

# NANOTEHNOLOGIJA V PREMAZIH

**Doc. dr. Peter VENTURINI**  
pomočnik predsednika Uprave za raziskave in razvoj





Skupina HELIOS, s sedežem v Republiki Sloveniji je ena od večjih proizvajalk barv, lakov in umetnih smol v srednji Evropi.



# ORGANIZACIJSKA STRUKTURA SKUPINE HELIOS

**HELIOS Domžale, d.d.**

## PROIZVODNJA IN TRŽENJE

HELIOS, TBLUS Količevo d.o.o.  
SLOVENIJA

HELIOS, KT Domžale, d.o.o.  
SLOVENIJA

CHROMOS, Boje i lakovi, d.d., Zagreb  
HRVAŠKA

ZVEZDA-HELIOS, a.d., Milanovac,  
SRBIJA

COLOR, d.d. Medvode,  
SLOVENIJA

ODILAK, a.c. Odincovo, Moskva,  
RUSIJA

BELINKA Belles, d.o.o. Ljubljana  
SLOVENIJA

BELINKA Perkemija, d.o.o. Ljubljana  
SLOVENIJA

BELINKA Kemostik, d.o.o. Kamnik  
SLOVENIJA

METAKEM, d.o.o. Ludbreg  
HRVAŠKA

DUGA, a.d. Beograd,  
SRBIJA

AVRORA, Čerkassi,  
UKRAJINA

## TRŽENJE IZDELKOV PROIZVODNIH PODJETIJ SKUPINE

CHROMCOM, d.o.o.  
Domžale, SLOVENIJA

