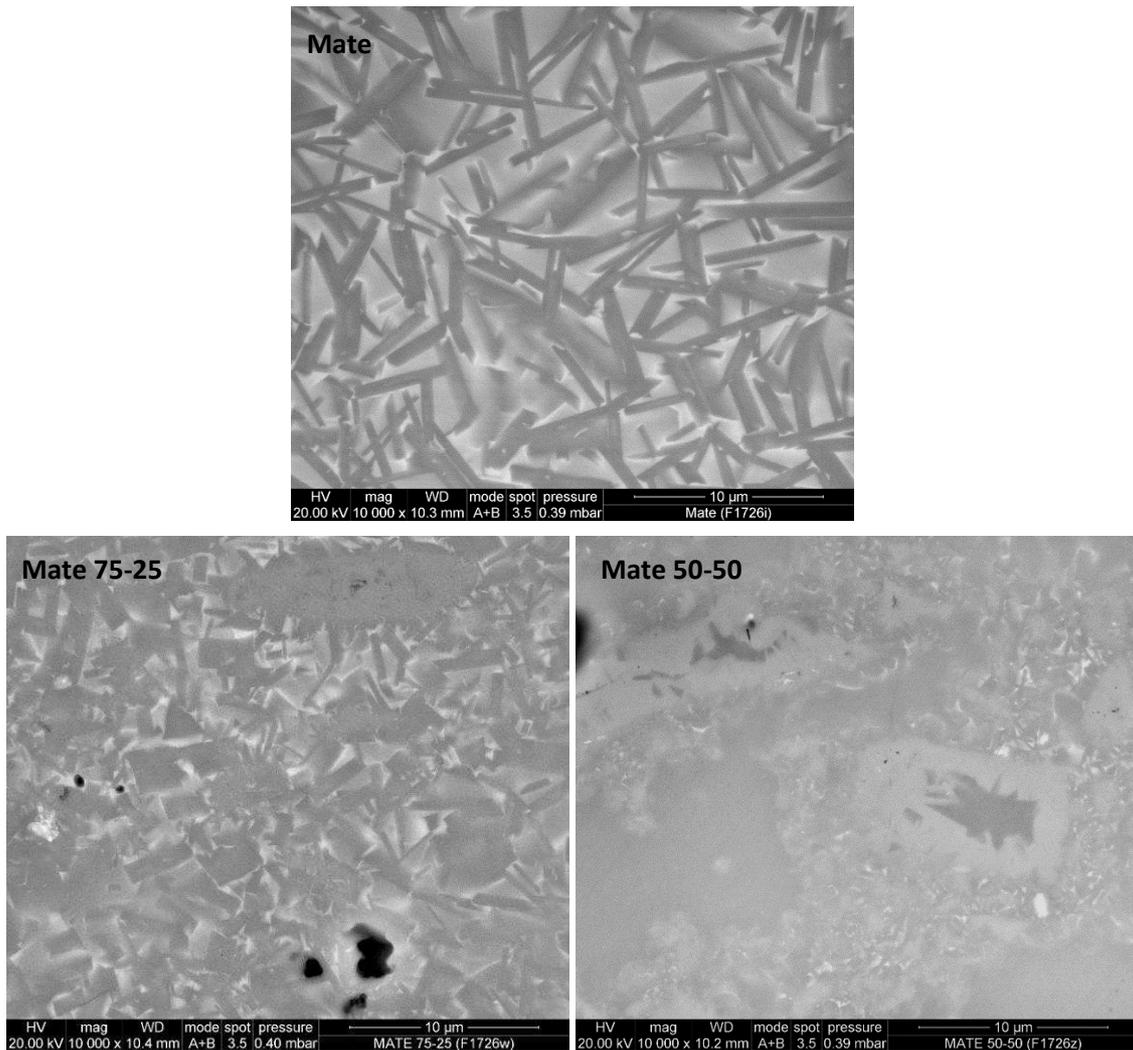


Figura 6. Micrografías de los vidriados “Mate”, “Mate 75-25” y “Mate 50-50” (x10000 aumentos).

### T3.2 Desarrollo/selección de las matrices orgánicas para aplicación sobre madera

**Participantes:** AIDIMME

Partiendo de los requisitos establecidos en el paquete de trabajo 1 y de las materias primas seleccionadas en el paquete de trabajo 2, se ha trabajado con diferentes matrices orgánicas para el desarrollo del recubrimiento final protector para aplicación sobre diseños con tintas inkjet aplicados sobre sustratos derivados de madera.

En total, durante este PT se ha trabajado con dos matrices en base agua y seis de altos sólidos, Tabla 2.



Tabla 2. Bases orgánicas seleccionadas inicialmente.

CÓDIGO	DESCRIPCIÓN
P0_F	Matriz orgánica en base agua de dos componentes
P0_A	Matriz orgánica en base agua de dos componentes
P1_F	Matriz orgánica de altos sólidos y curado UV
P1_A	Matriz orgánica de altos sólidos y curado UV
P2_F	Matriz orgánica de altos sólidos y curado UV
P2_A	Matriz orgánica de altos sólidos y curado UV
P3_A	Matriz orgánica en base agua de curado UV
P4_A	Matriz orgánica de altos sólidos y curado UV

Las diferentes matrices orgánicas se han caracterizado mediante espectroscopia FT-IR y calorimetría DSC o foto-DSC, según el caso, y se ha determinado su contenido en sólidos y en cenizas, además de su viscosidad, como propiedades características, pero también de control de producto. Los resultados de caracterización de producto líquido se presentan Tabla 13.

Tabla 3. Resumen de algunos de los resultados obtenidos en la caracterización de matrices orgánicas.

MUESTRA	Viscosidad (s)	Contenido en sólidos (%)	Contenido en cenizas 500°C (%)	Contenido en cenizas 900°C (%)
P0_F	85	43	14,86	12,14
P0_A	63	36	8,94	6,82
P1_F	1560-1600	99,5	10,99	10,79
P1_A	540-580	100	13,81	13,38
P2_F	600-660	100	0,05	0,03
P2_A	360-380	99,5	16,40	15,81
P3_A	172	100	5,8	5,2
P4_A	195	100	14,9	14,7

Los resultados completos de caracterización mediante análisis instrumental se presentan en el apartado 2.1 del entregable E3.2, pero a continuación se muestran algunos de los espectros obtenidos para las bases orgánicas seleccionadas sin curar. Excepto en el caso de la base P0 que es de dos componentes en base agua, el resto de bases son polímeros acrílicos de curado UV pero con modificaciones en la estructura polimérica que explican las diferentes propiedades de las distintas resinas.

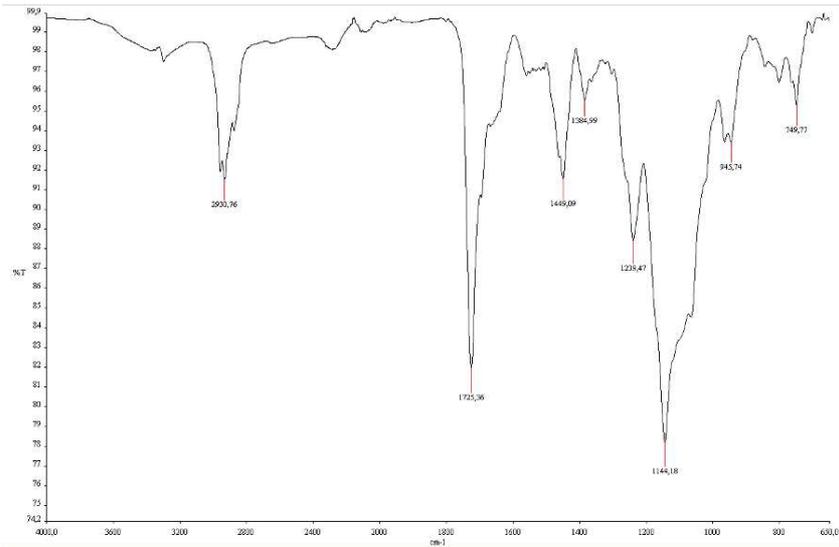


Figura 7. Espectro FT-IR muestra P0 a las 24 horas de la mezcla de los dos componentes.

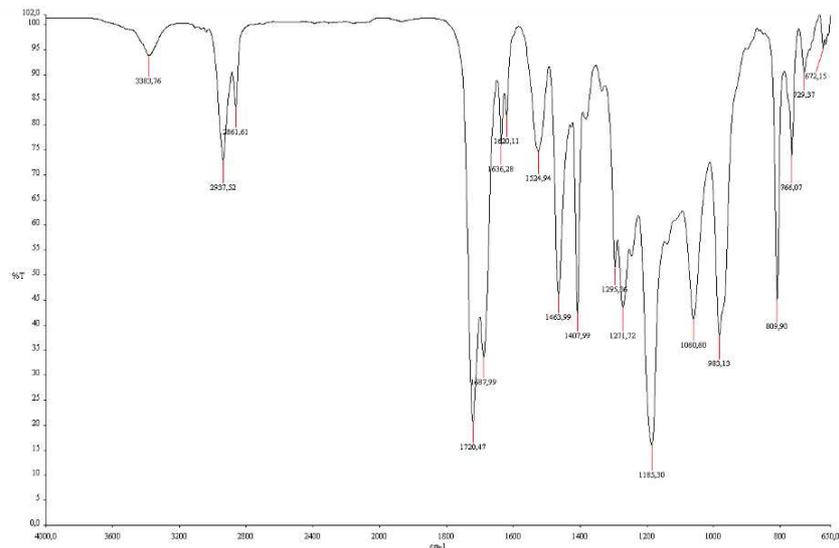


Figura 8. Espectro FT-IR muestra P1\_A antes del curado.

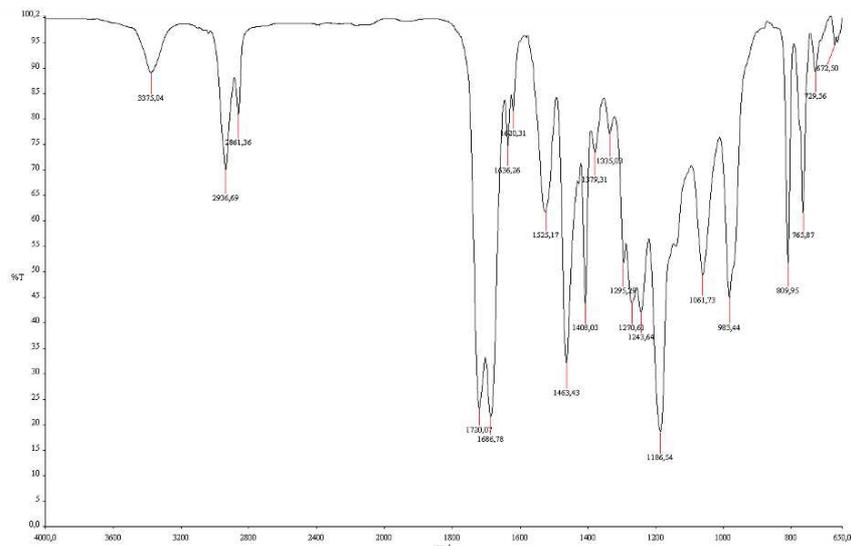


Figura 9. Espectro FT-IR muestra P1\_F antes del curado

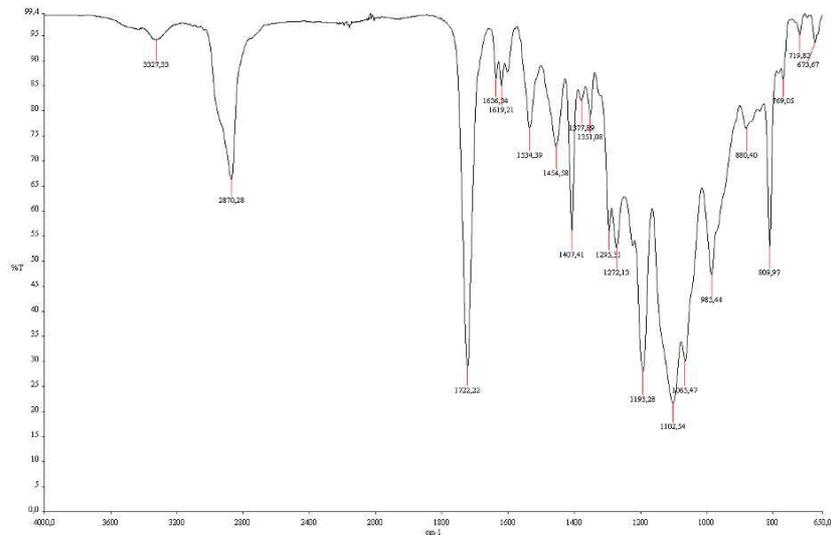


Figura 10. Espectro FT-IR muestra P2\_F antes del curado

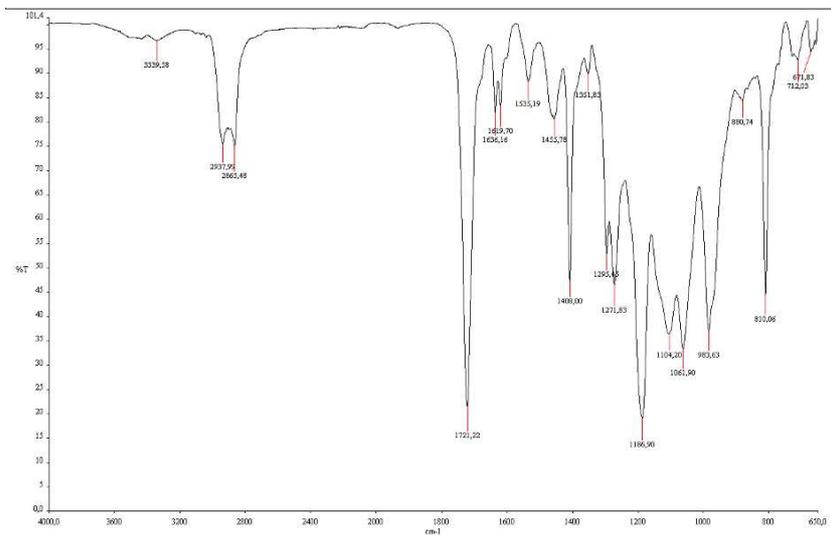


Figura 11. Espectro FT-IR muestra P2\_A antes del curado

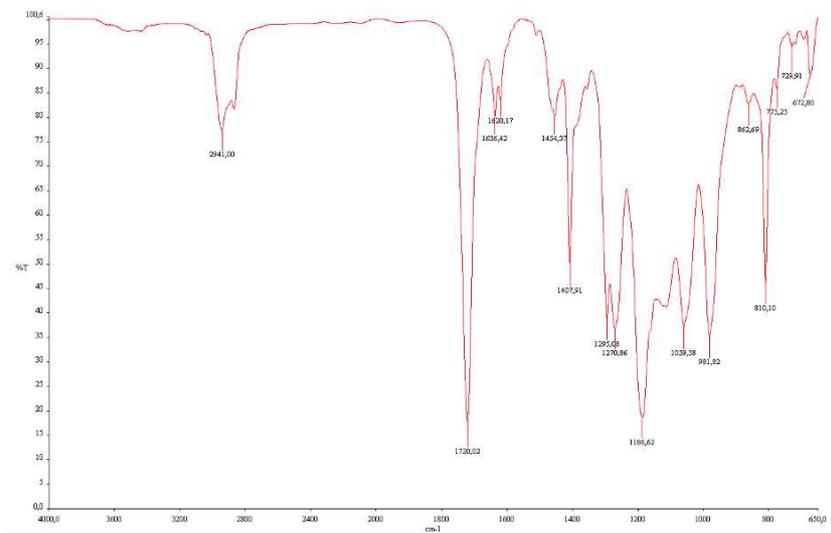


Figura 12. Espectro FT-IR muestra P3\_A antes del curado

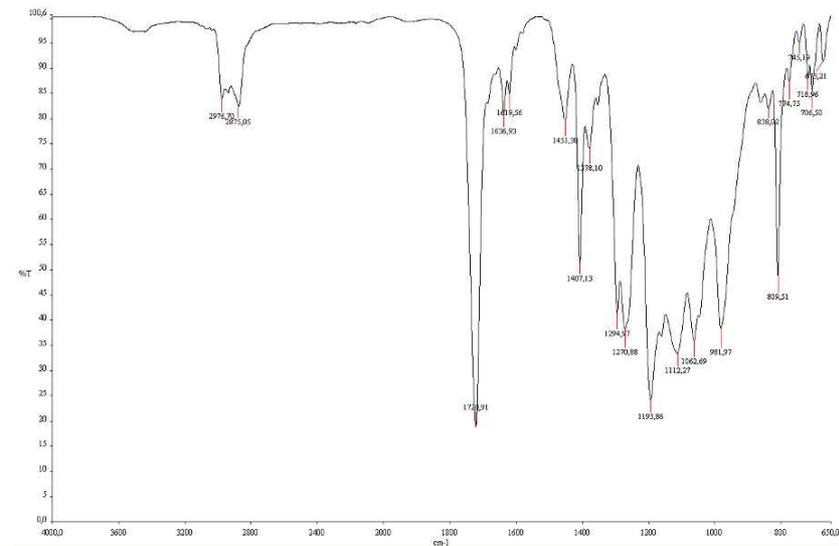


Figura 13. Espectro FT-IR muestra P4\_A antes del curado

También se han realizado aplicaciones sobre soporte inerte, vidrio, para valorar el brillo y la transparencia, así como para realizar pruebas preliminares de caracterización de prestaciones mecánicas como dureza Persoz, resistencia al rayado y resistencia al desgaste mediante la evaluación de la variación de brillo, como consecuencia del frote en seco, todo ello para en el PT4 estudiar la influencia de la adición de las diferentes cargas en las bases seleccionadas. Los resultados de las aplicaciones sobre vidrio se presentan en el apartado 2.2.1 del entregable E3.2, pero a modo de ejemplo en la Figura 14 se comparan los resultados de dureza Persoz de las diferentes bases. Si nos centráramos únicamente en los valores de dureza Persoz, seleccionaríamos aquellas con resultado mayor, pero estas bases a su vez no han aportado los resultados buscados de transparencia, posiblemente porque ya llevan cargas minerales aditivadas y no solo resina, como confirman los resultados del análisis de contenido en cenizas. Estas cargas explicarían la falta de transparencia comparado con la base P2\_F así como la mayor dureza superficial. Por otra parte, en el caso de las muestras P2\_F y P2\_A se prepararon réplicas curadas a distinta velocidad para evaluar la influencia de la velocidad de curado en los resultados de dureza. En la Figura 15 se resumen los resultados obtenidos, no detectándose diferencias significativas en ninguna de las dos bases por la velocidad de curado, pero sí entre las bases.

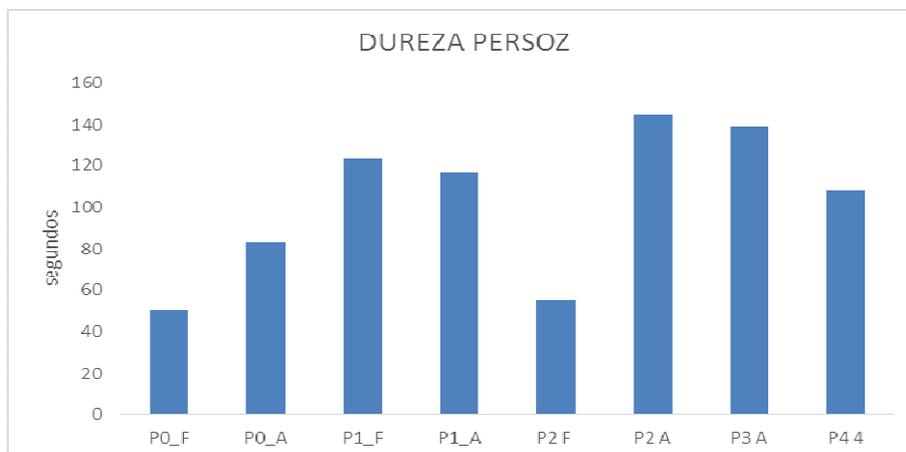


Figura 14. Resultados de dureza Persoz de las diferentes bases orgánicas.

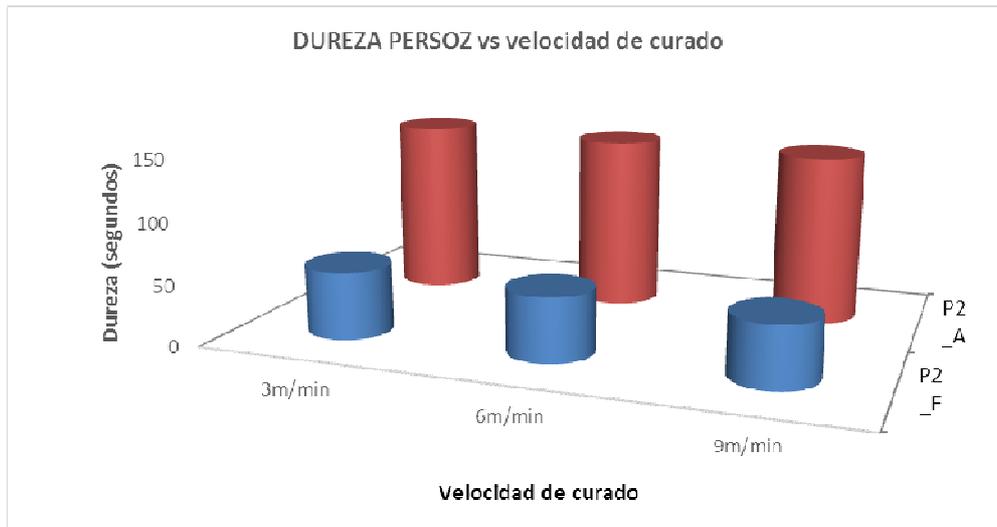


Figura 15. Resultados de dureza Persoz para diferentes velocidades de curado de las muestras P2-F y P2\_A.