HELTRADING, d.o.o.  
Zagreb, HRVAŠKA

DCB HELIOS d.o.o.  
Beograd, SRBIJA

CHEDO, spol. S.r.o.  
čEŠKA

HELIOS Polska, Sp, z.o.o.  
POLJSKA

HELIOS Italia, S.p. A, ITALIJA

HELKOS, Boje i lakovi, Sarajevo, BIH

HELAKOR Tuzla, BIH

HELIO-HEM d.o.o. Skopje, Makedonia

ODIHEL ODINCOVO, Moskva, Rusija

HELMOS Moskva, Rusija

SICOLORS, Ukrajine

HELIOS SLOVAKIA, Slovaška

HELIOS COATINGS, Romunija

ZENTAX HELIOS, Madžarska

SZOLNOK HELIOS, Madžarska

HELIOS Bolgaria, Bolgarija

BELINKA Hrvatska d.o.o. Hrvaška

BELINKA Beograd, d.o.o.Srbija

Belmos, d.o.o. Ljubljana, Slovenija

Belfin, d.o.o. Beograd, Srbija

## TRGOVINA NA DEBELO IN DROBNO

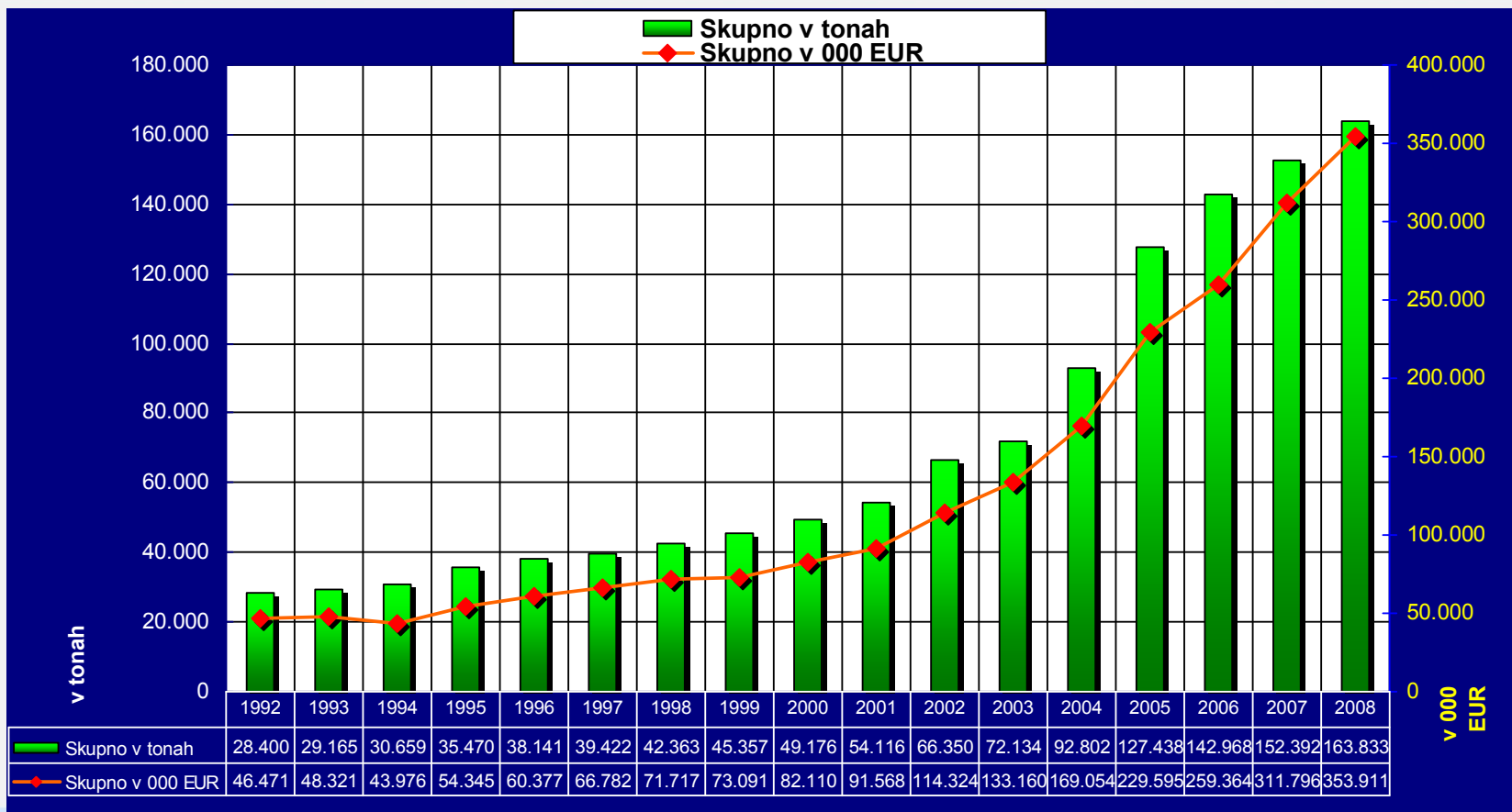
MAVRICA, d. d.  
Domžale, SLOVENIJA

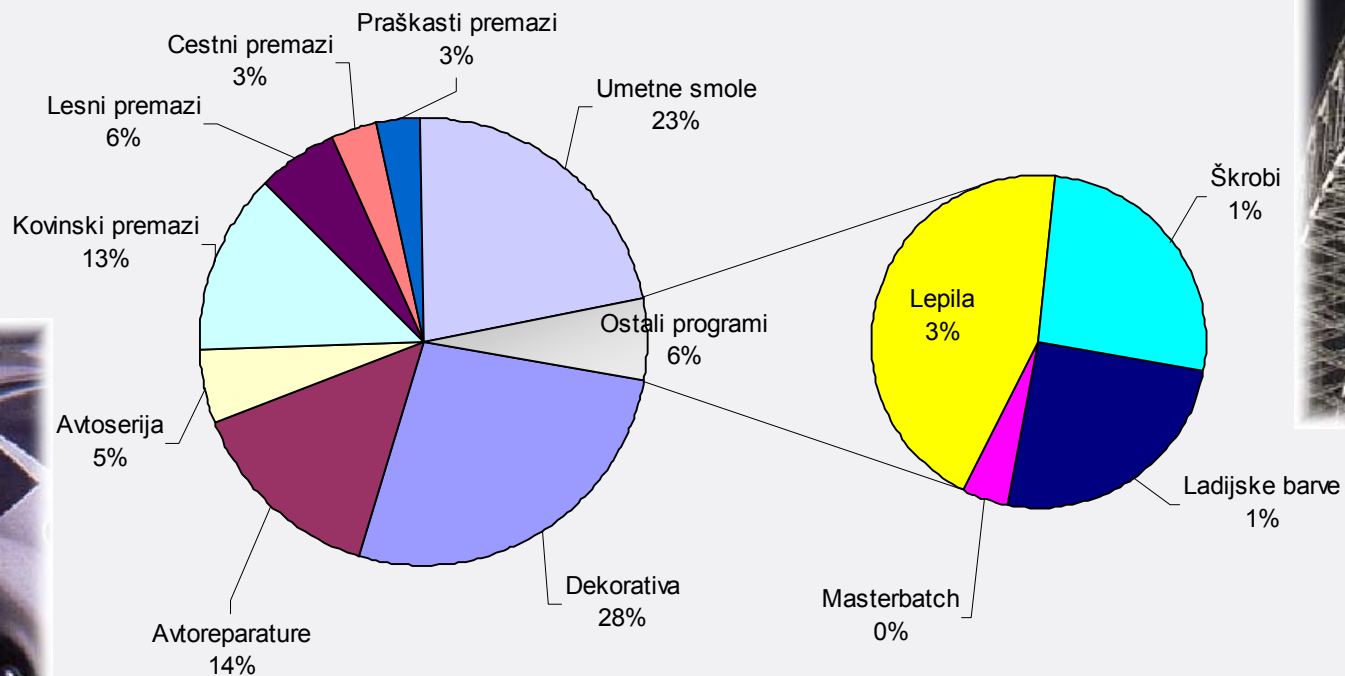
## VIZIJA

**Uvrstitev med prvih deset vodilnih proizvajalcev barv in lakov v Evropi.**

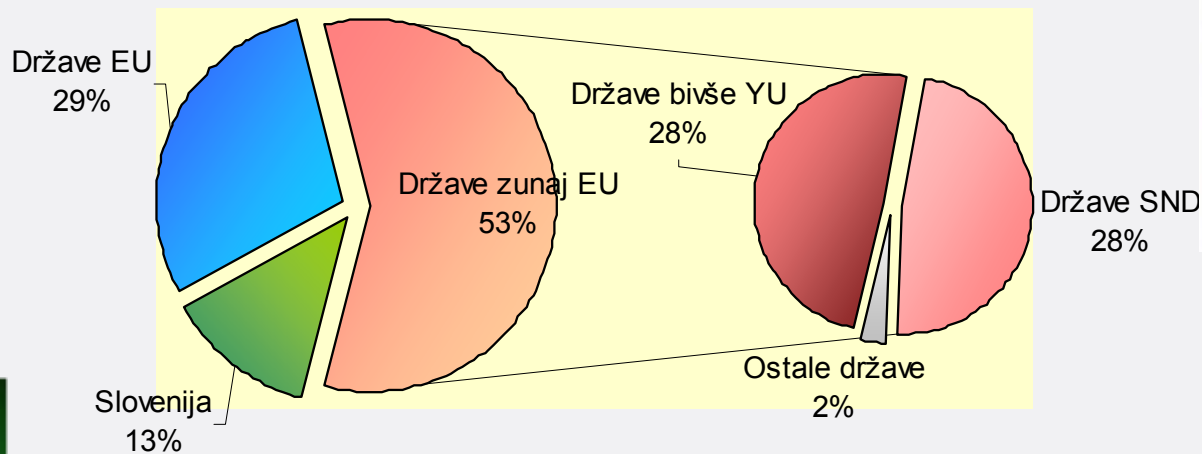