En base a las aplicaciones iniciales sobre vidrio, descartamos la base P0 para las aplicaciones finales principalmente por la falta de homogeneidad en las aplicaciones que provoca la aparición de defectos superficiales varios.

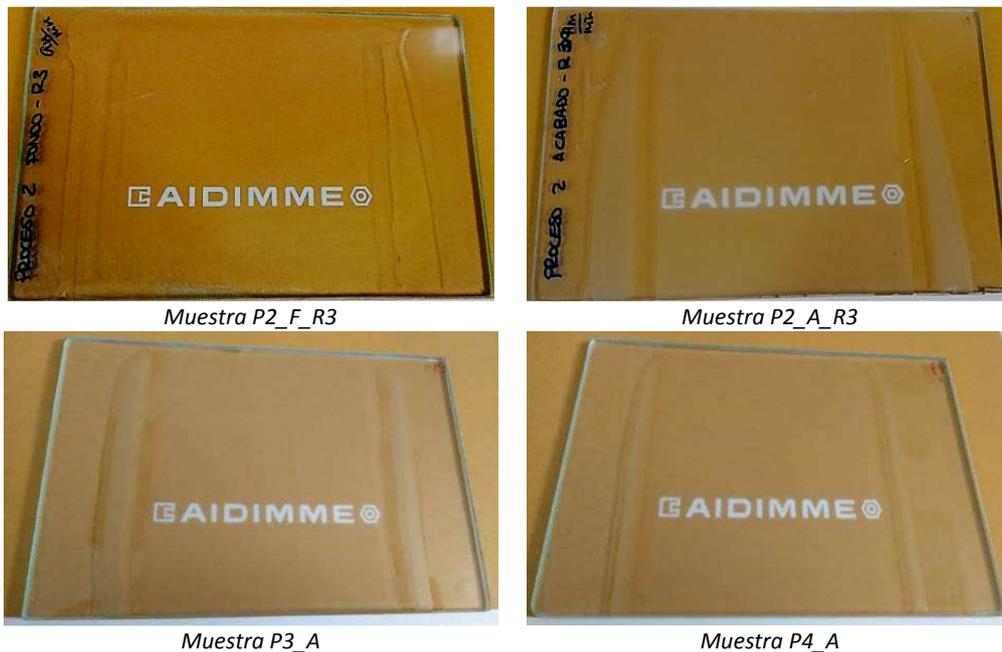


Figura 16. Comparativa de la transparencia de las muestras P2\_F y P2\_A, arriba y P3\_A y P4\_A., abajo

En la Figura 17 se representa la variación de brillo medido a 60º, expresada como porcentaje respecto del brillo inicial, conforme avanza el número de ciclos de frote.

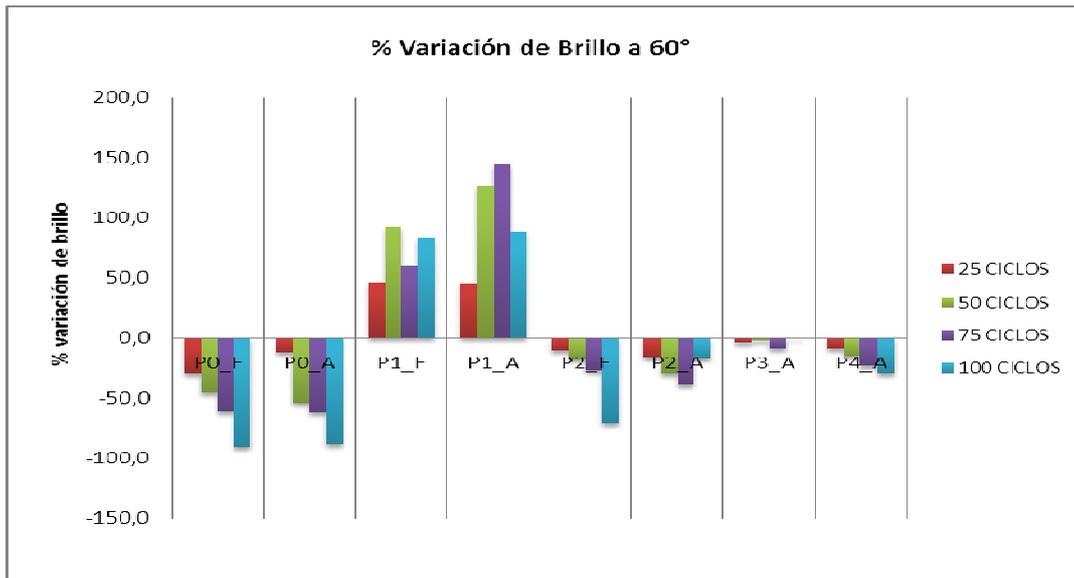


Figura 17. Porcentaje de variación de brillo a 60° por la acción de frote con estropajo en seco.

Mientras que en las bases P1\_F y P1\_A se produce aumento de brillo por efecto del frote, en el resto el brillo disminuye. La mayor variación se produce en las muestras P0 y P1, y la menor en la muestra P3\_A si bien aparecen rayas, más o menos visibles, dentro de los 25 ciclos en todas las muestras.



Figura 18. Izquierda, frote en muestra P3\_A. Derecha, frote en muestra P4\_A

Y según los resultados de resistencia de las aplicaciones sobre vidrio, descartaríamos las bases P0 y P1 para las aplicaciones siguientes, si bien puesto que en las bases P1 el aspecto era adecuado por no provocar defectos superficiales, se decidió hacer pruebas de aplicación y resistencia sobre madera con ella.

Para comprobar que las bases seleccionadas nos podían garantizar unas prestaciones técnicas finales de partida adecuadas para el uso final en suelos, se prepararon procesos completos aplicados sobre madera y se verificaron las propiedades técnicas que alcanzaban. Para ello, se seleccionaron inicialmente las bases P1, P2, P3 y P4, incorporándoles aditivos convencionales para conferir prestaciones mecánicas, corindón y esferas de vidrio concretamente. Con las

bases P3 y P4 se prepararon también muestras sobre tablero de MDF con impresión inkjet, y previa a las pruebas de aplicación se realizan pruebas de caracterización de este sustrato.

Estas aplicaciones se realizaron a escala piloto según el proceso de fabricación que se está siguiendo actualmente con este tipo de tecnología, aplicación a rodillo y curado UV. El procedimiento se describe en el entregable E3.2., y se resume en el siguiente esquema.



Figura 19. Esquema de aplicación, secado y curado de los productos preparados.



P2 sobre contrachapado de nogal



P3 y P4 sobre contrachapado de nogal

Figura 20. Ejemplo de muestras aplicadas con procesos completos con las bases seleccionadas sobre contrachapado de nogal.



P3i



P4i

Figura 21. Detalle de superficie de las muestras P3i y P4i. Sin defectos superficiales como puntos de aguja, burbujas, falta de extensibilidad



En las pruebas de caracterización se evaluaron las siguientes propiedades: aspecto, adherencia, resistencia a los choques térmicos, resistencia a la abrasión, al impacto, al frote, al rayado, a la raspadura, solidez del color. En las siguientes tablas se resumen algunos de los resultados obtenidos.

Tabla 4. Resumen de resultados del ensayo de resistencia a la raspadura.

Muestras	Inicio de rayado Fa (N)	Aparición de sustrato Fs (N)
P1_A_nogal	8,4	12,6
P2_A_nogal	9,3	12,5
P3_A_nogal	> 14	> 14
P4_A_nogal	> 14	> 14
P3i_tintas UV	> 14	> 14
P4i_tintas UV	> 14	> 14

Tabla 5. Resultados obtenidos para la resistencia al rayado circular (N)

Muestra	Fuerza que forma un círculo doble continuo > 90% (N)		
	Réplica 1	Réplica 2	Valor inferior
P1_nogal	2,0	2,0	2,0
P2_nogal	2,0	2,0	2,0
P3_nogal	2,5	2,5	2,5
P4_nogal	2,5	2,5	2,5
P3i	3,0	2,5	2,5
P4i	3,0	3,0	3,0

Tabla 6. Resumen de resultados y clasificación del ensayo de resistencia a la abrasión por chorro de arena.

MUESTRA	Numero de ciclos	Resistencia al desgaste (UNE EN 14354)	Adecuación a uso (UNE EN 14354)
P1	>5 000	WR 2	Comercial moderado
P2	>7 000	WR 3	Comercial severo
P3	>7 000	WR 3	Comercial severo
P4	7 000	WR 3	Comercial severo
P3i	>7 000	WR 3	Comercial severo
P4i	>7 000	WR 3	Comercial severo



Tabla 7 Resultados muestras, materiales derivados de la madera, seleccionados para la comparación de métodos. Resistencia a la abrasión según UNE EN 13329 de las muestras de materiales derivados de la madera estudiados.

Muestra	IP	Resistencia al desgaste (UNE EN 13329)	Adecuación a uso (UNE EN 13329)
P1	1000	AC 1	Doméstico moderado
P2	300	No clasificable	No clasificable
P3	150	No clasificable	No clasificable
P4	200	No clasificable	No clasificable
P3i	150	No clasificable	No clasificable
P4i	180	No clasificable	No clasificable

Tabla 8 Resultados de adherencia según UNE 11019/6 de las muestras de madera y materiales derivados de la madera.

Muestra	Adherencia entre capas	Adherencia al sustrato
P1	3	2
P2	5	4
P3	4	4
P4	4	4
P3i	4/5	4/5
P4i	4/5	4/5

Tabla 9. Resultados choque térmico (escala de 1 (alta concentración de defectos) a 5 (sin defectos)).

Muestras	VALORACIÓN	Comentarios
P1_A_nogal	5	Sin defectos superficiales como agrietamiento, deslaminación, falta de adherencia, etc.
P2_A_nogal	5	Sin defectos superficiales como agrietamiento, deslaminación, falta de adherencia, etc.
P3_A_nogal	grietas	Sin defectos superficiales como agrietamiento, deslaminación, falta de adherencia, etc.
P4_A_nogal	grietas	Sin defectos superficiales como agrietamiento, deslaminación, falta de adherencia, etc.
P3_A_inkjet	5	Sin defectos superficiales como agrietamiento, deslaminación, falta de adherencia, etc.
P4_A_inkjet	5	Sin defectos superficiales como agrietamiento, deslaminación, falta de adherencia, etc.

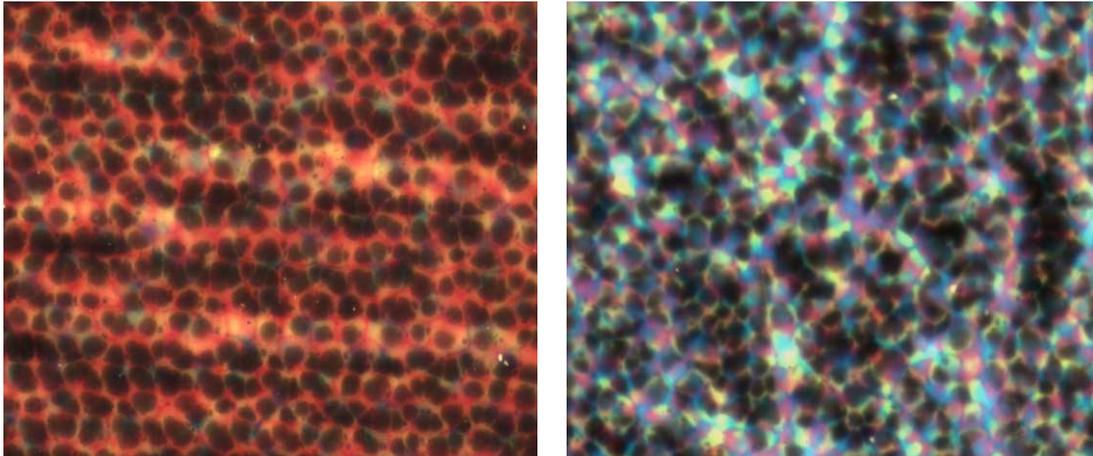


Figura 22. Detalle con lupa estereoscópica a 16x de la superficie sin grietas en P3i y P4i tras 40 ciclos de cold-check.

Tabla 10. Resultados de la valoración tras la exposición. Escala de valoración: 1(pérdida de color significativa) a 5 (sin cambio).

MUESTRA	P1_A	P2_A	P3_A nogal	P4_A nogal	P3_A inkjet	P4_A inkjet
Valoración	5	5	5	5	5	5

Tabla 11. Resultados de resistencia al impacto y clasificación final según UNE EN 13329

MUESTRA	Resistencia al impacto	RESULTADO	CLASIFICACIÓN
<b>P1</b>	Bola gran diámetro (mm) Bola pequeño diámetro (N)	1 600 12	IC-2
<b>P2</b>	Bola gran diámetro (mm) Bola pequeño diámetro (N)	1 900 12	IC-2
<b>P3</b>	Bola gran diámetro (mm) Bola pequeño diámetro (N)	800 8	No clasificable
<b>P4</b>	Bola gran diámetro (mm) Bola pequeño diámetro (N)	> 200 9	No clasificable
<b>P3i</b>	Bola gran diámetro (mm) Bola pequeño diámetro (N)	>2000 (*) 20	IC-4
<b>P4i</b>	Bola gran diámetro (mm) Bola pequeño diámetro (N)	>1800 (*) 16	IC-4

En la Figura 23 se representa la variación de brillo como consecuencia del frote expresada como porcentaje respecto del brillo inicial conforme avanza el número de ciclos de frote para los procesos aplicados sobre contrachapado de nogal, sobre muestras con impresión inkjet .

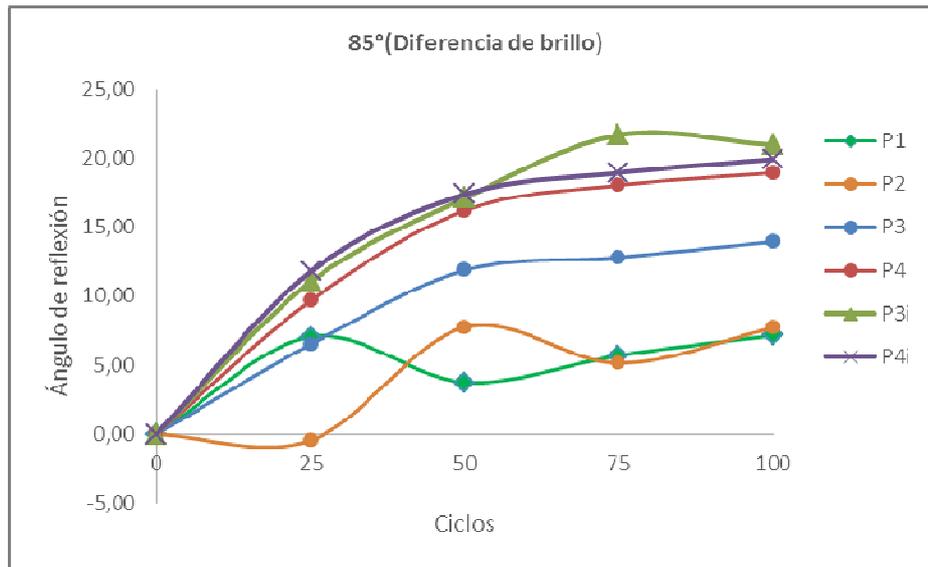


Figura 23. Diferencia en las medidas de brillo a diferentes ciclos de frote incluyendo en la comparativa las pruebas con soporte con tintas inkjet.

Tras el análisis de los resultados obtenidos en madera se decide descartar P1 para las aplicaciones finales en el paquete 6, por menor transparencia que el resto de procesos, siendo este un requisito indispensable para tener una buena resolución del diseño, por menor resistencia a la raspadura, adherencia más baja tanta entre capas como al soporte y resistencia a la abrasión por chorro de arena inferior al resto, aunque en cambio la abrasión con lijas S-42 es mayor, lo que puede deberse al tipo y cantidad de cargas presentes que, influyen más que la resina en este tipo de abrasión.

De momento con las pruebas realizadas sobre soporte impreso, las resistencias mecánicas son considerablemente mejores que los obtenidos para superficies impresas comerciales en el paquete de trabajo 2, pasando de no aptas para suelos a aptas para uso comercial moderado según la norma de suelos barnizados, pero en P3 la transparencia es ligeramente inferior a P4.

A falta de los resultados finales del paquete de trabajo 4, se decide seleccionar las bases P2 y P4 para las aplicaciones finales en el paquete de trabajo 6.

### T3.3. Desarrollo/selección de matrices orgánicas para aplicación sobre films poliméricos

**Participantes:** ITENE

El objetivo de esta tarea se basa en la selección de matrices poliméricas orgánicas para el desarrollo de recubrimientos barrera susceptibles de ser empleados en films poliméricos de envase flexible. La información en detalle de esta tarea se recoge en el Entregable 3.3. *Desarrollo de matrices para su aplicación como recubrimiento barrera de altas prestaciones en aplicaciones de envase.*

En las siguientes tablas se resumen las principales matrices orgánicas seleccionadas, así como su concentración en los disolventes seleccionados. Como se puede observar, se han empleado sistemas de un solo polímero (Pol1) o de combinación de varios polímeros distintos (Pol1-Pol2).

*Tabla 12. Formulaciones de un solo polímero: Pol1*

REF Formulación	%Pol1 (p/p)	Disolvente Ratio/agua
<b>D1</b>	<b>13</b>	<b>1-propanol 50:50</b>
<b>D2</b>	<b>13</b>	<b>1-propanol 67:33</b>
<b>D32</b>	<b>13</b>	<b>1-propanol 50:50</b>

*Tabla 13. Formulaciones de mezclas de polímeros: Pol1/Pol2*

Formulación	%Pol1 (p/p)	%Pol2 (p/p)	Disolvente Ratio/agua
D26	7,5	10	2-propanol 45:55
D16	3,8	5	2-propanol 45:55
D18	3,8	1,2	2-propanol 45:55
D30	7,5	2,5	2-propanol 45:55
D33	3,4	0,6	2-propanol 20:80

Una vez identificadas las matrices poliméricas, se procedió a la preparación de las disoluciones con las que posteriormente poder realizar la aplicación por recubrimientos. En concreto, se empleó como método de mezclado la agitación magnética dado que la tipología de polímeros y disolvente no requería de un proceso de homogeneización de mayor fuerza y se aplicaron diferentes tiempos y temperatura de mezclado para seleccionar la combinación óptima. En la siguiente tabla se resumen las condiciones probadas, de entre las cuales, la elegida fue 2h, 90°C en agitación magnética.

*Tabla 14. Condiciones de mezclado de matrices poliméricas*

Tiempo	Temperatura	Agitación
0,5 h	25°C	Magnética
1 h	70°C	Magnética
1 h	90°C	Magnética
1,5 h	90°C	Magnética
2 h	90°C	Magnética



*Figura 24. Obtención de matrices orgánicas como base de recubrimiento*



Respecto de los ensayos de estabilidad, en la tabla siguiente se muestran las formulaciones que mejor compartimiento presentaron y que por tanto, se emplearon para el resto de ensayos de caracterización. Puesto que en su mayoría, como mínimo eran estables a temperatura ambiente. El estudio completo de estabilidad se recoge en el informe del IATA “Estudio de las condiciones de procesado de barnices para mejora de films comerciales”.

Tabla 15. Estabilidad de las formulaciones de recubrimiento

Ref	%(p/p) sólidos total	%(p/p) Polímero 1	%(p/p) Polímero 2	Estabilidad T=80°C t=0h	Estabilidad T=23°C t=1h	Estabilidad T=23°C t=24h
D1	13,00	13,00	-	Disolución	Disolución	Disolución
D2	13,00	13,00	-	Disolución	Disolución	Disolución
D32	13,00	13,00	-	Disolución	Disolución	Disolución
D26	10,00	7,50	2,50	Disolución	Disolución	Separación de fases
D16	5,00	3,85	1,15	Disolución	Disolución	Separación de fases
D18	5,00	3,85	1,15	Disolución	Emulsión	Separación de fases
D30	10,00	7,5	2,50	Disolución	Emulsión	Emulsión
D33	4,00	3,40	0,60	Disolución	Disolución	Disolución

Respecto a los valores de viscosidad, en la siguiente tabla se recogen los valores obtenidos con la copa Ford número 4, donde se puede observar que todas las formulaciones cumplen con los requisitos de viscosidad (para aplicaciones de flexografía/huecogrado (15-60 seg), además con cierto margen para incrementar su valor cuando se incorporen nanocargas.

Tabla 16. Viscosidad de las formulaciones de recubrimiento

Ref	%(p/p) sólidos total	%(p/p) Polímero 1	%(p/p) Polímero 2	Viscosidad (seg) copa Ford nº4
D1	13,00	13,00	-	28,23
D2	13,00	13,00	-	23,34
D32	13,00	13,00	-	23,63
D26	10,00	7,50	2,50	23,91
D16	5,00	3,85	1,15	14,36
D18	5,00	3,85	1,15	12,57
D30	10,00	7,50	2,50	15,16
D33	4,00	3,40	0,60	20,34

Una vez aplicadas las formulaciones seleccionadas por recubrimiento, se procedió a la caracterización del gramaje, adhesión y propiedades barrera de las mismas.



Figura 25. De izqda. a dcha.: Ejemplo de recubrimientos sobre PET, muestras gramaje y ensayo adhesión

Los resultados se muestran a continuación.

Tabla 17. Gramaje de las formulaciones de recubrimiento

Ref	%(p/p) sólidos total	%(p/p) Polímero 1	%(p/p) Polímero 2	Gramaje (g/m <sup>2</sup> )	Adhesión
D1	13,00	13,00	-	4,000	No
D2	13,00	13,00	-	3,400	No
D32	13,00	13,00	-	5,100	No
D26	10,00	7,50	2,50	1,371	No
D16	5,00	3,85	1,15	0,449	No
D18	5,00	3,85	1,15	0,514	No
D30	10,00	7,50	2,50	1,244	No
D33	4,00	3,40	0,60	0,119	No

Y por último, respecto los valores de permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua de cada una de las formulaciones, se resumen los resultados en la Tabla 18.

Dado que el objetivo del proyecto es obtener una reducción de la OTR y WVTR del PET en un 50% (por tanto  $OTR < 59,128$  y  $WVTR < 18,329$ ), de las formulaciones obtenidas, se ha considerado como la más apropiada con la que trabajar la adición de nanocargas y todavía seguir mejorando la permeabilidad en el PET, a la formada por la Ref. D33.



Tabla 18. Resultados de permeabilidad de las formulaciones probadas sobre PET

Componentes	Ref	%(p/p) sólidos total	%(p/p) Polímero 1	%(p/p) Polímero 2	OTR 0%HR	WVTR 90%HR
Sustrato solo	PET	-	-	-	118,256	36,659
Pol1	D1	13,00	13,00	-	0,250	33,470
Pol1	D2	13,00	13,00	-	40,000	35,850
Pol1	D32	13,00	13,00	2,50	0,580	32,560
Pol1-Pol2	D26	10,00	7,50	1,15	1,071	31,870
Pol1-Pol2	D16	5,00	3,85	1,15	7,910	30,390
Pol1-Pol2	D18	5,00	3,85	2,50	3,870	35,620
Pol1-Pol2	D30	10,00	7,50	0,60	El recubrimiento presenta zonas no uniformes y no se puede medir la permeabilidad	
Pol1-Pol2	D33	4,00	3,40	-	1,410	27,020

Por tanto, la base del recubrimiento barrera aplicado a materiales flexibles de envase que se va a emplear en el resto de tareas del proyecto y a la que por tanto incorporar las diferentes nanocargas de estudio: arcillas y grafeno es la que se resume a continuación:

Tabla 19. Barniz del recubrimiento barrera del proyecto DESINK.

Polímero 1	D33	3,4%(p/p)
Polímero 2	D33	0,6%(p/p)
Base solvente	Propanol/Agua (Relación 20:80)	96%(p/p)

**PT4. Desarrollo de las cargas y aditivos inorgánicos para los recubrimientos finales protectores**

**Responsable:** ITENE

**Participantes:** ITC-AICE, AIDIMME

Los objetivos del paquete de trabajo son los siguientes:

- Determinar las características de las cargas inorgánicas más apropiadas para cada tipo de matriz y que sean adecuadas para su utilización con tecnología inkjet para aplicación sobre cerámica y sobre madera.



- Desarrollo de nanoarcillas funcionalizadas que serán empleadas en el recubrimiento de films poliméricos para mejorar sus propiedades barrera a gases

Este paquete de trabajo se inició en la anualidad anterior y se ha finalizado en esta (Octubre 2017). Se han emitido dos entregables:

- E4.1 Selección de las cargas inorgánicas para la mejora de la resistencia al desgaste en cerámica y madera y concentración óptima (09/2017)
- E.4.2 Funcionalización de nanoarcillas para la mejora de la dispersión en las matrices poliméricas (10/2017)

#### T4.1. Selección de las cargas y obtención de partículas inorgánicas para la mejora de la resistencia al desgaste en cerámica y madera

**Participantes:** ITC-AICE, AIDIMME

##### Pavimentos cerámicos

En la anualidad anterior se seleccionaron diferentes tipos de carga (algunas comerciales y otras suministradas por ITENE), las cuales se introdujeron (3% en adición) en un en una composición de un recubrimiento cerámico estándar de pavimento cerámico, así como en un esmalte tipo transparente brillante (cristalino).

En esta anualidad se seleccionó una carga adicional (óxido de cerio), suministrada por una de las empresas que han mostrado su interés en el proyecto mediante la firma de una carta de apoyo.

Puesto que los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que el esmalte de pavimento seleccionado presentaba una elevada resistencia al desgaste y que las cargas no conseguían modificarla, en esta anualidad se realizaron ensayos de resistencia al rayado de los vidriados para poder determinar el efecto de las cargas en este tipo de esmalte. Los resultados de este ensayo, junto con los obtenidos al introducir las cargas en un esmalte tipo de transparente brillante, permitieron concluir que las cargas seleccionadas producen, a excepción del óxido de cerio, una ligera mejora en la resistencia al desgaste de los esmaltes.

##### Suelos de madera y derivados

La selección de las cargas inorgánicas a utilizar como fase de refuerzo de las matrices orgánicas se llevó a cabo, principalmente, según la información recopilada en la revisión bibliográfica realizada en el paquete de trabajo 1 de este proyecto.

En esta tarea, inicialmente, se buscaron dispersiones de  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  y  $TiO_2$ , para las pruebas iniciales de mezcla de la tarea 4.3., básicamente para ver si la adición de cargas modificaba el comportamiento de las matrices orgánicas base, mientras se iban seleccionando las cargas minerales para mejorar las resistencias al desgaste.

Por otra parte, ITC e ITENE nos proporcionaron las *cargas minerales* que utilizaríamos en la tarea 4.3 para preparar formulaciones con cargas de distinta dureza y que presentarían un tamaño de partícula adecuado a los cabezales existentes en el mercado, incluyendo materiales



GENERALITAT  
VALENCIANA

TOTS  
A UNA  
VEU

IVACE  
INSTRUMENTACIÓN DE  
COMPTETITIVITAT EMPRESARIAL



UNIÓN EUROPEA  
Fondo Europeo de  
Desarrollo Regional

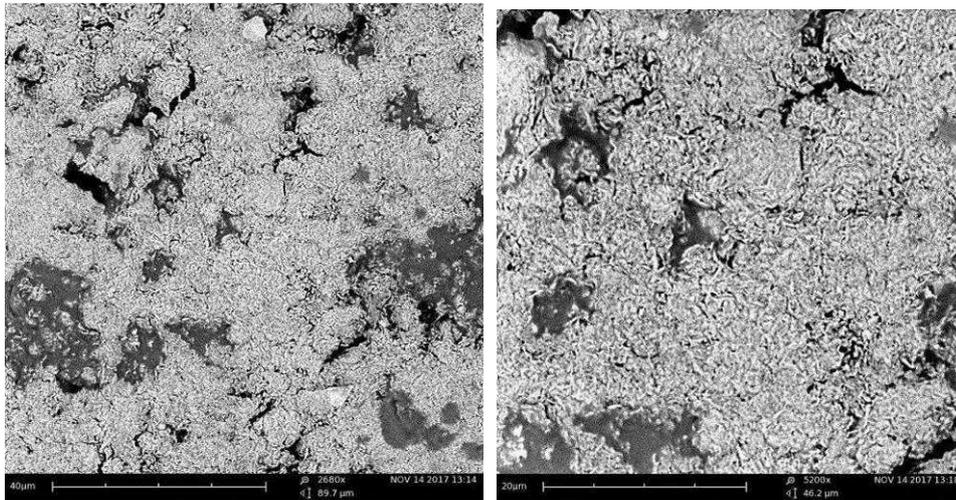
Una manera de hacer Europa

de tamaño nanométrico. Las cargas seleccionadas inicialmente fueron partículas de cuarzo, alúmina, silicato de circonio y circona estabilizada, debido a que con ellas se cubre un rango amplio de durezas, y como cargas de tamaño nanométrico se inició la tarea con una muestra de *nanoarcilla modificada* de intercambio catiónico con modificación de HDTA con base etanol agua proporcionada por ITENE, quien también proporcionó muestras de *grafeno*, si bien, por los resultados obtenidos en la tarea 4.3., se descartó como posible carga.

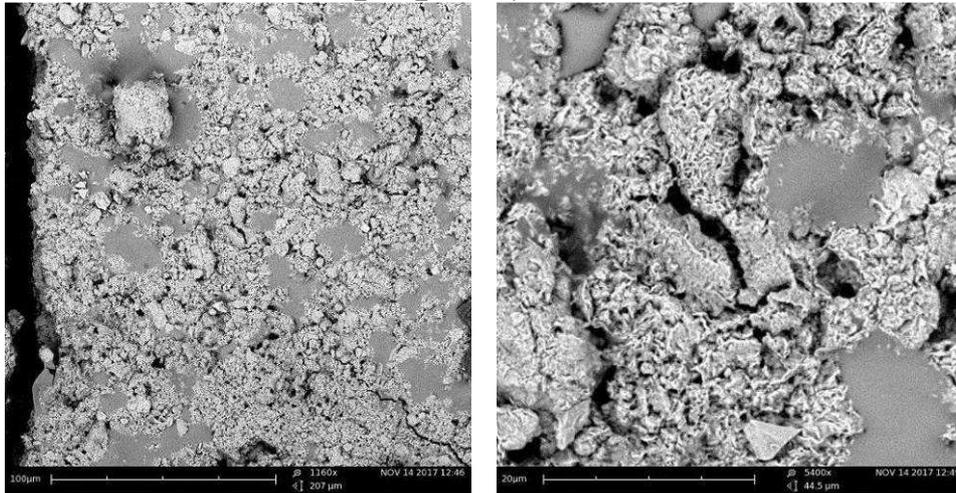
Tras las pruebas realizadas en la tarea 4.3 con las cargas minerales seleccionadas, se pensó que la utilización de nanoarcillas podía ser una opción para conseguir resultados adecuados puesto que la nanoarcilla probada inicialmente no afectaba a la transparencia de las bases orgánicas mientras que el resto de cargas sí. ITENE nos proporcionó un total de doce variantes de nanoarcillas para la realización de más pruebas en la tarea 4.3, se indican en la tabla 2 del entregable E4.1.

En la vigilancia tecnológica que se realiza durante toda la ejecución del proyecto se encontró un *aditivo híbrido orgánico – inorgánico* para productos de curado UV que podría ayudarnos a conseguir el objetivo de recubrimientos transparentes, con elevada resistencia al desgaste, para la protección de diseños impresos mediante inkjet, destinados a suelos de madera y materiales derivados. Conforme se fue avanzando en la tarea 4.3 y dado que los resultados no eran los esperados, se decidió probar dicho aditivo híbrido para ver si además de no verse afectada la transparencia ni la rigidez de la base orgánica, conseguíamos mejoras frente al desgaste. Se describe en el apartado 1.2 del entregable E4.1.

Las diferentes cargas y aditivos se caracterizaron mediante espectroscopía FTIR, y según el caso mediante microscopía electrónica de barrido con un equipo de sobremesa de AIDIMME. Los resultados de esta tarea se presentan en el entregable E4.1. A continuación se muestran algunas de imágenes SEM de las nanoarcillas utilizadas.

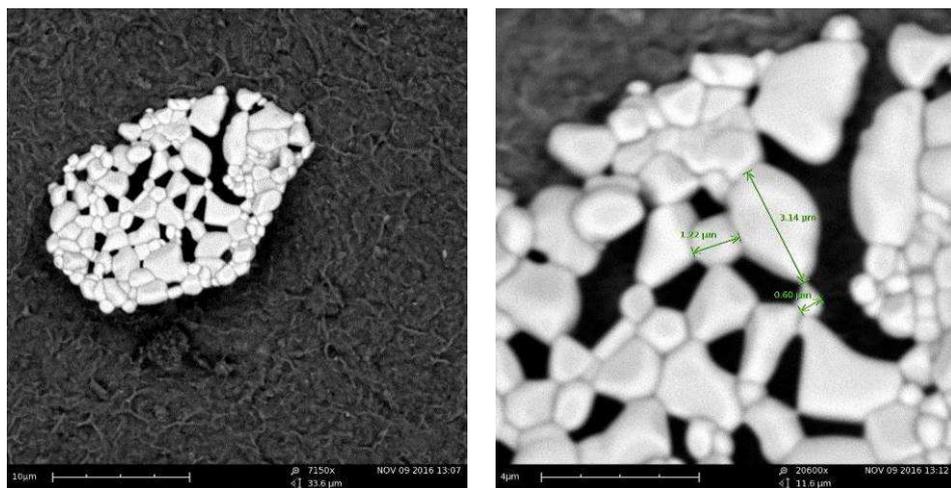


Muestra 1: Cloisite\_Ca++\_VTES. Izquierda 1160x, derecha 5200x



Muestra 2: Cloisite\_Ca++\_VTMS. Izquierda 1160x, derecha 5400x

Figura 26. Imágenes SEM nanoarcillas modificadas Cloisite\_Ca++\_VTES y Cloisite\_Ca++\_VTMS.



7150x

20600x

Figura 27. Caracterización los aglomerados detectados en la dispersión de nanoarcilla modificada MOLDCLAY inicial mediante microscopia SEM a distintos aumentos.

#### T4.2. Funcionalización de nanoarcillas para la mejora de las propiedades barrera de los polímeros seleccionados

**Participantes:** ITENE

Durante la anualidad 2016 se realizó la funcionalización de diferentes tipos de arcillas por intercambio catiónico, durante la anualidad 2017 se ha trabajado en la funcionalización de diferentes tipos de arcillas por la ruta de silanización.

En la Tabla 20 se muestra las arcillas con diferentes modificadores orgánicos. Las arcillas utilizadas fueron todas Montmorillonitas. La modificación efectuada en esta anualidad genera una interacción fuerte polímero-carga mediante la formación de enlaces covalentes entre los grupos hidroxilo de la superficie de las cargas y los agentes de acoplamiento (Figura 28).

Tabla 20. Modificaciones realizadas con los modificadores MOD5, MOD4, MOD2 y MOD3 a diferentes proporciones de arcillas.

Arcilla	Modificación	Nomenclatura
Arcilla1	Porc2MOD3, Porc2MOD2, Porc2MOD4, Porc2MOD5, Porc3MOD3, Porc3MOD, Porc3MOD4, Porc3MOD5, Porc1MOD3, Porc1MOD2, Porc1MOD4, Porc1MOD5	Arcilla1Porc2MOD3, Arcilla1Porc2MOD2, Arcilla1Porc2MOD4, Arcilla1Porc2MOD5, Arcilla1Porc3MOD3, Arcilla1Porc3MOD, Arcilla1Porc3MOD4, Arcilla1Porc3MOD5, Arcilla1Porc1MOD3, Arcilla1Porc1MOD2, Arcilla1Porc1MOD4, Arcilla1Porc1MOD5
Arcilla2	Porc2MOD3, Porc2MOD2, Porc2MOD4, Porc2MOD5	Arcilla2Porc2MOD3, Arcilla2Porc2MOD2, Arcilla2Porc2MOD4, Arcilla2Porc2MOD5
Arcilla3	Porc2MOD3, Porc2MOD2, Porc2MOD4, Porc2MOD5	Arcilla3Porc2MOD3, Arcilla3Porc2MOD2, Arcilla3Porc2MOD4, Arcilla3Porc2MOD5

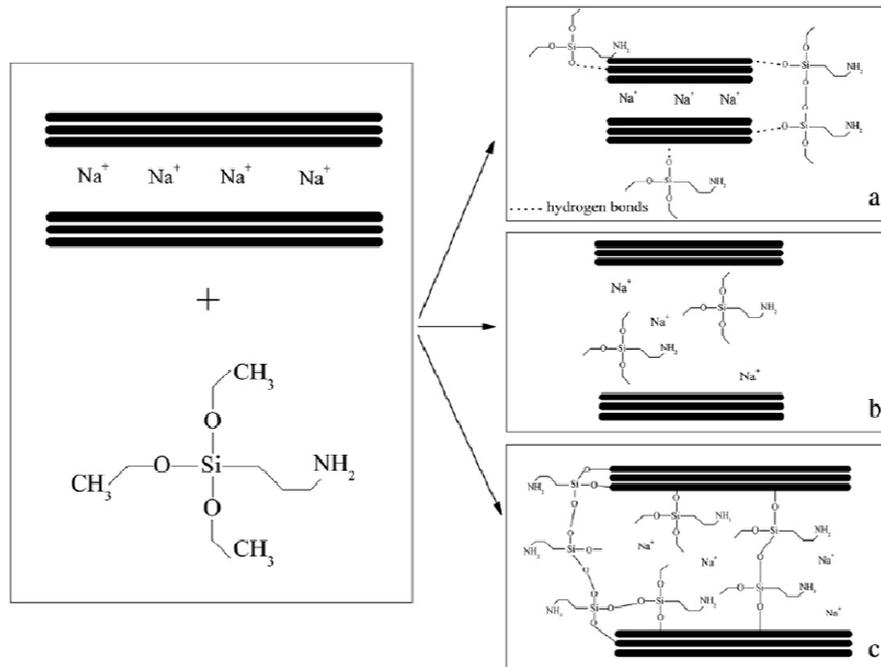


Figura 28. Diferentes posibles interacciones entre los modificadores y Arcilla1: (a) modificador adsorbido, (b) modificador intercalado y (c) modificador anclado<sup>1</sup>.

Análisis termogravimétrico (TGA)

<sup>1</sup>Bertuoli, P. T., Piazza, D., Scienza, L. C., & Zattera, A. J. (2014). Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Applied Clay Science*, 87, 46-51.

En la Figura 29 se representa los TGA de Arcilla3 con diferentes modificadores. Se ha observado que Arcilla3 (sin modificar) se encontraba más hidratada que el resto de las muestras, y por ello esa gran pérdida de peso entre 50 y 150°C. La pérdida de peso entre 200-600°C se debió al modificador y aumentaba con la cantidad de modificador, evaluando estas muestras, la que menor caída obtuvo fue lógicamente, Arcilla3 (sin modificar).

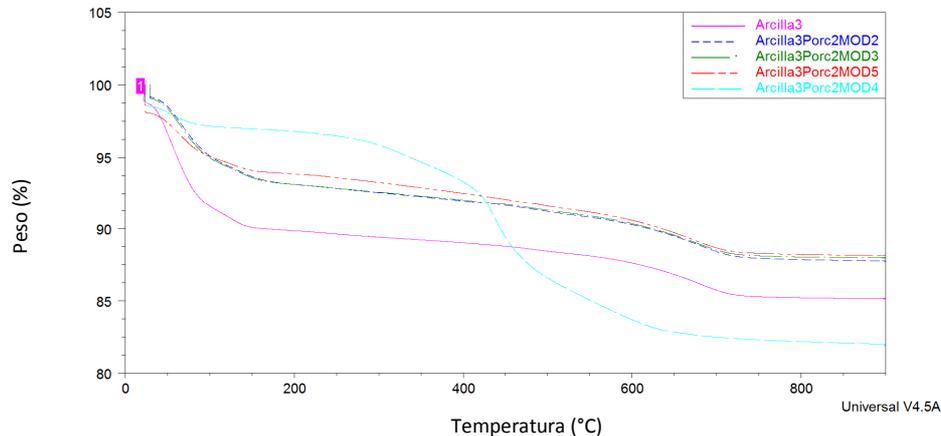


Figura 29. TGA Arcilla3 con diferentes modificadores.

En la Figura 30 se muestra las curvas de Arcilla1 modificada, con diferentes modificadores. Se han apreciado pequeñas pérdidas de peso en la muestra Arcilla1 sin modificar entre 200-500°C. Las pérdidas más acusadas de peso en las muestras modificadas a temperaturas entre 200-600°C se debieron al modificador<sup>2</sup>.

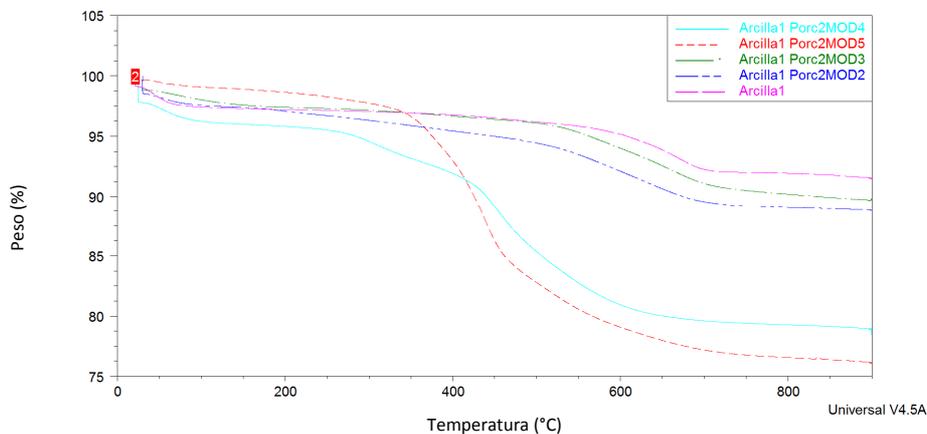


Figura 30. TGA Arcilla1 con diferentes modificadores.

Las muestras modificadas con MOD3 y MOD2 perdieron un menor porcentaje de peso, respecto al resto de modificaciones. Según la bibliografía, en este rango de temperatura se han observado comportamientos no observados en la arcilla1 (sin modificar), estos se atribuyeron

<sup>2</sup> Silva, A.A., Dahmouche, K., Soares, B.G., 2011. Nanostructure and dynamis mechanical properties of silane-functionalized montmrrillonita/epoxy nanocomposites. Appl. Clay Sci. 54, 151-158.



a la degradación de las moléculas de modificador adsorbidas a la superficie de la arcilla por enlaces de hidrogeno, intercalado o anclado<sup>3</sup>.

En la Tabla 21 se resume los rendimientos de Arcilla3 y Arcilla1 modificadas con diferentes modificadores. En general, los resultados mostraron un mayor rendimiento de Arcilla1 respecto a Arcilla3. Esto podría ser debido a la cantidad de -OH en la superficie de la arcilla, evidenciando que Arcilla1 contiene un mayor número en su superficie, pero no se ha efectuado el análisis, ya que no era objetivo de este proyecto obtener evidencias sobre este aspecto.

Tabla 21. Rendimiento de los diferentes modificadores en Arcilla3 y Arcilla1.