## POSLANSTVO

- Razvijati in ponuditi inteligentne, kupcem prilagojene rešitve in **kakovostne izdelke**, ki polepšajo videz in podaljšajo uporabnost.
- Biti poslovno odlični in uspešni, a uravnotežiti ekonomsko rast z zadovoljevanjem pričakovanj vseh deležnikov: lastnikov, zaposlenih, poslovnih partnerjev in okolja (poslovnega, političnega in socialnega).
- Odgovorno uporabiti vire, ki jih imamo na razpolago, tako da **varujemo okolje** in da bo naše delovanje v korist in dobro današnjim in jutrišnjim generacijam.
- Biti **ugledno podjetje**, na katerega bomo ponosni tako zaposleni kot naše ožje in širše družbeno okolje.





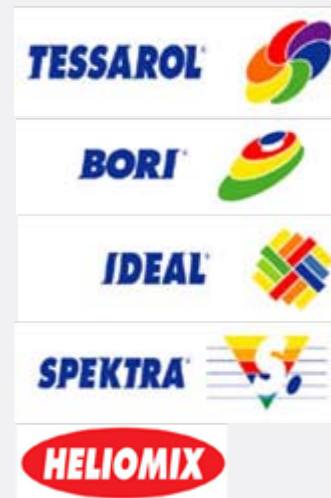
## Struktura vrednostne prodaje po trgih





## Izobrazbena struktura razvojnih sodelavcev

<i>DR. ZNANOSTI</i>	4
<i>MAGISTRI</i>	14
<i>UNIV. DIPL. ING./DIPL. ING.</i>	91
<i>TEHNIKI</i>	121
<i>KVALIFICIRANI IN NIŽJI</i>	26
	<b>256</b>