Rendimiento Arcilla3		Rendimiento Arcilla1	
Arcilla modificada	Rendimiento %	Arcilla modificada	Rendimiento %
Arcilla3Porc2MOD4	19.9	Arcilla1Porc2MOD4	23.6
Arcilla3Porc2MOD5	1.9	Arcilla3Porc2MOD5	33.7
Arcilla3Porc2MOD2	1.8	Arcilla3Porc2MOD2	4.9
Arcilla3Porc2MOD3	1.4	Arcilla3Porc2MOD3	1.6

En la Tabla 22 se recopila los diferentes rendimientos obtenidos de Arcilla1 con distintas proporciones de modificador. Por lo general, respecto a la cantidad óptima de modificador a utilizar, los resultados mostraron grandes diferencias entre los porcentajes del valor teórico y el calculado, por lo que el modificador presente en la disolución no se ha anclado en su totalidad a la arcilla. Esto dio como resultado unos rendimientos bajos, a excepción de Arcilla1Poc3MOD5 con un 49,3% de rendimiento.

Tabla 22. Rendimiento de la modificación de la Arcilla1 con diferentes modificadores.

Rendimiento Arcilla1			
Organoarcilla	1	2	3
Arcilla1MOD4	18.4	23.6	18.8
Arcilla1MOD5	36.0	33.7	49.3
Arcilla1MOD2	3.3	4.9	7.5
Arcilla1MOD3	4.9	1.6	2.4

### Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 31 se representa los espectros de FTIR de Arcilla1 modificadas con diferentes concentraciones de MOD5. Se han podido observar los picos característicos de la arcilla1 a 1070-1100cm<sup>-1</sup>, correspondientes a las vibraciones de los grupos Si-O-Si<sup>4</sup>, las bandas a 3621 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones de los enlaces OH.

En relación con las evidencias en la modificación se observaron picos a 2955 y 2895cm<sup>-1</sup>, donde la Arcilla1 (sin modificar) no los tiene y están relacionados con el estiramiento

<sup>3</sup> Piscitelli, F., Posocco, P., Toth, R., Fermeglia, M., Priol, S., Mensitieri, G., Lavorgna, M., 2010. Sodium montmorillonite Silylation: Unexpected effect of the aminosilane chain length. J. Colloid Interface Sci. 351, 108-115.

<sup>4</sup> Posthumus, W., Magusin, P.C.M.M., Brokken-Zijp, J.C.M., Tinnemans, A.H.A., van der Linde, R., 2004. Surface modification of oxidic nanoparticle using 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane. J. Colloid Interface Sci. 269, 109-116.

asimétrico de los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  del modificador<sup>5</sup>. El pico a  $1700\text{ cm}^{-1}$ , se debe a las vibraciones de los grupos  $\text{C}=\text{O}$  del MOD5<sup>6</sup>.

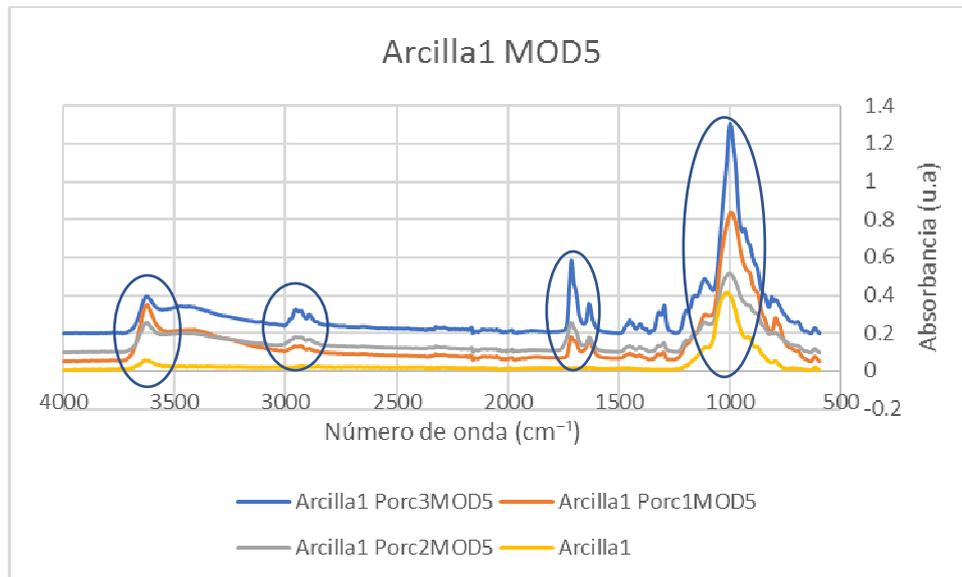


Figura 31. IR de Arcilla1 modificada con diferentes concentraciones de MOD5.

En la Figura 32 se observaron picos a  $1410\text{ cm}^{-1}$  que indicaban la presencia de enlaces  $\text{C}=\text{C}$  en la arcilla modificada debidos al grupo vinilo del MOD2<sup>7</sup>.

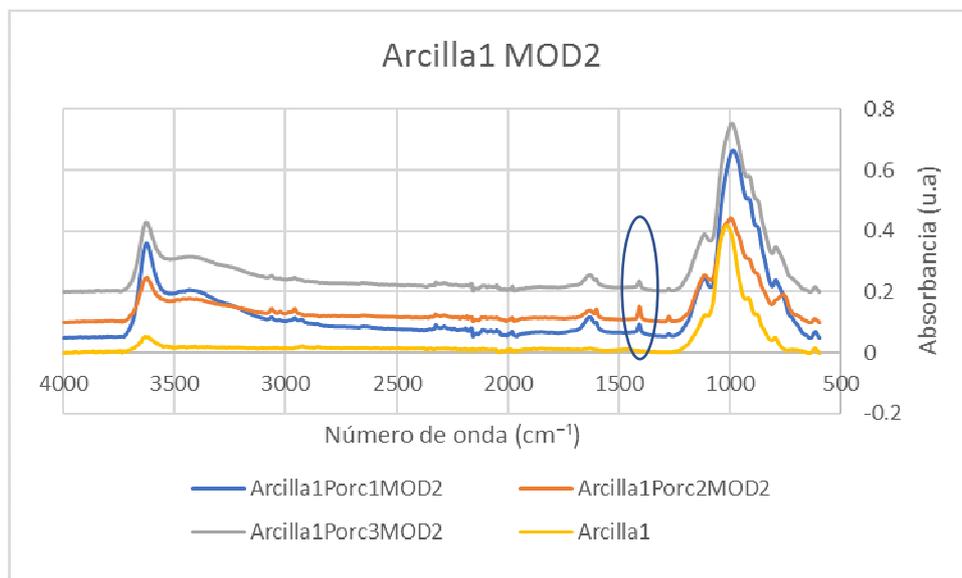


Figura 32. IR de Arcilla1 modificada con diferentes concentraciones de MOD2.

<sup>5</sup> Mishra, A.K., Allauddin, S., Narayan, R., Aminabhavi, T.M., Raju, K.V.S.N., 2012. Characterization of Surface-modified montmorillonite nanocomposites. *Ceram.Int.* 38, 929-934.

<sup>6</sup> Park, S., Kim, B., Seo, D., Rhee, K., Lyu, Y., 2009. Effects of a silane treatment on the mechanical interfacial properties of montmorillonite/epoxy nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* 526, 74-78.

<sup>7</sup> Dean, K.M., Bateman, S.A., Simons, R.A., 2007. Comparative study of UV active silane grafted and ion-exchanged organo-clay for application in photocurable urethane acrylate nano- and micro- composites. *Polymer* 48, 2231-2240.

## Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 33 se muestra los análisis de DRX con el modificador MOD4. Los difractogramas de la Arcilla1 modificada y sin modificar fueron bastante diferentes. Los picos de la Arcilla1 modificada se encontraban a valores de  $2\theta$  menores, lo que se tradujo en un incremento de la distancia entre las láminas de Arcilla1 a causa de la intercalación del modificador. La arcilla Arcilla1 mostró su pico característico a  $7.35^\circ$  y de acuerdo con diversos autores, el grupo aminopropil característico del modificador MOD4 está aproximadamente en  $4^\circ$ . En los resultados presentados se evidenció la intercalación dentro del espacio interlaminar de la arcilla.

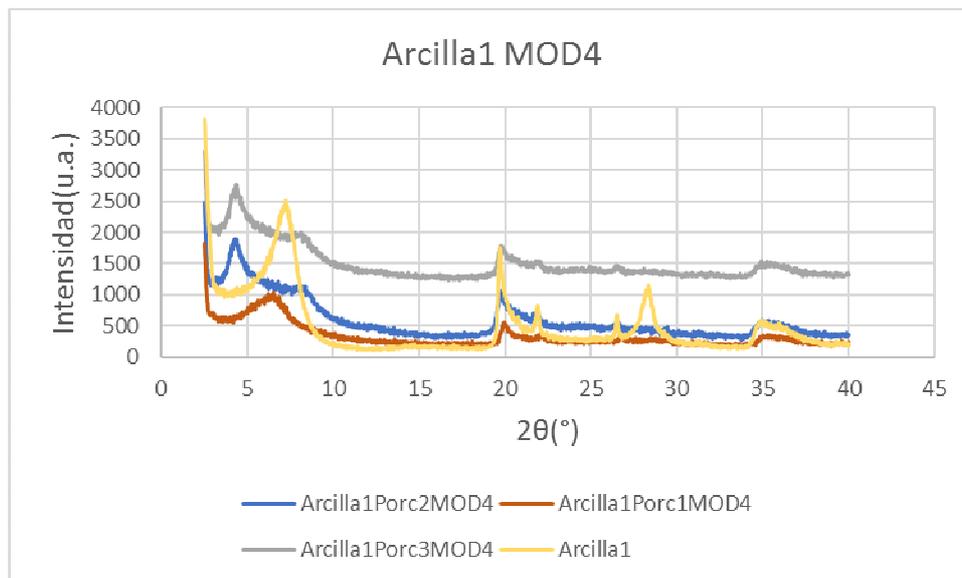


Figura 33. Análisis de difracción de rayos X (DRX) de la arcilla Arcilla1 modificada con diferentes porcentajes de MOD4.

En la

Figura 34 se muestra el difractograma de Arcilla1 (sin modificar) y Arcilla1 después de la modificación con MOD3. Los resultados de Arcilla1 modificada en diversos artículos muestran picos a  $7.12^\circ$ , quedando una distancia interlamina de la arcilla cercana a la de partida, no aumentando significativamente su espacio interlamina<sup>8</sup>.

<sup>8</sup> Maisanaba, S., Ortuño, N., Jordá-Beneyto, M., Aucejo, S., & Jos, Á. (2017). Development, characterization and cytotoxicity of novel silane-modified clay minerals and nanocomposites intended for food packaging. *Applied Clay Science*, 138, 40-47.

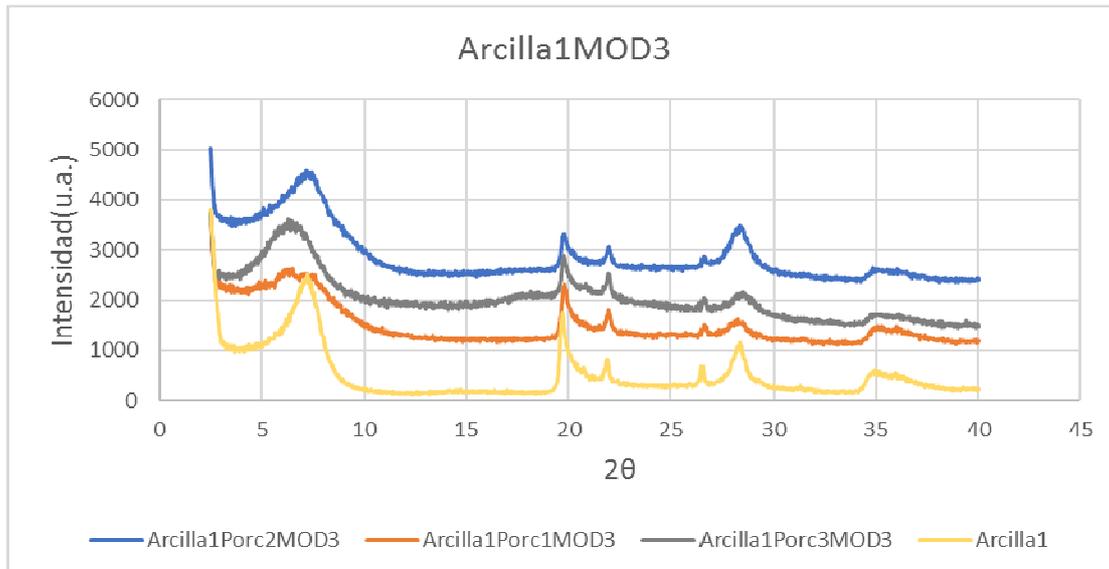


Figura 34. Difracción de rayos X (DRX) de la arcilla Arcilla1 a diferentes porcentajes de MOD3.

Los resultados de la Tabla 23 resume y evidencia el resultado de nuestro análisis, el aumento del espaciado interlamilar de la Arcilla1 a causa de la intercalación de los distintos modificadores, con MOD4 pasó de un espaciado inicial de 12,03Å a casi duplicarlo con una distancia de 17,80Å. En el caso de MOD5, el espaciado de la arcilla se ha visto modificado y aumentado, pero en menor grado que en el caso del modificador MOD4, en este caso el aumento es de 12,03Å a 12,80Å. El espaciado de la arcilla Arcilla1 también se ha visto aumentado de 12,03Å a 12,44Å con el modificador MOD2. Por último, el espaciado interlamilar de la arcilla Arcilla1 con el modificador MOD3 es de 12,30Å, por lo que ha supuesto un pequeño aumento con respecto a la arcilla no modificada 12,03 Å.

Tabla 23. Valores 2θ, espacio basal y espacio interlamilar de las modificaciones estudiadas.

Muestra	2θ (°)	d <sub>001</sub> (Å)
Arcilla1	7,35	12,03
Arcilla1Porc1MOD4	4,96	17,80
Arcilla1Porc1MOD5	6,91	12,80
Arcilla1Porc1MOD2	7,11	12,44
Arcilla1Porc1MOD3	7,18	12,30

### Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 35 se muestra las imágenes por SEM de la muestra Arcilla2Porc2MOD2. Se ha apreciado, por lo general, que todas las muestras analizadas tienen estructuras similares, se distinguen formas rectas, planas y angulosas. Además, aprecian grietas en toda la superficie (típico en este tipo de minerales).

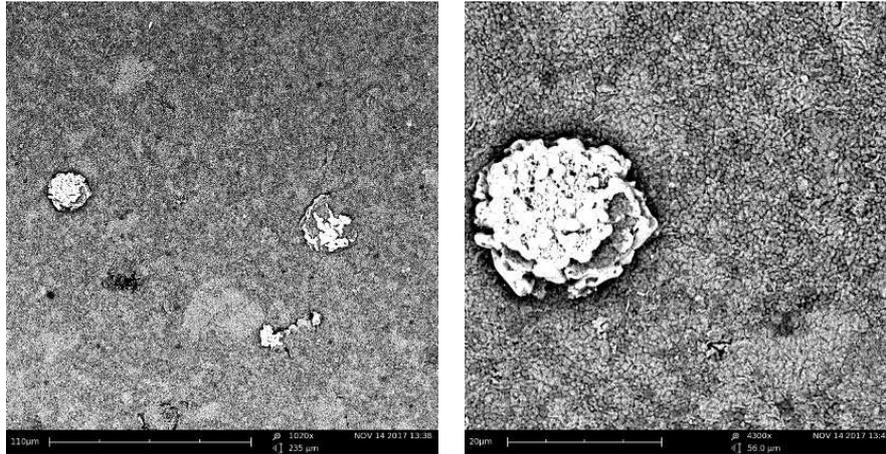


Figura 35. Microscopía electrónica de barrido de la muestra Arcilla2Porc2MOD2 (110 y 20µm).

Tras los ensayos realizados podemos concluir que la funcionalización por intercambio catiónico presentó un mayor rendimiento que la funcionalización por silanización, esto es debido a que las reacciones que se dan para el anclaje son muy diferentes entre ellas, la primera depende de la capacidad de intercambio catiónico (CEC) de la arcilla, y la segunda de la cantidad de -OH que presente en la superficie de la arcilla. Las modificaciones con menores porcentajes de modificador fueron más estables, esto fue debido a que la arcilla (polar) fue modificada con agentes menos polares que provocaban una pérdida de polaridad en las zonas modificadas, es por ello por lo que, a mayor concentración de modificador, estas resultaron ser menos estables. Por último, dentro de la ruta de silanización el modificador que mejor se comportó en cuanto a la estabilidad fue MOD2 y la modificación que más abrió el espaciado interlamilar de la arcilla fue MOD4.

#### T4.3. Determinación del intervalo óptimo para su utilización como carga del recubrimiento

**Participantes:** ITENE, ITC-AICE, AIDIMME

##### Pavimentos cerámicos

El porcentaje inicial de carga adicionado fue, en todos los casos, de un 3% en peso. A partir de los resultados obtenidos en la variación de las propiedades estéticas y de resistencia al rayado de estos recubrimientos debida a las diferentes cargas fueron las propiedades analizadas para seleccionar el intervalo óptimo de utilización de las diferentes cargas-se optimizó el intervalo a utilizar para cada carga y despreciar aquellas que se consideraron menos adecuadas.

Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que el esmalte de protección seleccionado para adicionar las cargas presenta una buena resistencia frente al desgaste por tránsito peatonal, por lo que la adición de las cargas estudiadas no producía cambios significativos en las mismas. No obstante, mediante la realización de ensayos adicionales (determinación de la resistencia al rayado de los recubrimientos e incorporación de las micro y nanocargas en otras matrices cerámicas) se pudo comprobar que estas cargas actúan como fase de refuerzo de los vidriados, mejorando la resistencia al desgaste de aquellos recubrimientos con peor comportamiento frente al desgaste.

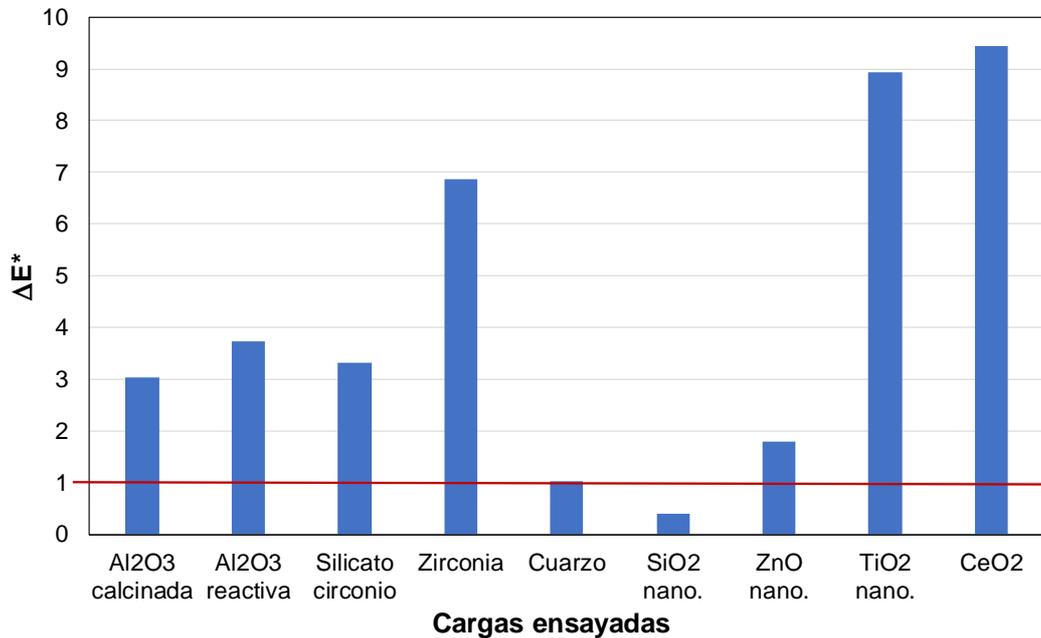


Figura 36. Variación en el color producida por las diferentes cargas. Adición de un 3% en peso.

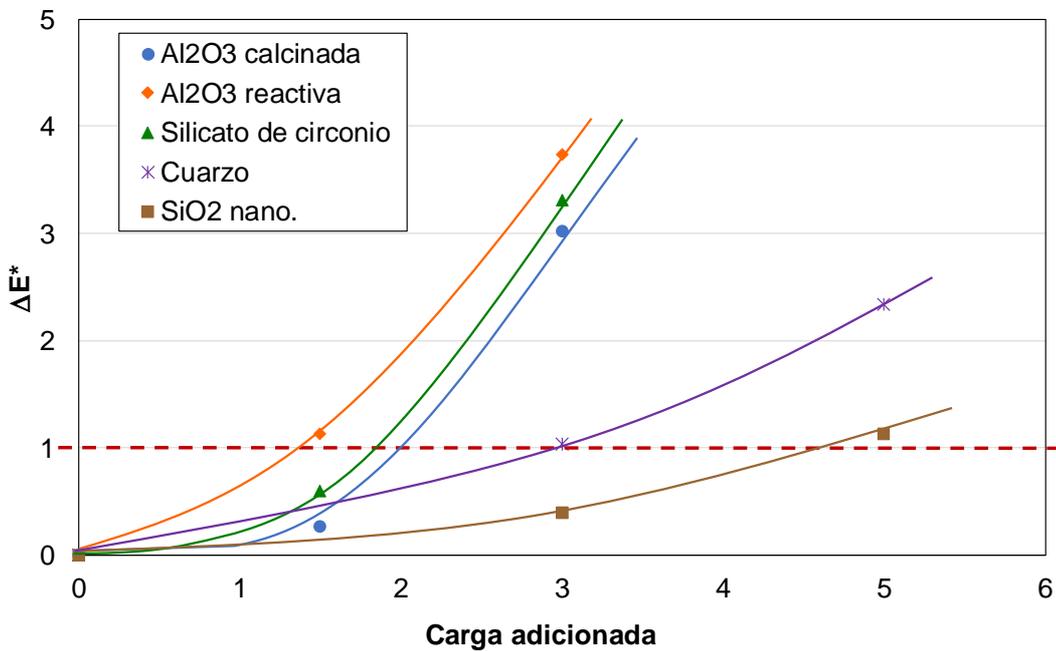


Figura 37. Variación del color del recubrimiento en función del porcentaje de carga adicionado

Teniendo en cuenta las propiedades técnicas y estéticas de los vidriados, las cargas seleccionadas para la obtención de recubrimientos con elevada resistencia frente al desgaste, así como el intervalo óptimo de utilización de cada una de ellas son:



- ✓ Alúmina calcinada, en una proporción del 1,5% en adición.
- ✓ Alúmina reactiva, en una proporción de 1,5-2% en adición
- ✓ Silicato de circonio, en una proporción de 1,5-2% en adición.
- ✓ Cuarzo, en una proporción de hasta el 5% en adición
- ✓ SiO<sub>2</sub> nanométrica, en una proporción de hasta el 5% en adición

### Suelos de madera y derivados

Se realizaron pruebas para determinar el intervalo óptimo con las dispersiones de cargas iniciales, con las cargas minerales seleccionadas por los 3 centros, con la serie de nanoarcillas modificadas preparadas por ITENE y con el aditivo híbrido, siendo las primeras propiedades que se evaluaban, la compatibilidad química, la estabilidad y la variación de aspecto (brillo, transparencia, defectos superficiales).