**26 % prodaje izdelkov razvitih v zadnjih treh letih**

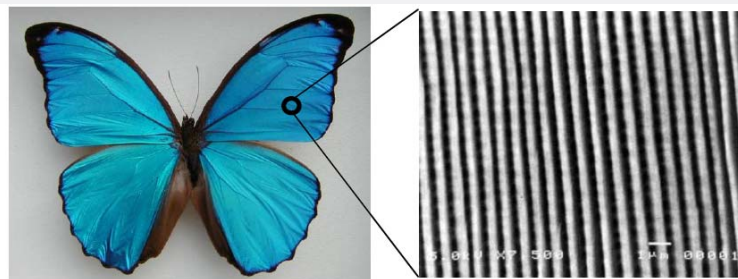


## Razlogi za razvoj novih premaznih sistemov

- Pričakovanja kupcev
- Skrb za okolje
- Znanstvena dognanja



**INOVACIJE, SPREMEMBE**  
(PREMAZI NA VODNI OSNOVI)



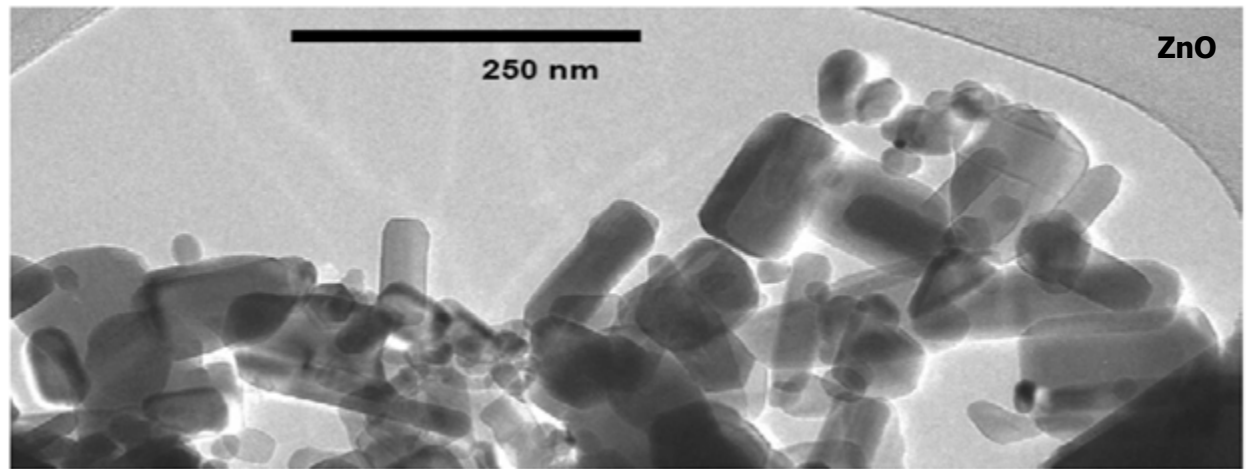
- Svetovni trg barv je ocenjen na 85,7 mrd USD ali 26,5 milijonov ton.
- Premazi na osnovi nanodelcev okoli 1 mrd USD

## Katere nanodelce vgrajujejo v premaze?

- $\text{TiO}_2$
- $\text{Al}_2\text{O}_3$
- $\text{SiO}_2$
- $\text{ZnO}$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- $\text{CeO}_2$
- $\text{CuO}$
- ATO, ITO

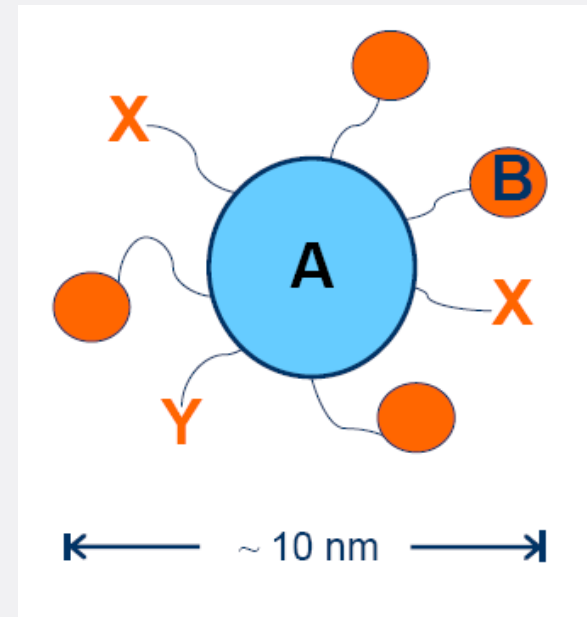
(antimonijev kositrov oksid, indijev kositrov oksid)

- Ag
- $\text{ZrO}_2$
- itd.