Inicialmente, mientras se seleccionaban las cargas minerales por los tres centros, se realizaron pruebas de mezcla y aplicación con una de las bases orgánicas en base agua, P0, y las dispersiones de cargas comerciales seleccionadas, de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, en dos concentraciones diferentes, con el fin de saber si la adición de cargas en dispersión modificaba las propiedades de las matrices orgánicas base, mientras se iban seleccionando las cargas para mejorar las resistencias al desgaste. Se vio que estas adiciones, o disminuían considerablemente el brillo del producto base, o provocaban la pérdida de transparencia e, incluso, la aparición de opacidad y velado, además de disminuir los valores de dureza Persoz respecto del producto base.

Una vez seleccionadas, por los tres centros, las cargas para aumentar la resistencia al desgaste, (partículas de cuarzo, alúmina, silicato de circonio, zircona estabilizada y nanoarcilla modificada 1), se prepararon mezclas de la base orgánica P2\_F, con las diferentes cargas en porcentaje del 10%, excepto con grafeno, con el que se trabajó al 5% debido a su baja densidad y elevada coloración. Este porcentaje se escogió basándonos en los porcentajes que se utilizan en la incorporación de cargas convencionales, entre un 10 y un 15%. La incorporación de las cargas a la matriz base se realizó en todos los casos mediante agitación mecánica. Tras la preparación de cada mezcla, se realizaron aplicaciones sobre vidrio de 150 micrómetros de espesor en húmedo mediante rodillo aplicador, y se curaron las muestras en túnel de curado UV (2 lámparas de Hg). Un ejemplo de las muestras aplicadas se puede ver en la Figura 38.

Las mezclas con cuarzo y con la nanoarcilla modificada inicial MOLDCLAY son las que mejor aspecto presentan en cuanto a menor variación de transparencia respecto del producto base y en cuanto a la obtención de películas uniformes, lisas y sin defectos superficiales, como puntos de aguja, cráteres, grumos, etc. Mientras que las mezclas con zircona, alúmina calcinada y grafito pasan a ser opacas.



Matriz orgánica P2F



P2F + Modclay (10%)



P2F + Alúmina reactiva (10%)



P2F + Circona Tz-3YX (10%)



P2F + Cuarzo (10%)



P2F + Alúmina calcinada (10%)



P2F + Silicato de circonio (10%)



P2F + Grafito 1 (5%)

Figura 38. Películas de las mezclas con cargas minerales al 10 % una vez curadas.

En la Tabla 24 se resume la valoración de aspecto de las muestras aplicadas y curadas, en cuanto a transparencia y defectos superficiales.



Tabla 24. Resumen valoración de aspecto de las muestras una vez curadas.

Muestras	Observaciones tras valoración visual
<b>P2F + nanoarcillas modificadas (10%)</b>	Sin problemas de dispersión/ homogenización de la carga que ya estaba predispersada. Aplicación correcta, sin defectos superficiales. Ligera pérdida de transparencia.
<b>P2F + Alúmina reactiva (10%)</b>	Incorrecta dispersión de la carga en el fondo. Acabado rugoso debido a la presencia de estas partículas en superficie. Pérdida de transparencia importante
<b>P2F + Circona Tz-3YX (10%)</b>	Incorrecta dispersión de la carga en el fondo. Acabado con cierta rugosidad debido a las partículas que no están bien dispersadas Pérdida de transparencia muy severa, película prácticamente opaca de color blanco.
<b>P2F + Cuarzo (10%)</b>	Correcta dispersión de la carga. Pérdida de transparencia moderada.
<b>P2F + Alúmina calcinada (10%)</b>	Incorrecta dispersión de la carga en el fondo. Acabado rugoso debido a la presencia de éstas partículas en superficie Pérdida de transparencia muy significativa.
<b>P2F + Silicato de circonio (10%)</b>	Incorrecta dispersión de la carga en el fondo. Acabado ligeramente rugoso debido a la presencia de estas partículas en superficie. Pérdida de transparencia moderada.
<b>P2F + Grafeno 1 (5%)</b>	Se observa en la película obtenida una distribución uniforme de partículas (muy finas) del grafeno en la superficie, lo que le confiere cierta microrugosidad. Película opaca de un color negro intenso.

Pero además del aspecto, en las muestras aplicadas, se evalúa la variación de brillo, la dureza Persoz, y la resistencia al frote, como consecuencia de la adición de cargas. Los resultados se presentan en el apartado 2.2.2 del entregable E4.1 y se resumen a continuación.

Tras la valoración de aspecto de las mezclas aplicadas y curadas, se decidió preparar nuevas mezclas al 2%, excepto con grafeno que se rebajó del 5% inicial al 0,5%, para ver si conseguíamos mejorar la transparencia y los defectos por dispersión inadecuada de las cargas observados en alguna de las mezclas anteriores. Al disminuir el porcentaje de carga, se consigue eliminar los defectos debidos a la dispersión inadecuada de las mismas detectadas en algunas de las mezclas al 10% y, por otra parte, en las muestras con opacidad, aunque ésta se reduce, no se consigue eliminar, de modo que el mejor aspecto y la mayor transparencia se sigue consiguiendo con las mezclas con cuarzo y con la nanoarcilla modificada inicial MOLDCLAY. A continuación se resumen algunos de los resultados obtenidos.

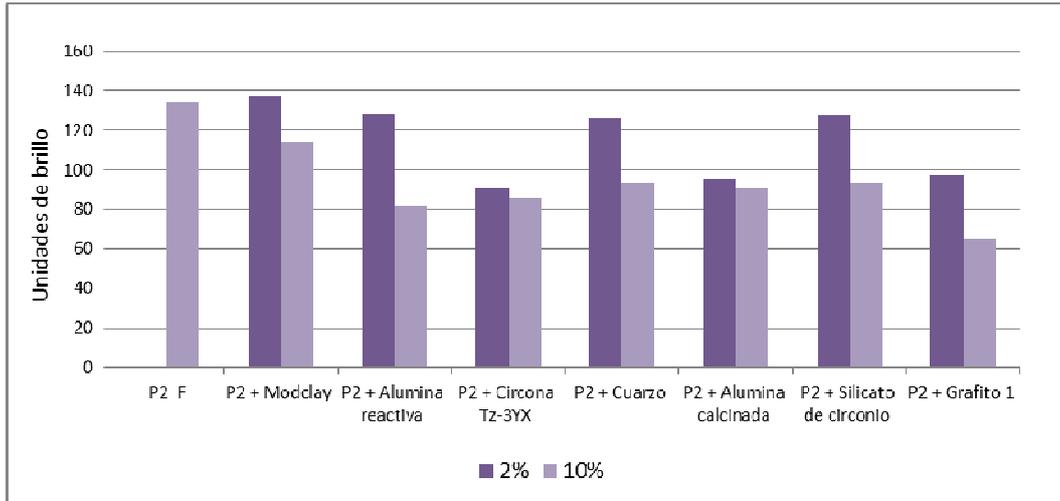


Figura 39. Variación del brillo respecto del producto base con la adición de las cargas al 2 y 10%. Medidas de brillo a 60°.

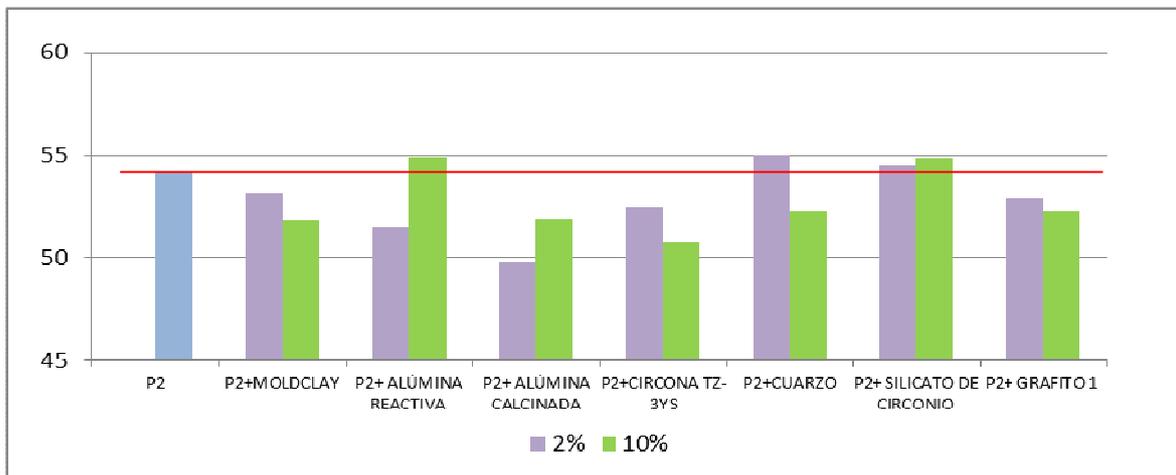


Figura 40. Variación de la dureza Persoz respecto del producto base con la adición de las cargas al 2 y 10%.

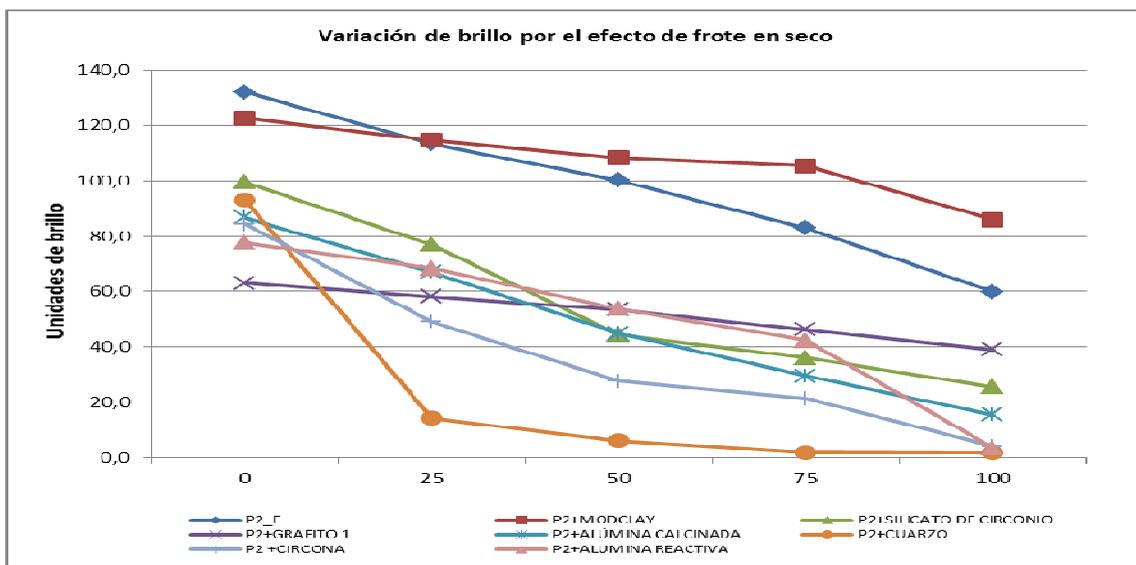


Figura 41. Porcentaje de variación de brillo calculado respecto del brillo inicial en las mezclas al 2%.

En base a los resultados obtenidos en el apartado anterior en cuanto a transparencia, defectos superficiales y resistencia al frote, se descartó seguir trabajando con las cargas minerales y centrarnos en la utilización de nanoarcillas modificadas, pero, puesto que la resistencia conseguida no parecía suficiente en el estudio anterior, ITENE preparó nuevas nanoarcillas modificadas, Tabla 2 del entregable E 4.1.

La incorporación de las nanoarcillas a la matriz base se realizó del mismo modo que en los casos anteriores, mediante agitación mecánica. Inicialmente se realizaron pruebas con la base P2\_F y P2\_A y la nanoarcilla 12, N116\_APTES, al 5 y 20%, consiguiéndose los mejores resultados de aspecto y transparencia con la base P2\_F, con los dos porcentajes. En el caso de la base P2\_A, no se consigue una correcta dispersión de la nanoarcilla incorporada al 5%, observándose gran cantidad de burbujas ocluidas, Figura 42, que no desaparecen ni tras el tiempo de pre vaporación previo al curado, siendo la situación peor al 20%, además de que en esta se forma una película blanca opaca, Figura 43, que a las 72h, después del curado, se agrieta y desprende del soporte debido, probablemente, a que se generan tensiones internas en la matriz polimérica por el exceso de cargas entre las intrínsecas y las incorporadas,



P2\_A + 12 (N116\_APTES) (5%)

*Figura 42. Película con pérdida de transparencia y gran cantidad de burbujas ocluidas porque no desaparecen ni tras el tiempo de pre evaporación previa al curado.*



*Figura 43. Películas de las mezcla P2\_A +12 al 20%, a las 72 horas del curado.*

Además del aspecto, en las muestras aplicadas, se evalúa la variación de brillo, de la dureza Persoz, y de la resistencia al frote, como consecuencia de la adición de cargas. Los resultados se presentan en el apartado 2.2.3.1 del entregable E4.1.

A continuación se probaron las doce nanoarcillas modificadas con la base P2\_F al 5%. Se escogió seguir trabajando en esta etapa con la base P2\_F, mayor transparencia y menor

contenido en cenizas, es decir en cargas, y por ello, menos probabilidad de problemas de incompatibilidad. Tras la preparación de cada mezcla, en todos los casos, se realizaron las aplicaciones sobre vidrio, en las mismas condiciones que en las mezclas anteriores: aplicación de una película de 150 micrómetros de espesor en húmedo, mediante rodillo aplicador sobre probetas de vidrio, y curado en túnel de curado UV utilizando 2 lámparas de Hg a una velocidad de 3m/min.

En todas las muestras preparadas se consigue una dispersión de la carga adecuada y una mezcla homogénea, y dan lugar a películas altamente transparentes y libres de defectos superficiales, que permitirían mantener la definición del diseño impreso mediante inkjet, Figura 44.

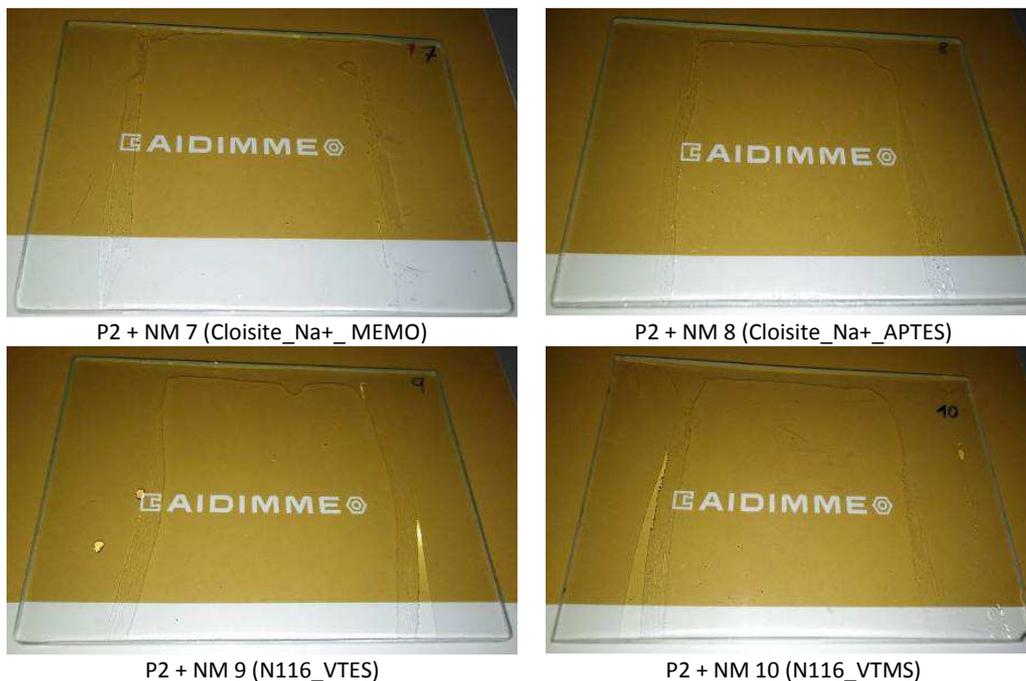


Figura 44. Ejemplo de muestras preparadas. Películas de las mezclas con diferentes modificaciones de nanoarcillas al 5% una vez curadas. Elevada transparencia.

En lo que respecta a la variación de brillo, la incorporación de las diferentes modificaciones de nanoarcilla tiene distinto efecto, aumento o disminución, sobre el brillo, Figura 45. Y en la variación de la dureza Persoz no se detectan diferencias significativas respecto del valor obtenido para la base orgánica sin cargas. Mientras que en el caso de la resistencia al frote, se observa que la tendencia en todos los casos es la misma, tiende a disminuir conforme avanza el número de ciclos de frote, en mayor o menor medida dependiendo de la carga incorporada. Puesto que parecían verse 4 grupos diferentes, se analiza la variación de la medida por tipo de nanoarcilla y por tipo de modificador pero no se detecta una tendencia clara de comportamiento que dependa de estos. Atendiendo al porcentaje de variación de brillo a 20° de cada muestra calculado respecto de su brillo inicial, Figura 46, la mezcla P2+10, N116\_VTMS es la que mejor se comporta de todas, y en general se podría decir que la nanoarcilla N116 es la que mejor se comporta, excepto cuando el modificador es APTES.

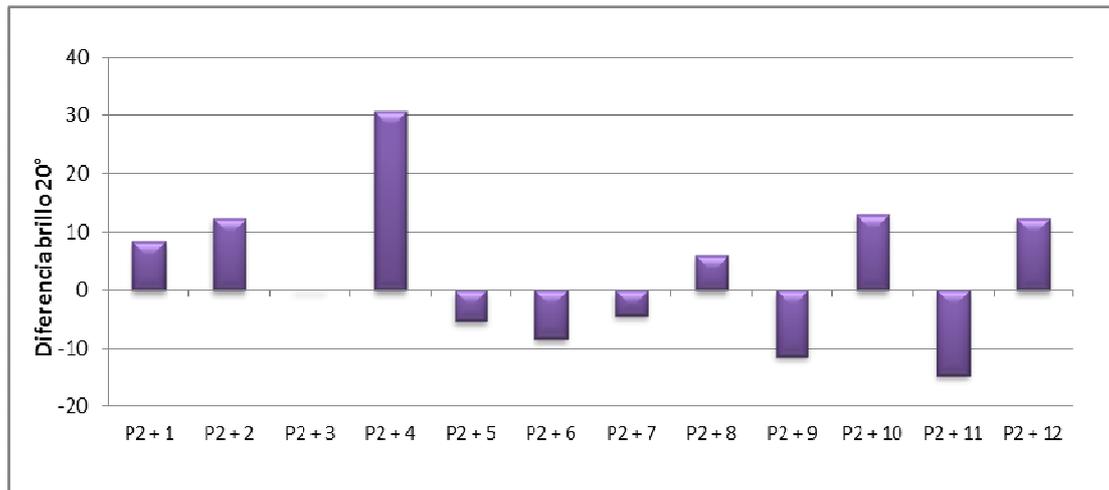


Figura 45. Diferencia de brillo, medida a 20°, de las diferentes mezclas respecto del brillo de la matriz base.

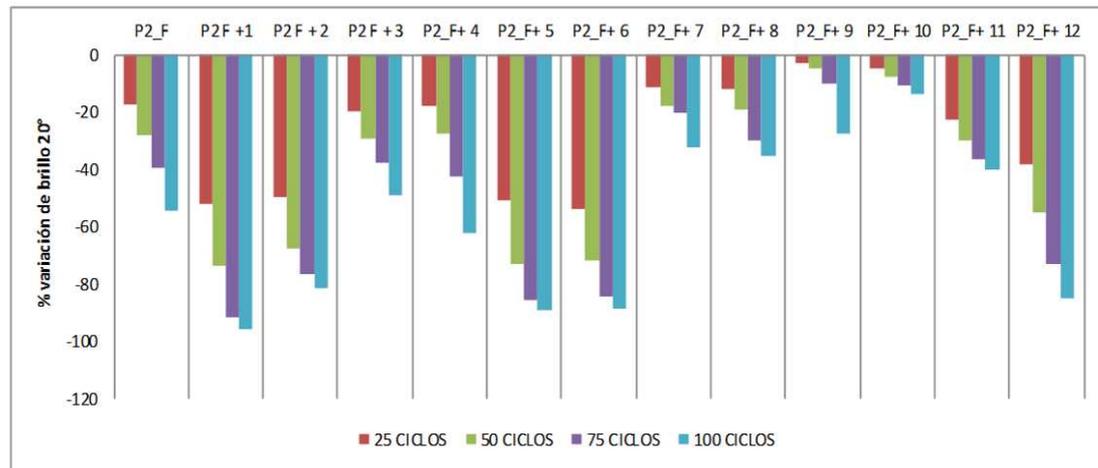


Figura 46. Porcentaje de variación de brillo a 20° de cada mezcla calculado respecto de su brillo inicial para los distintos ciclos de frote.

Conforme se fue avanzando en la tarea 4.2, y dado que los resultados no eran los esperados, se decidió probar con un **aditivo híbrido orgánico – inorgánico**. Se trata de un polímero basado en óxidos de silicio y zirconio modificados superficialmente con silanos que a su vez están funcionalizados con grupos metacrilato y que puede ser utilizado con bases orgánicas de curado UV, como son las bases seleccionadas para los sustratos de madera y derivados. Se prepararon mezclas al 4, 8 y 15%, en este caso con las bases P2\_F y P2\_A. Se aplicaron y curaron en las mismas condiciones que las anteriores, y se evaluaron las mismas propiedades.

En las mezclas con P2\_F la película que se obtiene es altamente transparente y con brillo igual que el producto base, independientemente del porcentaje de incorporación del aditivo, no detectándose defectos superficiales. Mientras que en las mezclas con P2\_A, la transparencia es menor y se trata de películas mate, pero con el mismo aspecto que el producto de partida, no observándose variación por efecto del aditivo ni por el porcentaje de incorporación.

En las medidas de brillo, se detecta que la adición del aditivo a la base P2\_F provoca mayor variación que cuando se incorpora a la base P2\_A, pero no supone un problema en ninguno de

los casos. En las medidas de dureza Persoz, con ambas matrices se observa un incremento, respecto de cada producto base, al incorporar el aditivo híbrido, siendo mayor el incremento cuanto mayor es el porcentaje añadido.

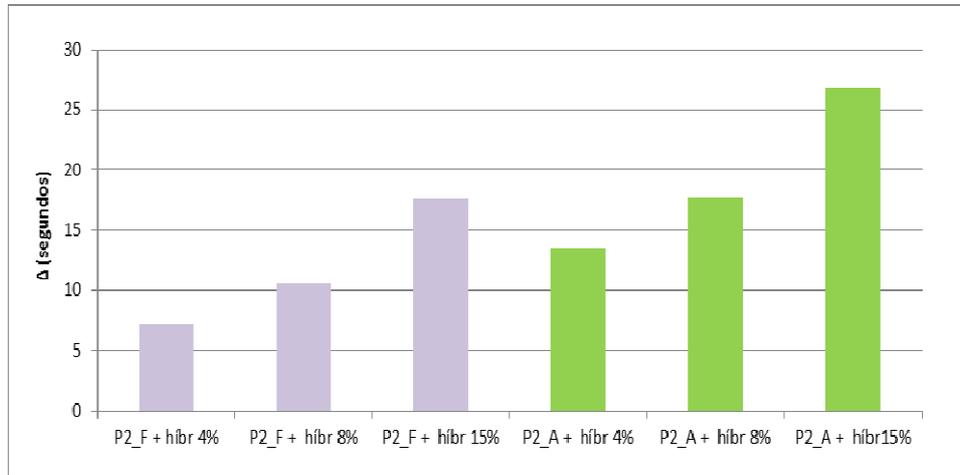


Figura 47. Variación de la dureza Persoz respecto de las matrices base, P2\_F y P2\_A, al incorporar el aditivo híbrido en diferente porcentaje.

En la prueba de resistencia al frote, En la mezcla del aditivo híbrido con la matriz P2\_F se observa una caída brusca del brillo tras los primeros 25 ciclos independientemente del porcentaje añadido, no mejorándose el comportamiento de la matriz base. En cambio, en la mezcla del aditivo híbrido con la matriz P2\_A, en todos los casos se mejora ligeramente el comportamiento de la matriz base, que ya de por si se comporta mejor que la matriz P2\_F en esta prueba.

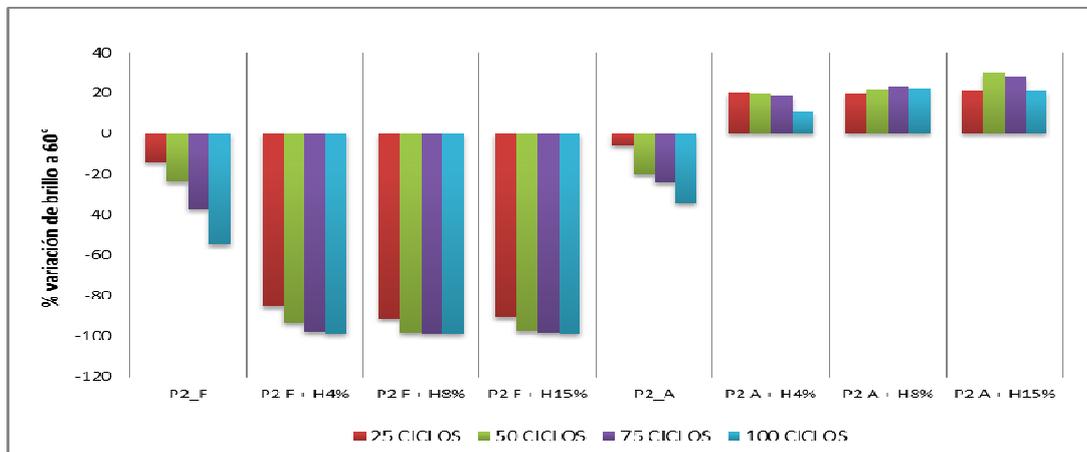


Figura 48. Porcentaje de variación para los distintos ciclos de frote calculados respecto de las medidas a 60°.

En lo que respecta a las bases comparadas en esta tarea, P2\_F y P2\_A, la mejor opción en cuanto a transparencia se consigue con la base orgánica P2\_F, que no contiene cargas intrínsecas y, tiene una elevada transparencia de partida. En general es compatible con casi todas las cargas estudiadas, pero o bien disminuyen sus prestaciones técnicas intrínsecas o, no se consigue una mejora significativa de las mismas, posiblemente porque sus propiedades mecánicas intrínsecas ya son elevadas.



Entre la base P2\_F y P2\_A, la primera es más compatible con las diferentes nanoarcillas estudiadas, mientras que en la segunda dependiendo del tipo de nanoarcilla, del modificador y del porcentaje de incorporación se pueden llegar a provocar defectos superficiales importantes, incluso de tensiones internas en la matriz orgánica que provoquen la aparición de grietas y deslaminación, posiblemente por incompatibilidad entre las cargas incorporadas y las intrínsecas de la matriz P2\_A.

De entre todas las cargas utilizadas los mejores resultados se consiguen con el aditivo híbrido orgánico – inorgánico. Es compatible con los dos tipos de bases utilizadas, P2\_F y P2\_A, sin cargas de partida y con cargas inorgánicas intrínsecas, no afectando al aspecto, manteniendo la transparencia de partida y no generando la aparición de defectos superficiales, pero solo se consigue una mejora de la resistencia al desgaste más significativa con la base P2\_A.

### Materiales para envase

Se midieron las estabildades de tres tipos de arcillas modificadas con diferentes modificadores (Figura 49). En concreto, los modificadores son MOD2, MOD3, MOD4 y MOD5. Se ha observado un comportamiento diferente según el tipo de arcilla usada en la reacción. Arcilla3 aumenta ligeramente, por lo general, su índice de inestabilidad con la adición de modificador, mientras que, Arcilla1 y Arcilla2, el comportamiento es el contrario, siendo más estable aquella que contenía arcillas modificadas en el disolvente, excepto en las muestras Arcilla1 y Arcilla2 modificadas con MOD5. Dado que la estabilidad de partida de Arcilla1 es menor y sus frentes de extinción son más estables cuando ésta se encuentra modificada, se decidió optimizar del modificador con esta arcilla, con el fin de obtener recubrimientos de altas prestaciones barrera homogéneos y de mejor calidad en la mezcla.

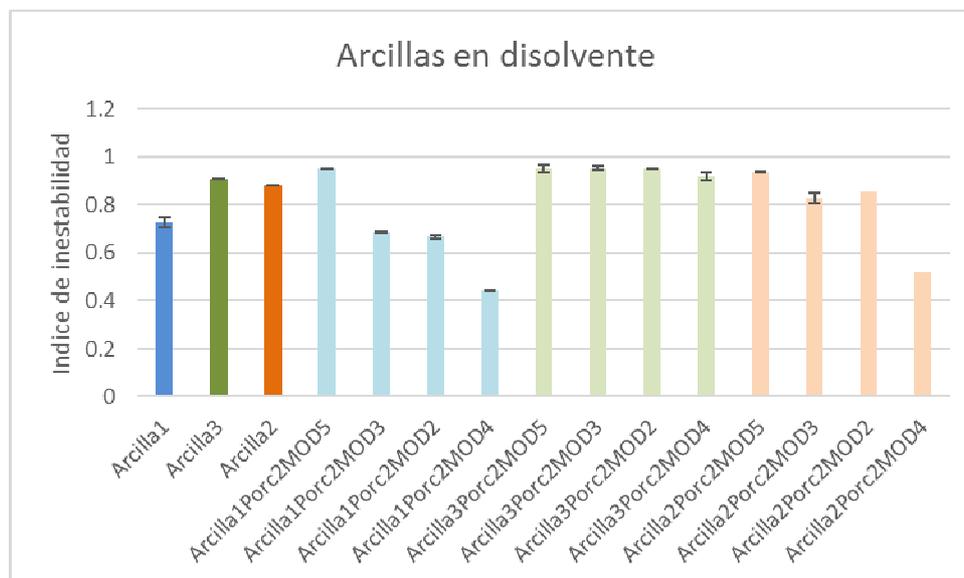


Figura 49. Índices de inestabilidad de diferentes arcillas.



**PT5. Preparación de grafeno para uso como aditivo en los distintos recubrimientos protectores**

**Responsable:** ITENE

**Participantes:** ITC-AICE, AIDIMME

El objetivo de este paquete de trabajo es el desarrollo y caracterización de grafeno con las propiedades óptimas para ser usado como aditivo en los distintos recubrimientos

Este paquete de trabajo se inició en la anualidad anterior y se ha finalizado en esta (Diciembre 2017). Se ha emitido el siguiente entregable:

- E5.1 Desarrollo y caracterización de grafeno para ser usado como aditivo en tintas para los distintos sectores recubrimientos (12/2017).

T5.1. Optimización de las condiciones de molienda del grafito

En la primera anualidad se utilizaron diferentes tipos de molinos (bolas planetario, discos, bastidores, etc.) y diferentes condiciones de molienda (rpm, tiempo, tipo de vaso y bolas). Para optimizar las condiciones de molienda del grafito el primer paso ha sido desaglomerar el grafito en vía seca mediante diferentes molinos. El ITC-AICE ha colaborado con ITENE en la molienda de grafito, mediante la realización de ensayos a escala de laboratorio con los diferentes equipos de que dispone el ITC-AICE.

Durante el 2017 la molienda se ha centrado casi fundamentalmente en molinos planetarios con bolas.

En la siguiente tabla se resume la molienda realizada. Las 3 o 4 primeras letras del código se refieren al grafito empleado. Las 3 cifras numéricas siguientes se refieren a las rpm empleadas y el/los número/s que precede/n a la H es el tiempo de molienda en horas. El sufijo AC se refiere a que se emplearon bolas de acero, en caso contrario, se emplearon bolas de ágata.

*Tabla 25. Resumen de las muestras obtenidas por molienda seca.*

Muestra
GAA400R3H
GAA400R6H
GAA500R3H
GAA600R1.5H
GAA600R2.5H
GAA600R3H
GAA650R1.5H
GAA650R2.5H
GAA650R3H
GAA650R4H
GAA600R1.5HAC
GAA600R2.5HAC
GAA600R3HAC
GAA650R1.5HAC
GAA650R2.5HAC

GAA650R3HAC
GAA650R4HAC
GAAP
GAAP500R3H
GAAP600R1.5H
GAAP600R2.5H
GAAP600R3H
GAAP650R1.5H
GAAP650R2.5H
GAAP650R3H
GAAP650R4H
GAAP600R1.5HAC
GAAP600R2.2HAC
GAAP600R3HAC
GAAP650R1.5HAC
GAAP650R2.5HAC
GAAP650R3HAC
GAAP650R4HAC
GSA
GSA500R3H
GSA600R1.5H
GSA600R2.5H
GSA600R3H
GSA650R1.5H
GSA650R2.5H
GSA650R3H
GSA650R4H
GSA300R10HAC
GSA500R3HAC
GSA600R1HAC
GSA600R1.5HAC
GSA600R2.5HAC
GSA600R3HAC
GSA650R1.5HAC
GSA650R2.5HAC
GSA650R3HAC
GSA650R4HAC
GAC
GAC500R3H
GAC600R1.5H
GAC600R2.5H
GAC600R3H
GAC650R1.5H
GAC650R2.5H
GAC650R3H
GAC650R4H
GAC600R1.5HAC
GAC600R2.5HAC
GAC600R3HAC

GAC650R1.5HAC
GAC650R2.5HAC
GAC650R3HAC
GAC650R4HAC

La siguiente tabla recoge las moliendas hechas en base húmeda. La M es de melamina y SDS del surfactante dodecilsulfato sódico.

*Tabla 26. Resumen de las muestras obtenidas por molienda húmeda.*

GAAM400R3H
GAAM400R6H
GAAM650R3H
GAAM650R4H
GAASDS400R3H
GAASDS650R3H
GAASDS650R4H
GAAPM400R6H
GAAPM650R3H
GAAPM650R4H
GAAPSDS650R3H
GAAPSDS650R4H
GSAM650R3H
GSAM650R4H
GSASDS650R3H
GSASDS650R4H

Finalmente, se estudió la viabilidad del secado de cuatro de estas muestras en las instalaciones del ITC, haciendo uso de dos tecnologías de secado diferente.

Por una parte, se llevó a cabo el secado de la suspensión de grafeno utilizando un atomizador Mobile Minor de la empresa NIRO (Figura 50) y de un liofilizador Lyoquest de Telstar utilizado para la liofilización de las muestras (Figura 51). Las condiciones de secado utilizadas en cada caso se detallan en el entregable E5.1



Figura 50. Equipo de laboratorio de secado por atomización Niro.



Figura 51. Imagen del liofilizador Lyoquest de Telstar.



En el caso de la atomización, la muestra suministrada se tuvo que diluir mucho para tener suficiente cantidad de material para llenar el circuito de alimentación del atomizador, y no se pudo recoger material en el ciclón.

En la Figura 52 se muestra el aspecto de las muestras secadas por liofilización.



Figura 52. Muestras de grafeno secadas por liofilización

### T5.2. Optimización de las condiciones de exfoliación del grafito

Se realizó la exfoliación del grafito en diferentes condiciones. Se prepararon dispersiones de grafito GAA en isopropanol, a una concentración de 18g/L y 32g/L. Se empleó una sonda de ultrasonidos que operaba a 20 KHz de frecuencia y una amplitud del 40%. Las muestras se sonicaron durante 1h y 5h. Los resultados de MasterSizer concluyeron que hubo un descenso muy pequeño del tamaño de partícula del grafito original. Como conclusión, se vio que la eficiencia de la exfoliación por ultrasonidos era muy baja. A la hora de separar la parte exfoliada se hizo por decantación y centrifugación. Durante el proceso de centrifugación, el grafeno de pocas láminas se volvería a aglomerar perdiendo la exfoliación.

### T5.3. Caracterización del grafeno desarrollado

Los distintos grafenos obtenidos se han caracterizado mediante diversas técnicas de caracterización: MasterSizer, Raman, TEM, AFM, TG, IR y DRX. Se recogen algunos experimentos más concluyentes a modo de resumen debido a la gran extensión del entregable. Además, se realizaron modificaciones de grafeno con distintos modificadores para modificar su energía superficial (hidrofobicidad) siguiendo la norma ISO9277. Sin embargo, la funcionalización del óxido de grafeno no fue efectiva como se pudo comprobar mediante TG y no se prosiguió con la medida de la energía superficial.

- DRX

Algunas muestras se analizaron por difracción de rayos X y mediante la ecuación de Scherrer se calcularon tamaños de cristal, que se recogen en la siguiente tabla. Las muestras Av-Plat-2 y AVAN-GRP2-i son dos grafenos comerciales de Avanzare y se usaron como comparación.



Muestra	Tamaño cristal (nm)
Av-Plat-2	4,9
AVAN-GRP2-i	6,4
GAA	20,7
GAA650R4H	32,7
GAA650R4HAC	6,0
GAAM650R3H	18,1
GAAM300R3H	18,1
GAASDS650R4H	26,3
GAAP	36,3
GAAP600R3HAC	5,0
GAAP650R4H	20,4
GAAP650R4HAC	16,3
GAAPSDS650R4H	20,9
GAC	40,8
GAC650R4HAC	29,1
GAC650R4H	27,2
GSA	32,9
GSA650R4HAC	1,4
GSA650R4H	27,2
GSASDS650R4H	38

En general, si se compara la molienda con bolas de acero y bolas de ágata, dentro de una misma serie, se observa que las de acero propician tamaños de cristal menores que las de ágata. Es decir, que con bolas de acero se obtienen tamaños de partícula menores y por tanto la molienda es más efectiva. Esto se puede explicar por la mayor densidad del acero y consecuentemente una mayor energía cinética de las bolas que chocan contra las partículas.

#### PT6. Desarrollo de los recubrimientos finales protectores y evaluación de las propiedades

**Responsable:** AIDIMME

**Participantes:** ITC-AICE, ITENE

Los objetivos de este paquete de trabajo son:

- Obtener recubrimientos, susceptibles de ser aplicados mediante impresión inkjet que den lugar a materiales resistentes al desgaste, sobre superficies cerámicas y de madera.
- Desarrollo de recubrimientos protectores de los diseños impresos, con elevada resistencia al desgaste, de aplicabilidad en las líneas industriales existentes para aplicación de diseños mediante tintas inkjet sobre tableros derivados de la madera.
- Obtener recubrimientos, aplicados mediante impresión flexográfica, que den lugar a materiales de envase con elevada barrera al traspaso de gases

Este paquete de trabajo se ha desarrollado en esta segunda anualidad. Se han emitido tres entregables:



- E6.1 Recubrimientos para productos cerámicos. Desarrollo, caracterización y análisis de resultados. Se ha realizado difusión pública de este entregable (12/2017).
- E6.2 Recubrimientos para productos derivados de la madera. Desarrollo, caracterización y análisis de resultados. (12/2017).
- E6.3 Recubrimientos para envases. Desarrollo, caracterización y análisis de resultados. (12/2017).

### T6.1 Recubrimientos para productos cerámicos y caracterización

#### **Participantes:** ITC-AICE

Se analizó la viabilidad del uso del grafeno como carga en recubrimientos cerámicos. Se estudiaron tres muestras de grafeno suministradas por ITENE. Dos de las muestras suministradas se obtuvieron en la ejecución del paquete de trabajo 5, correspondiendo la tercera de las muestras suministrada a una muestra comercial.

Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que el grafeno no resulta adecuado como carga en la obtención de productos cerámicos debido a las temperaturas utilizadas en la producción cerámica, obteniéndose superficies con los defectos conocidos como “pinchados” (Figura 53)

En cuanto al comportamiento frente al desgaste de los recubrimientos obtenidos, no se observaron mejoras respecto al correspondiente a un recubrimiento preparado, con fines comparativos, con una muestra de grafito suministrada por ITENE.



*Figura 53. Detalle de los pinchados en un recubrimiento obtenido con grafeno*

Se realizaron pruebas adicionales analizando la viabilidad del uso del grafeno empleando como matrices esmaltes cerámicos de baja temperatura que se utilizan habitualmente en procesos de tercer fuego. Tampoco en este caso se obtuvieron recubrimientos adecuados, debido a que

la impermeabilización del recubrimiento se produce a temperaturas inferiores a las que se producen las reacciones de descomposición del grafeno.

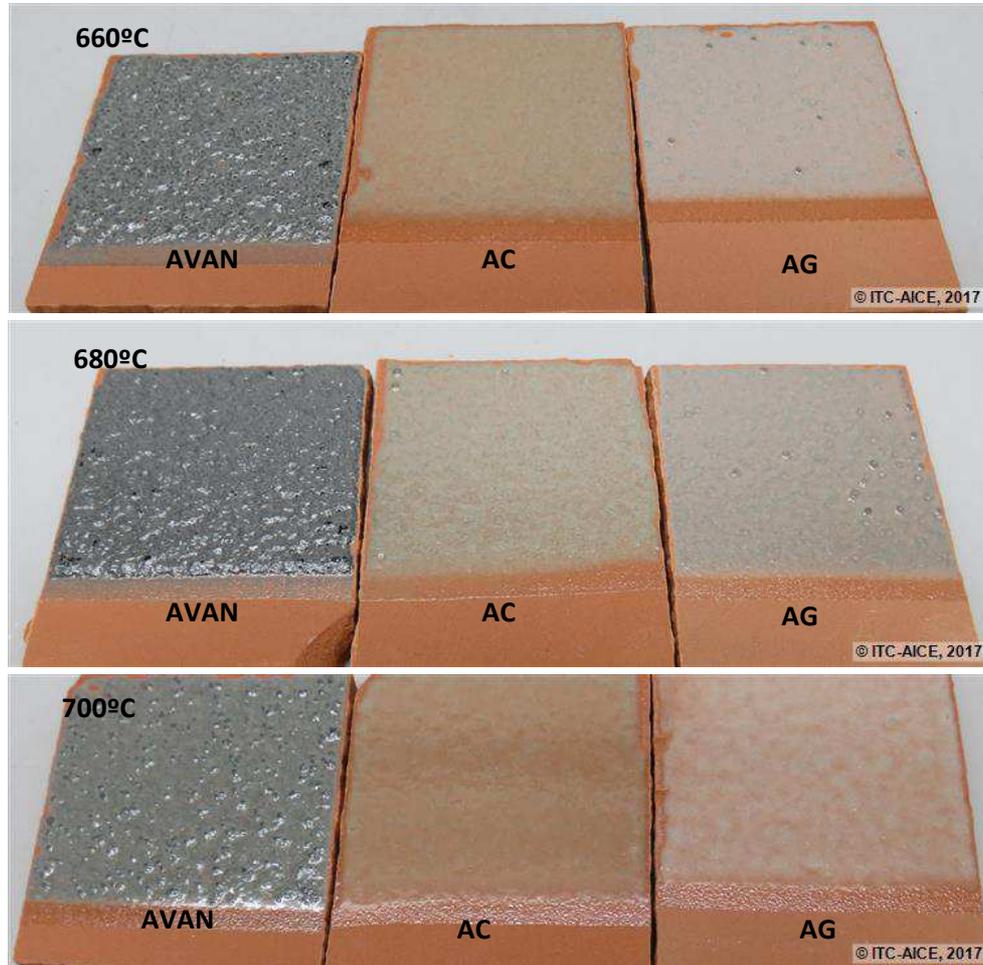


Figura 54. Aspecto de los recubrimientos obtenidos con las diferentes muestras ensayadas en un esmalte utilizado habitualmente para un proceso de tercer fuego.