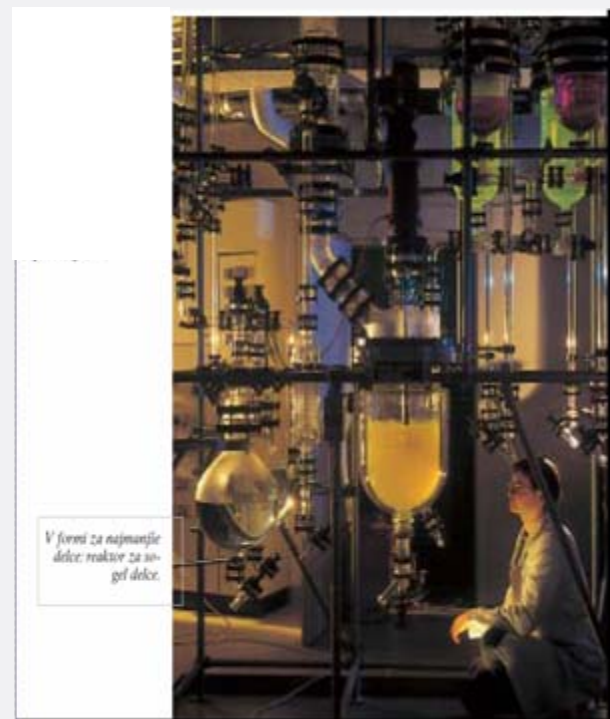
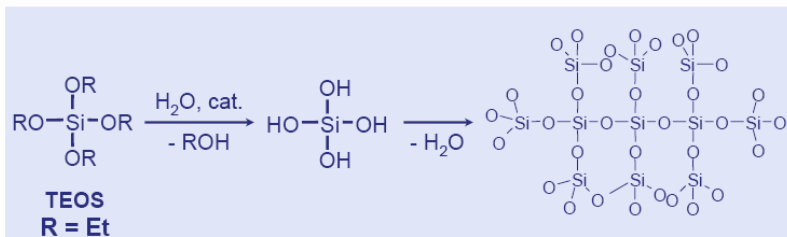
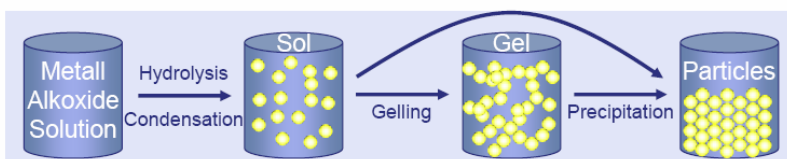
## Nanodelci v premazih vplivajo na različne lastnosti:

- Trdota
- Odpornost na razenje
- Hidrofobnost ali hidrofilnost
- Blokiranje korozijskih in bakterijskih pojavov
- Zaščita pred UV svetlbo
- ...