Una vez seleccionadas la matriz y cargas inorgánicas más adecuadas para la obtención de recubrimientos para productos cerámicos se han preparado las mezclas correspondientes adecuando sus características al cabezal seleccionado para su aplicación (cabezal de alta descarga, el cual permite tamaños de partícula de hasta 20  $\mu\text{m}$ ). Para ello se llevó a cabo el control del tamaño de partícula y la adecuación de su comportamiento reológico. Dicha adecuación se ha realizado estudiando la influencia de diferentes variables:

- Influencia del contenido en sólidos
- Influencia del medio dispersante. Se han realizado mezclas de agua con vehículos polares en diferente proporción.
- Influencia de los aditivos (dispersante, estabilizantes)



Figura 55. Estabilidad de las suspensiones preparadas.

Las composiciones seleccionadas a partir de los resultados obtenidos en los paquetes de trabajo anteriores (Paquetes de trabajo 3 y 4) se aplicaron sobre soporte cerámico y se llevó a cabo la caracterización de los recubrimientos finales obtenidos. Los recubrimientos caracterizados fueron, además del esmalte seleccionado como matriz, que ya presentaba una elevada resistencia frente al desgaste, los siguientes:

- Recubrimientos con un 1,5% de alúmina calcinada
- Recubrimientos con un 3% de cuarzo
- Recubrimientos con un 5% de SiO<sub>2</sub> nanométrica

Además de una elevada resistencia al desgaste por tránsito peatonal y un grado de transparencia adecuado, a este tipo de recubrimientos se les exige otros requisitos técnicos, como son la resistencia al deslizamiento o resistencia química. En consecuencia, se ha llevado a cabo una caracterización completa de las composiciones de recubrimiento seleccionadas con la finalidad de comprobar la idoneidad del uso de dichos recubrimientos desarrollados en baldosas de pavimento destinadas a zonas con alto tránsito peatonal (zonas comerciales o públicas).

Adicionalmente, se comprobó que la adición de las cargas no afectase negativamente al intervalo de trabajo de estos esmaltes (estabilidad con la temperatura de cocción).



Figura 56. Aspecto de los recubrimientos obtenidos a diferentes temperaturas de cocción

## T6.2 Recubrimientos para productos derivados de madera y caracterización

### **Participantes:** AIDIMME

En base a los resultados obtenidos hasta el inicio del paquete de trabajo 6 y de la vigilancia tecnológica que se mantiene durante toda la duración del proyecto, en esta tarea se ha trabajado para la consecución del objetivo específico nº 5: Desarrollo de recubrimientos protectores de los diseños impresos, con elevada resistencia al desgaste, de aplicabilidad en las líneas industriales existentes para aplicación de diseños mediante tintas inkjet sobre tableros derivados de la madera.

En el caso de suelos derivados de la madera, se ha trabajado en el desarrollo de recubrimientos orgánicos de curado UV, minimizando así la emisión de COVs, con cargas especiales, para aumentar la resistencia al desgaste de manera que sirvan para zonas de elevado tránsito, pero que se puedan aplicar inicialmente por pulverización, no descartando la aplicación a rodillo, para aumentar la versatilidad de las líneas de fabricación con tecnología inkjet ya desarrolladas para el sector de soportes derivados de la madera aunque solo viables técnicamente para aplicaciones verticales decorativas o de poco uso.

En base a los resultados obtenidos en los paquetes de trabajo anteriores, y las pruebas previas de aplicación y control de capas y gramajes realizadas como inicio del paquete de trabajo 6, se seleccionan las bases orgánicas P2\_F, P2\_A y P4, combinadas con el aditivo híbrido orgánico – inorgánico seleccionado a partir de las pruebas del paquete de trabajo 4.

Tras probar varias combinaciones se decide aplicar dos procesos diferentes para la protección de las muestras impresas:

- 1) P2\_F (fondo) + P2\_H o P4\_H como acabado. Se utiliza la base P2\_F, sin ningún tipo de aditivo, como fondo previo a la aplicación de los productos P2\_A y P4, estos combinados con el aditivo híbrido, P2\_H y P4\_H.
- 2) Producto de fondo convencional + P2\_H o P4\_H como acabado.

Se utilizan dos tipos de diseños impresos:

- 1) MDF + primer blanco + diseño impreso con tintas de curado UV mediante tecnología inkjet-
- 2) MDF + melamina blanca + tinta de curado UV aplicado mediante tecnología inkjet.



Figura 57. Ejemplo de sustratos utilizados. Izquierda, tipo 1. Derecha, tipo 2. Muestras sin recubrimiento protector del diseño antes del proceso de aplicación y curado.

En la siguiente tabla se resumen las muestras preparadas:

Código muestras	Sustratos	Productos
P2_H	Tablero con chapa de madera: iroko, roble, maple	Fondo P2_F / Acabado P2_A + 8% ADITIVO HÍBRIDO
P2_H_i	MDF + Imprimación blanca + tintas UV	
P2_H_m	MDF + Melamina con tinta UV	
P2_H_i_f	MDF + Imprimación blanca + tintas UV	Fondo convencional Acabado P2_A + 8% ADITIVO HÍBRIDO
P4_H	Tablero con chapa de madera: roble	Fondo P2_F / Acabado P4_A + 8% ADITIVO HÍBRIDO
P4_H_i	MDF + Imprimación blanca + tintas UV	
P4_H_m	MDF + Melamina con tinta UV	
P4_H_i_f	MDF + Imprimación blanca + tintas UV	Fondo convencional Acabado P2_A + 8% ADITIVO HÍBRIDO

Pero además, los mismos procesos se han aplicado sobre madera de diferentes especies como control para algunos de los ensayos. Se ha utilizado tablero con chapa de roble, iroko y maple.



Figura 58. Aplicación de los productos en máquina de rodillos laserroller en la planta piloto de acabados de AIDIMME.

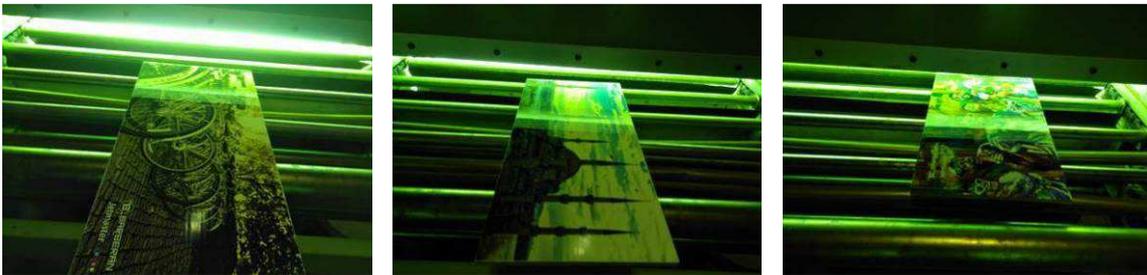


Figura 59. Algunas de las piezas preparadas a la salida del túnel de curado UV.

Destacar que ha sido de gran dificultad durante todo el proyecto conseguir muestras con impresión inkjet sin recubrimiento final protector que nos sirvieran como sustrato para nuestras aplicaciones, entendemos que por la novedad de la tecnología y por las dificultades que se están encontrando las empresas usuarias para trasladarla al proceso industrial, lo que provoca que no quieran facilitar muestras ni información.

En general el aspecto conseguido es adecuado, en cuanto a transparencia sin pérdida de definición del diseño impreso, y a compatibilidad entre el producto P2\_F y los dos utilizados como acabado P2\_H y P4\_H. Los defectos que se han detectado son consecuencia del aumento de viscosidad al incorporar el aditivo híbrido, especialmente a la base P2\_A, y del proceso de aplicación con rodillo, apareciendo las líneas de canutillo típicas de este tipo de aplicación, más o menos marcadas según el proceso y la muestra, influyendo el tiempo que transcurre desde la mezcla hasta la aplicación.

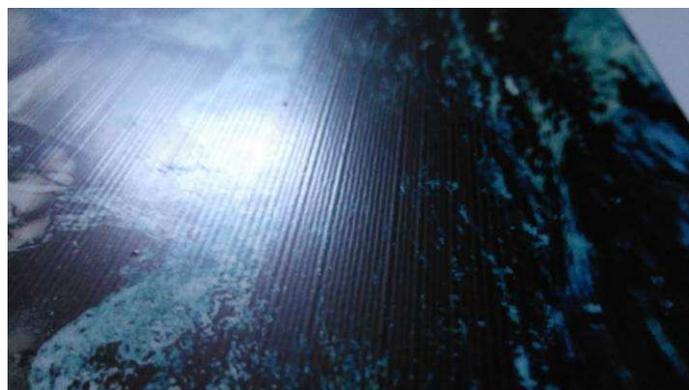


Figura 60. Líneas de canutillo típicas de la aplicación a rodillo según productos. Muestra P2\_H\_b\_1.



P2\_H\_m



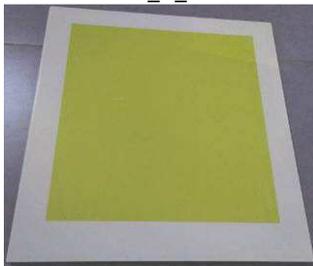
P2\_H\_b



P2\_H\_b



P2\_H\_i\_f



P4\_H\_m



P4\_H\_b



P4\_H\_i\_f



P4\_H\_i\_f

Figura 61. Algunas de las muestras preparadas.

En la evaluación de brillo, Figura 62, si comparamos los valores de brillo de los procesos base sin aditivo, P2 y P4, con los mismos procesos aditivados, en las aplicaciones de control sobre madera, P2\_H y P4\_H, se observa un aumento de brillo muy significativo como consecuencia de la incorporación del aditivo. Mientras que el comportamiento de P4\_H se mantiene independientemente del sustrato, el comportamiento del proceso P2\_H cambia cuando las aplicaciones se realizan sobre las diferentes muestras impresas, con disminuciones de entre 24 y 43 puntos respecto del brillo del proceso P2\_H sobre madera. Esta disminución de brillo podría deberse a las líneas de canutillo que se detectan de forma más notable sobre las muestras impresas que sobre las de madera, al aumentar la rugosidad de la superficie disminuye el brillo.

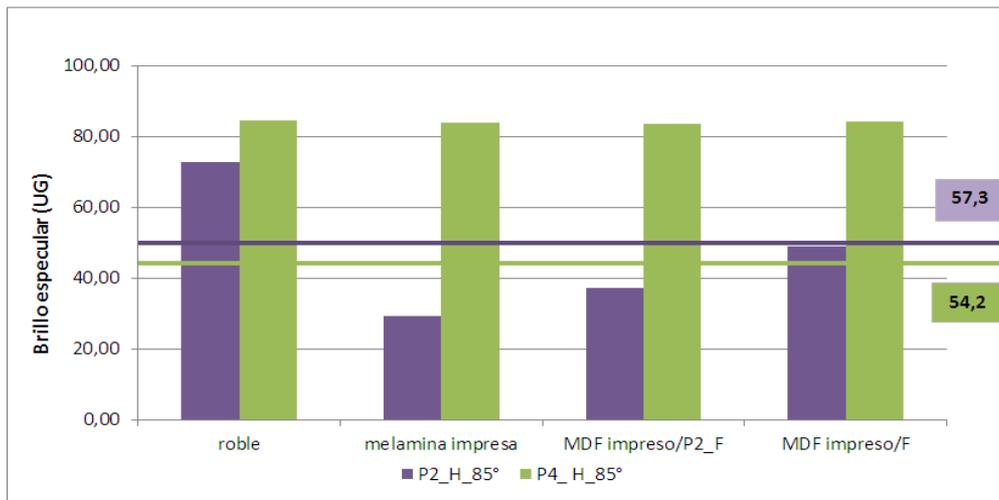


Figura 62. Medidas de brillo a 85° de las mezclas con el aditivo híbrido aplicadas sobre madera y sobre diseños impresos. Líneas para comparación con el proceso base sin aditivo.

En lo que respecta a la adherencia, que es uno de los hándicaps de esta tecnología, se detecta que en todos los casos la adherencia entre las capas de fondo y de acabado es adecuada, pero, en cambio, existe gran variedad de comportamiento en lo que respecta a la adherencia al sustrato, siendo en general ligeramente peor en las muestras impresas que cuando los mismos productos se aplican sobre madera. La explicación a la diferencia entre la adherencia sobre madera y sobre diseño impreso es la etapa de lijado que si se ha realizado en los soportes de madera pero no en los impresos puesto que arrastra la tinta eliminando el diseño, pero la solución podría ser utilizar promotores de adherencia, si bien podrían afectar a la definición.

En las muestras impresas sobre melamina blanca, Figura 63, la adherencia al sustrato es nula, llegando a desprenderse toda la tinta junto a la película de acabado, lo que indica que la adherencia de la tinta a la melamina tampoco es buena. En las muestras impresas sobre imprimación blanca, el comportamiento en cuanto a adherencia al sustrato es variado, según la muestra, y en algunos casos, según la zona en una misma muestra, obteniéndose resultados ligeramente mejores con el proceso P4\_H que con P2\_H, Figura 64.



P2\_H\_m

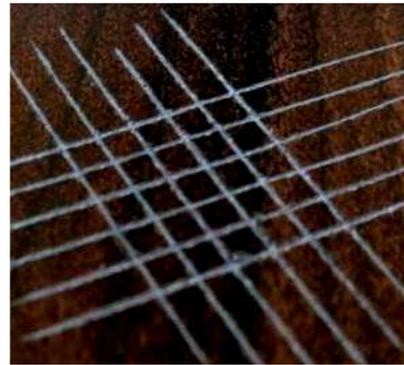


P4\_H\_m

Figura 63. Muestras impresas sobre melamina y acabadas con P2\_H y P4\_H.



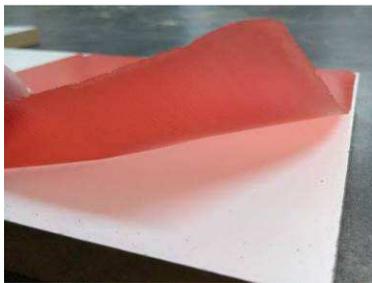
P2\_H\_b\_2



P4\_H\_b\_3

Figura 64. Ejemplo de Adherencia en muestras impresas con recubrimiento P2\_H y P4\_H.

En la prueba de choque térmico, solo se detecta fallo en las muestras impresas sobre melamina, que confirman el problema detectado de falta de adherencia en las muestras sobre melamina, P2\_H\_m y P4\_H\_m.



P2\_H\_m



P4\_H\_m

Figura 65. Muestras con tinta impresa sobre melamina con recubrimientos P2\_H y P4\_H tras ciclos térmicos.

En la evaluación de prestaciones mecánicas, en el ensayo de raspadura, en los procesos con la matriz orgánica P2, en general, se consigue una mejora en la resistencia a la raspadura al incorporar el aditivo híbrido, y de nuevo, el peor resultado se obtiene con la muestra con melamina impresa en la que ya habíamos detectado problemas en la prueba de adherencia y de choques térmicos.

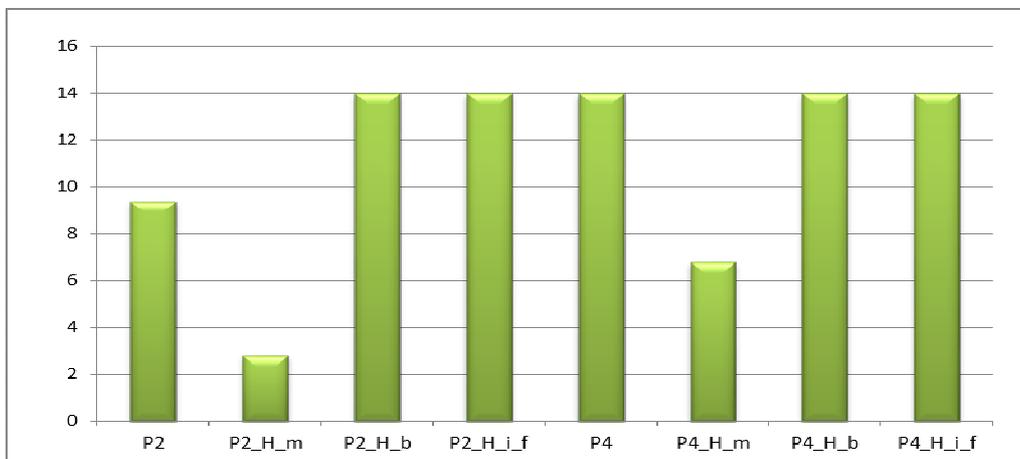


Figura 66. Resultados de resistencia a la raspadura.

En las muestras con la matriz orgánica P4, partíamos con el proceso base de la resistencia máxima y esta se mantiene al incorporar el aditivo híbrido. Al igual que con los procesos P2, no se detecta ni daño mecánico ni variación de brillo, excepto en la muestra P4\_H\_m, con melamina impresa. Estos resultados se confirman con la prueba de resistencia al rayado circular, según UNE EN 438-2.

En el caso de la resistencia al frote, atendiendo a los porcentajes de variación de brillo, mientras que en la serie P2, los procesos con el aditivo híbrido tienen una resistencia menor que el proceso base P2 aplicado sobre nogal, siendo la muestra sobre melamina la que peor se comporta, en la serie P4 sí que se consigue mejor resistencia al incorporar el aditivo híbrido, obteniendo una resistencia del mismo orden en los dos tipos de muestras con impresión inkjet.

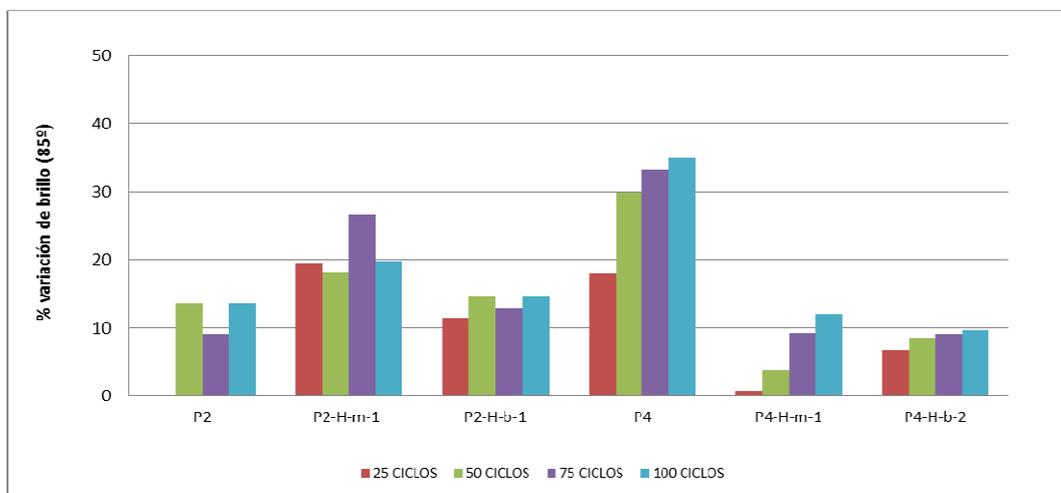


Figura 67. Porcentaje de variación de brillo a 85º para cada proceso tras diversos ciclos de frote.

Visualmente el efecto de frote se traduce en todas las muestras en un aumento de brillo más o menos apreciable según el ángulo de incidencia de la luz pero no desde todos los ángulos, además en equipo de análisis de imagen no se detecta que existan rayas, que es el efecto que normalmente se aprecia como consecuencia de este frote, y que sí que se veían en las mezclas sobre vidrio. En realidad no se consideraría un daño significativo, especialmente porque no se ve desde todos los ángulos.

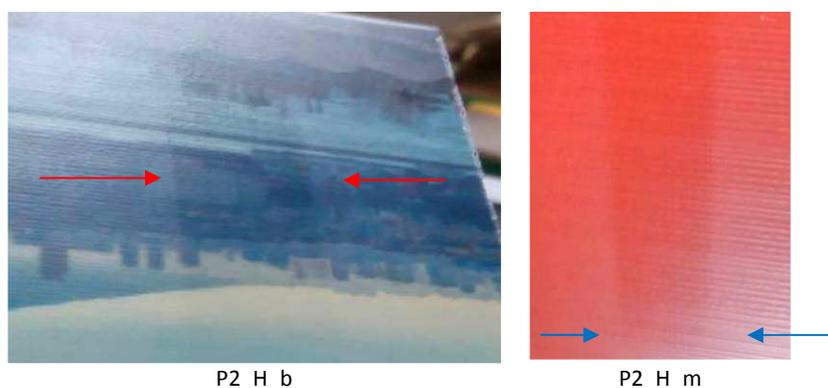


Figura 68. Ejemplo del efecto de frote en dos de las muestras impresas ensayadas de la serie P2. 100 ciclos.