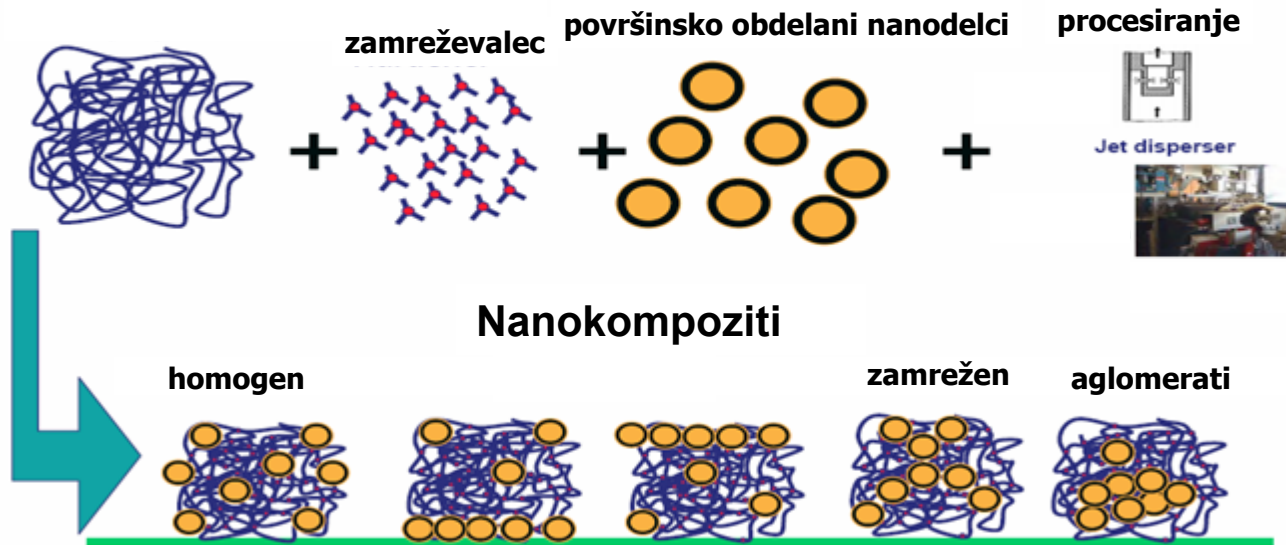
## Sinteza nanodelcev

**Sol-gel tehnologija:** temelji na preprostih reakcijah (kontrola hidrolize in kondenzacije je ključna za pridobitev ustreznega produkta)



V formi za najmanjše delce: reaktor za sol-gel delce.

## Nanokompoziti za premaze



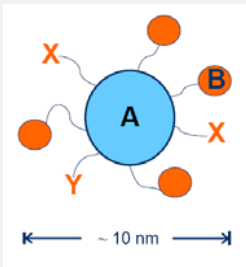
Working Group Nanotechnology

Dr. Péter Krüger • 2007-07-05 • Seite 10

Substrat: kovina, polimer

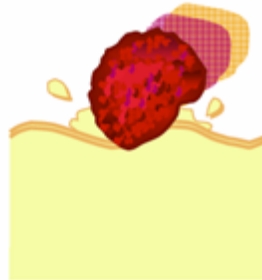
## Izdelava nanokompozita:

- Dispergiranje anorganskih delcev v polimer
- In-situ priprava nano-faze
- Vgraditev nanodelcev

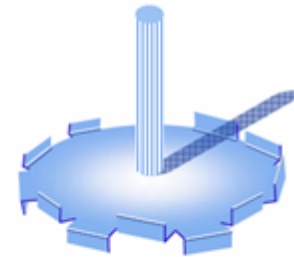


## Omakanje in dispergiranje

1  
omakanje

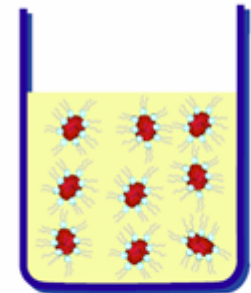


2  
dispergiranje



mehansko odpravimo  
aglomerate  
nanodelcev

3  
stabilizacija

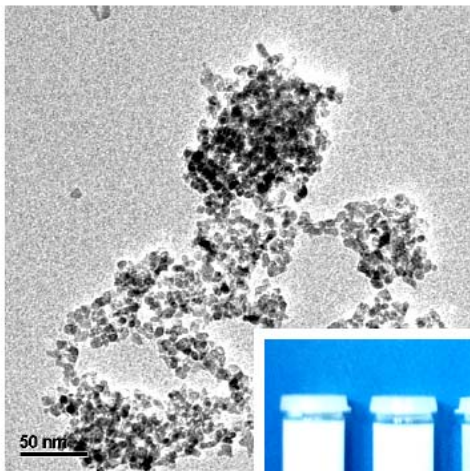


Prepreči  
reflokulacijo  
nanodelcev

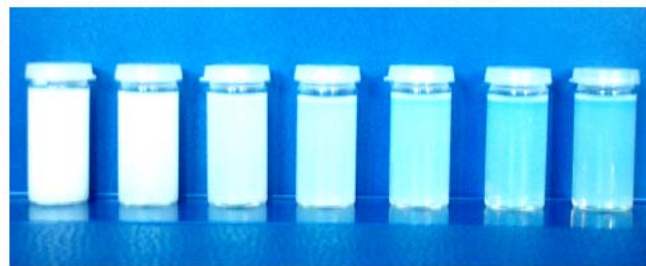
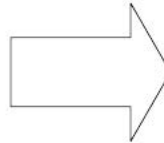
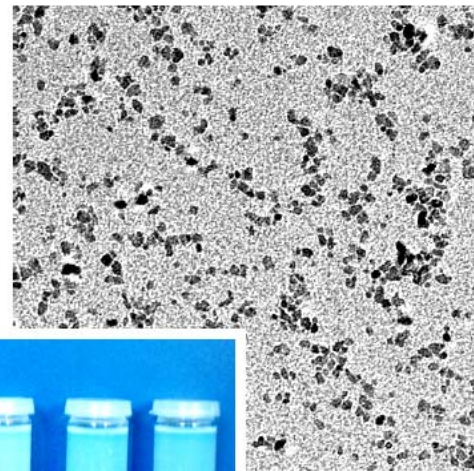