En las muestras impresas de la serie P4, siendo los porcentajes de variación inferiores a los de las muestras impresas de la serie P2, el efecto observado es del mismo orden, Figura 69.



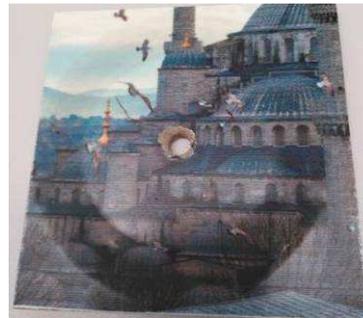
P4\_H\_b

Figura 69. Ejemplo del efecto de frote en una de las muestras impresas ensayadas de la serie P4. 100 ciclos.

En lo que respecta a los ensayos de abrasión realizados, en la prueba específica para suelos barnizados, UNE-EN 14354, abrasión con chorro de arena, tras la realización de 7000 ciclos de desgaste sobre las muestras impresas barnizadas, se observan arañazos superficiales sobre el acabado, de tal manera que se altera la superficie de las probetas, con pérdidas de brillo pero sin sobrepasar el punto inicial de desgaste (IP). En todas las muestras impresas preparadas se alcanza la máxima clasificación para suelos de madera barnizados, todas se clasifican como WR3, siendo aptas para uso comercial severo.



P2\_H\_b



P2i b H



P4\_H\_b



P4i b H

Figura 70. Muestras impresas tras 7000 ciclos de abrasión con chorro de arena.

Por el contrario, según los resultados de la prueba de abrasión de suelos laminados, con lijas S-42, UNE EN 13329, ninguna de las muestras sería clasificable. Para un mismo proceso de acabado, la resistencia es menor cuando se aplica sobre chapa de madera que sobre muestras con diseño impreso, la explicación se encuentra en el espesor final de capa de recubrimiento, de gran influencia en la resistencia a la abrasión. Pero superan a algunos de los suelos barnizados comerciales ensayados en el paquete de trabajo 2 durante la primera anualidad, así como a las muestras impresas comerciales ensayadas también en dicho paquete de trabajo, Figura 71.

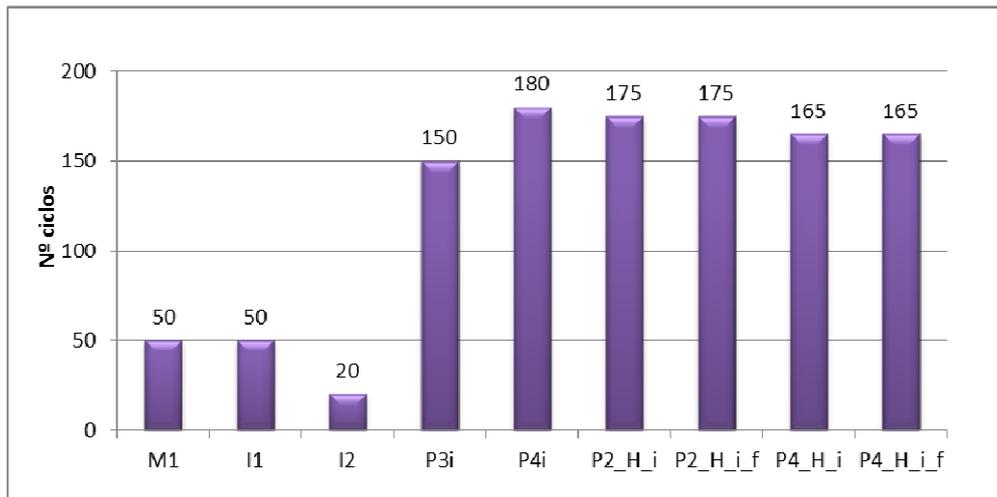


Figura 71. Comparativa resistencia a la abrasión según la norma de suelos laminados.

En las pruebas de resistencia al impacto realizadas, los mismos procesos aplicados sobre MDF impreso dan resistencias superiores que si se aplican sobre sustratos de madera o de melamina impresa impreso, debido a que el sustrato influye en gran medida, en nuestro caso, debido a que las muestras impresas sobre MDF con imprimación elástica son menos duros y por lo tanto tienen mayor capacidad para absorber el golpe. La incorporación del aditivo híbrido aumenta la resistencia al impacto en los dos procesos sobre los diferentes sustratos, y para un mismo sustrato, se observa que los procesos P2\_H tienen mayor resistencia que los P4\_H, Figura 72.

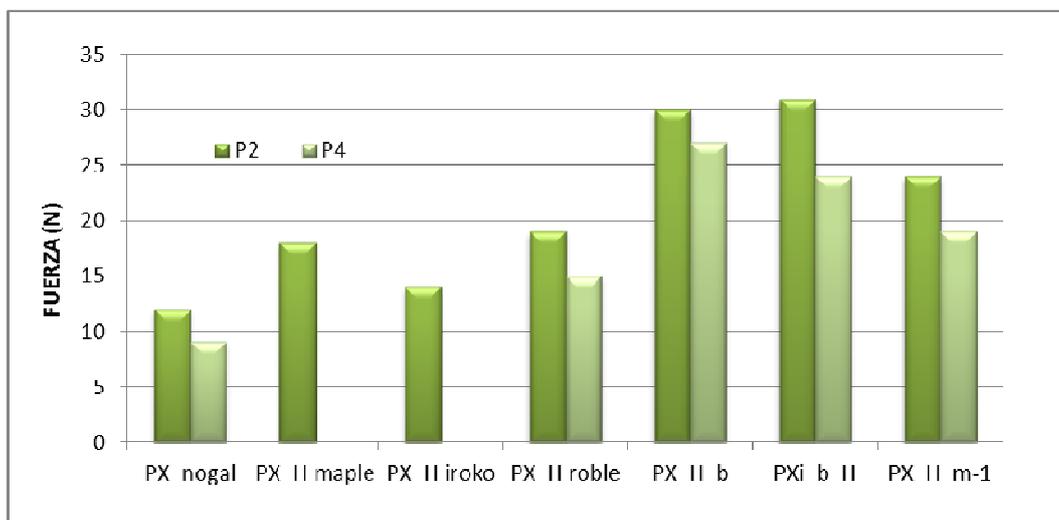


Figura 72. Resultados de resistencia al impacto



Los resultados de las diferentes muestras estudiadas en este proyecto, comerciales, de control y específicamente desarrolladas, se resumen en diferentes tablas en el entregable E6.2. Como conclusión, por una parte, ninguno de los procesos de acabado desarrollados y aplicados sobre muestras impresas con tinta UV mediante inkjet, alcanza las prestaciones de los suelos laminados comerciales, pero si los comparamos con los suelos barnizados comerciales ensayados en este proyecto y que son una representación de diferentes calidades existentes en el mercado, según el caso, se llega a superar las prestaciones técnicas, alcanzándose clasificaciones para uso severo. Y por otra parte, en todas las muestras impresas preparadas, se superan las prestaciones técnicas de las muestras impresas comerciales ensayadas en este proyecto, en representación de las existentes en el mercado para revestimientos de paredes.

### T6.3 Recubrimientos para envases plásticos y caracterización

#### **Participantes:** ITENE

Se han seleccionado los componentes más prometedores según los ensayos de caracterización realizados para formar la formulación de los recubrimientos barrera del proyecto (Tabla 27).

Tabla 27. Formulaciones desarrolladas de recubrimientos barrera con nanocargas.

Matriz polimérica	Nanorefuerto	Optimización	Referencia
D33	Arcilla1	-	EPArcilla1
D33	Arcilla1	Modificador MOD1	EPArcilla1Porc4MOD1
D33	Arcilla1	Modificador MOD2	EPArcilla1Porc1MOD2
D33	Arcilla1	Modificador MOD2	EPArcilla1Porc2MOD2
D33	Arcilla1	Modificador MOD2	EPArcilla1Porc3MOD2
D33	Arcilla1	Modificador MOD3	EPArcilla1Porc1MOD3
D33	Arcilla1	Modificador MOD3	EPArcilla1Porc2MOD3
D33	Arcilla1	Modificador MOD4	EPArcilla1Porc1MOD4
D33	Arcilla1	Modificador MOD4	EPArcilla1Porc3MOD4
D33	Arcilla1	Modificador MOD5	EPArcilla1Porc1MOD5
D33	Grafito GAA	Molienda 650 rpm 4h	EPGAA
D33	Grafito GAAP	Molienda 650 rpm 4h	EPGAAP
D33	Grafito GSA	Molienda 650 rpm 4h	EPGSA
D33	Grafito GACR	Molienda 650 rpm 4h	EPGACR

#### **Análisis de estabilidad (Lumifuge)**

La estabilidad de cada formulación se ha cuantificado con el método de cálculo del índice inestabilidad del equipo, donde cuanto mayores sean los valores obtenidos, cercano al límite



máximo de 1, mayor inestabilidad presenta la muestra. De esta forma, este parámetro ha permitido seleccionar unas formulaciones frente a otras para su aplicación en forma de recubrimiento y su posterior caracterización (adhesión, gramaje y propiedades barrera).

Así para las formulaciones con grafeno, en la Figura 73 se ha confirmado en base a este parámetro, las diferencias de las muestras, donde la formulación de recubrimiento con grafeno más estable ha sido la formada con el procedente del proveedor Sigma Aldrich (EPGSA).

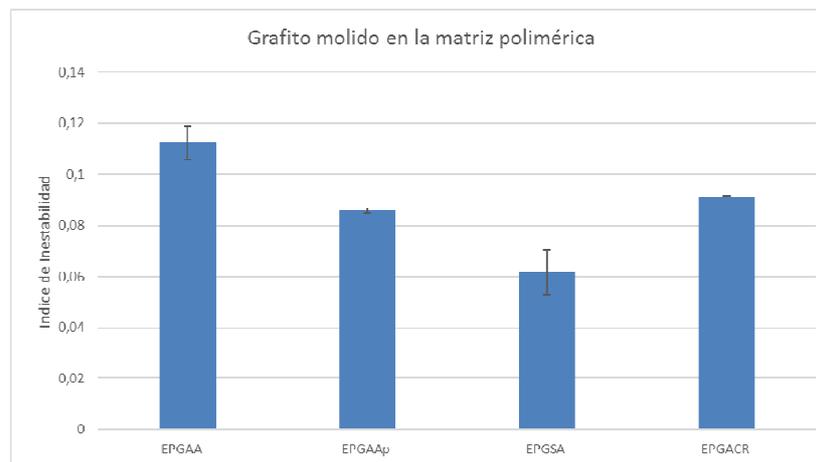


Figura 73. Índice de inestabilidad de diferentes tipos de grafitos molidos a las mismas condiciones (rpm y tiempo).

Por otro lado, para el caso de formulaciones con arcillas, como se puede observar en la Figura 74, además de influir el tipo de modificador, también lo hace la cantidad que se incorpore de este. Para las muestras de EPArcilla1 modificadas con MOD5 y MOD2 su índice de inestabilidad aumenta conforme se incrementa la concentración de modificador. Mientras que para las arcillas modificadas con MOD3 y MOD4 la tendencia en la estabilidad de las formulaciones no es tan evidente. No obstante, lo que sí es común para la mayoría de las formulaciones probadas es que menores concentraciones de modificador, Porc1 de modificador, es decir, un X% respecto de la arcilla (p/p), ha resultado ser la proporción que aporta mayor estabilidad a la formulación de recubrimiento (**EPArcilla1Porc1MOD5, EPArcilla1Porc1MOD2, EPArcilla1Porc1MOD4**). Este hecho pudo deberse a que la arcilla se encontraba en un medio polar, y tras las modificaciones con compuestos menos polares, queda con un carácter menos polar en las zonas modificadas, lo que provoca que a mayor contenido de modificador se produzca una mayor inestabilidad del medio.

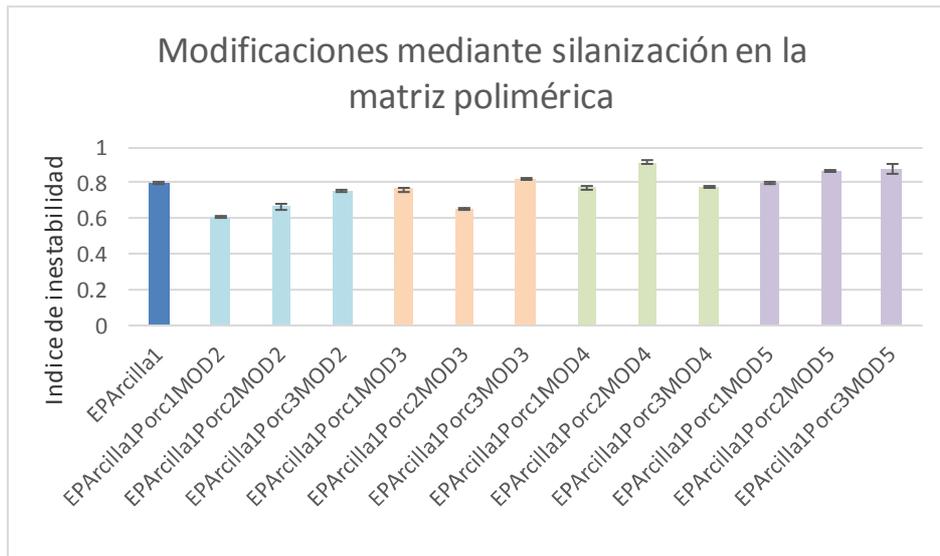


Figura 74. Índice de inestabilidad de la arcilla EPArcilla1 con diferentes proporciones de modificador.

### Caracterización de los recubrimientos

Así, como resultado tras el estudio de estabilidad de las formulaciones de recubrimiento de estudio, se seleccionaron para la aplicación y posterior caracterización de recubrimientos, las referencias recogidas en la Tabla 28.

Tabla 28. Caracterización de los recubrimientos seleccionados.

Muestra	Deposición en seco (g/m <sup>2</sup> )	Adhesión	OTR (cc/m <sup>2</sup> ·dia·atm)	SD	WVTR(g/m <sup>2</sup> ·dia)	SD
PET	-	-	118	1.37	36.6	1.22
EPArcilla1	0.224	No apto	1.11	0.34	22.9	0.98
EPArcilla1Porc4MOD1	0.368	Apto	1.28	0.03	40.5	0.71
EPArcilla1Porc1MOD2	0.284	No apto	1.33	0.72	21.7	1.07
EPArcillaPorc2MOD2	0.421	No apto	9.09	2.73	40.2	2.81
EPArcilla1Porc3MOD2	0.516	No apto	2.54	0.97	41.8	1.06
EPArcilla1Porc1MOD3	0.648	No apto	1.42	0.83	43.8	0.05
EPArcilla1Porc2MOD3	0.516	No apto	3.85	2.26	36.8	1.27
EPArcilla1Porc1MOD4	0.364	No apto	1.46	0.49	43.6	0.30
EPArcilla1Porc3MOD4	0.315	No apto	4.73	0.31	36.1	1.71
EPArcilla1Porc1MOD5	0.555	No apto	8.70	2.88	43.5	0.21
EPGAA	0.265	No apto	3.24	0.30	45.7	1.82
EPGAAp	0.043	No apto	3.00	0.59	36.5	1.08
EPGSA	0.275	Apto	2.48	0.31	37.6	1.52
EPGACR	0.184	Apto	2.66	0.69	37.6	0.07

Las diferencias de **gramaje** existentes entre las composiciones de arcilla y grafito molido han sido debidas a la densidad de cada una de las formulaciones, estas han sido desarrolladas en igualdad de condiciones, es decir, con el mismo porcentaje de carga inorgánica en la formulación de recubrimiento y con el mismo aporte de impresión (varilla de 10 micras) sobre el sustrato, por lo que las diferencias obtenidas son debidas al distinto peso molecular de las cargas y de los modificadores empelados en cada una de las formulaciones.

En todos los films con formulaciones de arcilla EPArcilla1 modificadas por silanización el resultado de la prueba de **adhesión** fue no apto, a excepción del recubrimiento formado por Arcilla1 por intercambio catiónico (EPArcilla1Porc4MOD1) que sí presentó mejor adherencia. Mientras que, para el caso de las muestras con grafito molido, se distinguen diferentes comportamientos según el proveedor utilizado. EPGSA y EPGACR evidenciaron una buena



adhesión al sustrato, sin embargo, las muestras de GAA y GAAP no han mostrado buenos resultados de adhesión en ninguna de las formas probadas (EPGAA, EGPAAp).

En cualquier caso, los resultados de adhesión obtenidos en los recubrimientos desarrollados a escala de laboratorio son una primera aproximación a la adherencia que presentarán las formulaciones. El tratamiento superficial previo del sustrato (ej. tratamiento corona), el grado concreto de sustrato PET, así como el equipamiento de impresión para llevar a cabo la aplicación, son determinantes en la adherencia de los recubrimientos y podrían modificar los resultados obtenidos. Como se comentará posteriormente, tras la prueba piloto realizada se confirma este comportamiento.

A la vista de los resultados de OTR (0%HR), todas las formulaciones con arcillas o grafito cumplirían con dicho objetivo ( $< 59,00 \text{ cm}^3/\text{m}^2\text{-día-atm}$  – reducción del 50% la OTR del PET) consiguiendo una mejora del 98,9%. Sin embargo, solo una de ellas, concretamente la **EPArcilla1Porc1MOD2**, es la única formulación que cumple con ambos requisitos de OTR y WVTR planteados en el proyecto DESINK, mejorando, además, en un 40% la permeabilidad del sustrato de partida al vapor de agua. De esta forma, dicha formulación ha sido la seleccionada para la prueba piloto en una impresora industrial como se detalla a continuación.

### Prueba piloto

La empresa donde se realizó la prueba piloto de impresión en flexografía es Gaviplás SL, empresa dedicada a la fabricación, impresión, confección y distribución de envases flexibles fundada en 1962 y ubicada en Alfarrasí, Valencia.

El equipo utilizado para la impresión fue una impresora Astraflex de tambor central de 8 colores/cuerpos, de WINDMÖLLER & HÖLSCHER (Figura 75). El equipo permite la impresión de materiales para envase flexible, tales como films plásticos (PE, PP, OPP, PET), laminados, papel, film de aluminio laminado, etc., a una velocidad de hasta 460 m/min. La velocidad de impresión habitual es de 250 m/min, aunque durante la prueba piloto se mantuvo entre 100 m/min debido al sustrato utilizado y las características de la formulación. La impresión se realizó utilizando un cliché con las dimensiones de (9x14 cm), previamente fabricado por Gaviplás.



Figura 75. Impresora flexográfica utilizada en la prueba piloto.

La modificación Arcilla1Porc1MOD2 es la formulación de mejor barrera al agua y que por tanto permite reducir casi en un 50% la permeabilidad este gas del PET (Figura 76).

Formulación	Matriz	Arcilla	Modificador
EPArcilla1PorcC1MOD2	D33	Arcilla1	MOD2

**Figura 76. Formulación de la arcilla modificada para la prueba piloto.**



**Figura 77. Zona de evaluación de la impresión y muestra de susceptible impreso obtenido.**

El material obtenido (Figura 77) se caracterizó de forma análoga a los ensayos de laboratorio realizados a lo largo del proyecto. Los resultados se resumen en la Tabla 29.

**Tabla 29. Caracterización del recubrimiento impreso a escala industrial.**

Formulación	Adhesión	Deposición en seco (g/m <sup>2</sup> )	OTR(cc/2* día*at m)	SD	WVTR(g/2*día)	SD
PET	-	-	129,3	0,55	39,09	2,05
EPArcilla1Porc1MOD2	Apto	0,0458	10,3	0,52	39,24	1,06

Contrariamente a los resultados de adhesión obtenidos a escala de laboratorio, el recubrimiento impreso industrialmente presentó una adhesión al sustrato adecuada. Esta variación, como se adelantara anteriormente, ha podido darse por varios motivos: i) debido al tratamiento químico que el sustrato PET llevaba en la cara donde se imprime el recubrimiento, ii) por la temperatura de secado en la impresión (50°C) frente a la que se ha empleado a escala de laboratorio (25°C) y/o por iii) el empleo de un sustrato PET más nuevo que el utilizado a escala de laboratorio (su procesado por extrusión era más reciente que el empleado en el proyecto).

Como consecuencia de la impresión a escala industrial y del aporte máximo que se puede utilizar, la deposición en seco del recubrimiento se vio reducida en un 83%, de un 0,284g/m<sup>2</sup> a



GENERALITAT  
VALENCIANA

TOTS  
A UNA  
VEU

IVACE  
INSTITUTO VALENCIANO DE  
CONYECTIVIDAD EMPRESARIAL



UNIÓN EUROPEA  
Fondo Europeo de  
Desarrollo Regional

*Una manera de hacer Europa*

0,0458g/m<sup>2</sup> Este hecho impacta de forma directa en la permeabilidad del material, puesto que hay menor cantidad de recubrimiento barrera, lo que explica que los valores obtenidos de permeabilidad no sean tan satisfactorios como los de escala de laboratorio. En concreto, la permeabilidad de la muestra pasa de un 98,9% de mejora de la barrera en seco (OTR) a un 92% y, en el caso del vapor de agua (WVTR), no se observa mejora cuando a escala de laboratorio sí se observó una mejora del 40%.

La optimización de aportes, incluso empleando un método de impresión de mayor deposición como el huecogrado, tendría que estudiarse de forma más detallada y cercana a un impresor industrial, para poder optimizar y aproximar los resultados obtenidos a escala de laboratorio a los de escala industrial.