## Od aglomeratov do funkcionalnih koloidov

Prej: aglomerati



Potem: posamezni delci



procesiranje

## Nanodelci v premazih - izzivi:

- Dispergiranje
- Reologija
- Funkcionalizacija
- Karakterizacija
- Razmerje cena/kvaliteta
- Učinki na zdravje

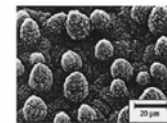
- Nanosafe2.org
- "Nanoparticles: health impacts?", David Warheit (DuPont), *Materials Today*, Feb. 2004, p32
- "Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties", <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm>, July 2004

### SESTAVA PREMAZA/BARVE

Veživo  
Pigmenti, polnila  
Topila  
Aditivi

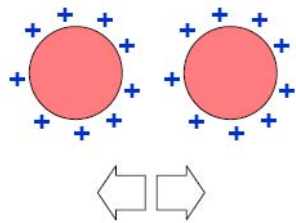
#### Lotus Effect

Rainwater cleans lotus leaves because of their bumpy surface.



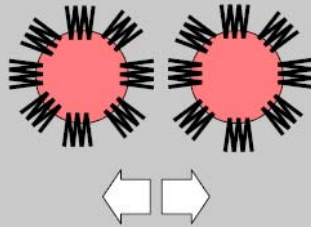
Abramzon, et al., *Chemistry & Life* (1982)  
Barthlott et al., *Annals of Botany* (1997)

### Elektrostatska stabilizacija



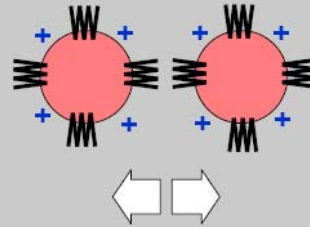
Elektrostatski odboj z  
prilagoditvijo zeta  
potenciala

### Sterična stabilizacija

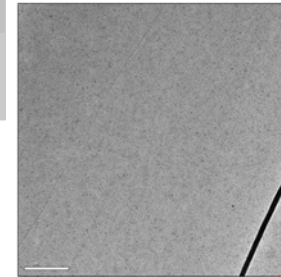
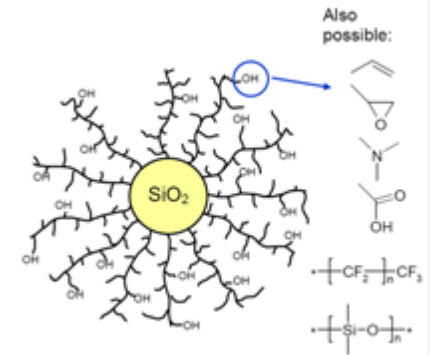


Sterične ovire

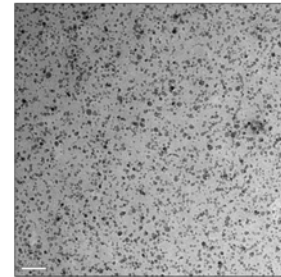
### Elektrosterična stabilizacija



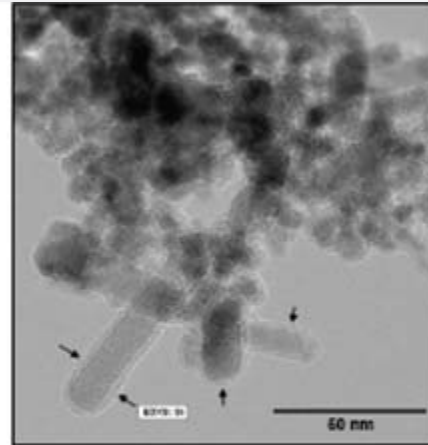
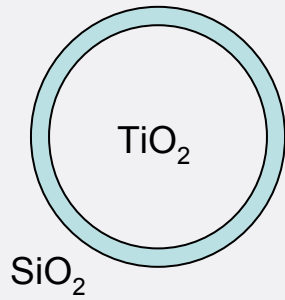
Sterične ovire in  
elektrostatski odboj



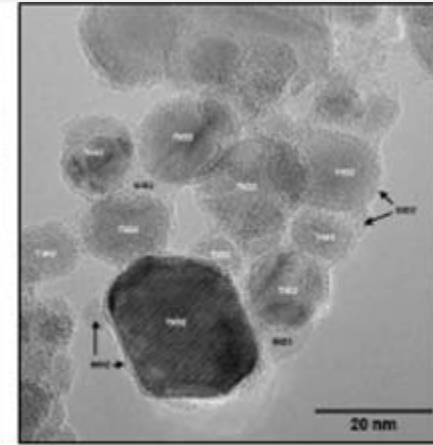
1  $\mu$ m



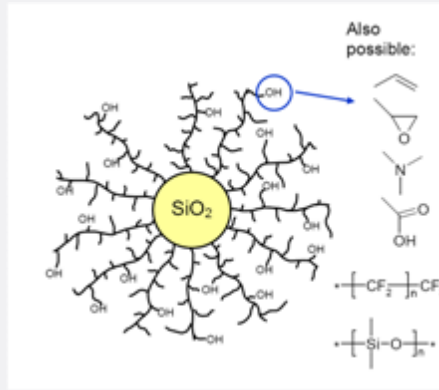
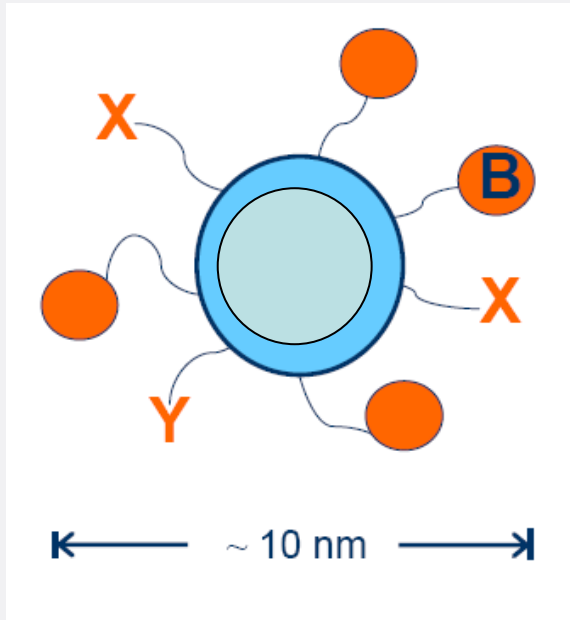
100 nm



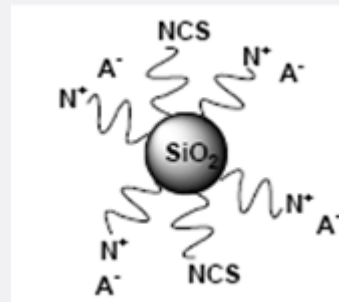
$\text{SiO}_2$  on ZnO



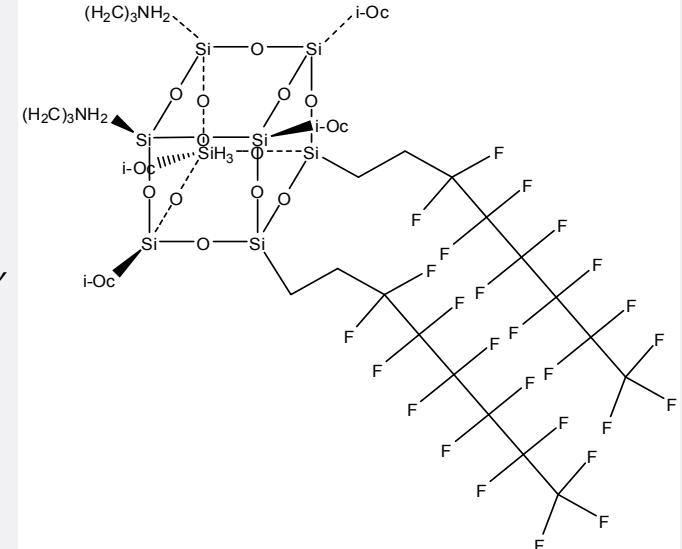
$\text{SiO}_2$  on  $\text{TiO}_2$



Gerhard Jonschker et al, Merck KGaA,



John Texter et al. 2009



M. Steinbücher et al. Helios

# Primeri uporabe nanodelcev v premazih v Skupini Helios



## UV ZAŠČITA

Površine izpostavljene sončni svetlobi se poškodujejo zaradi uničenja organskih komponent kot so:

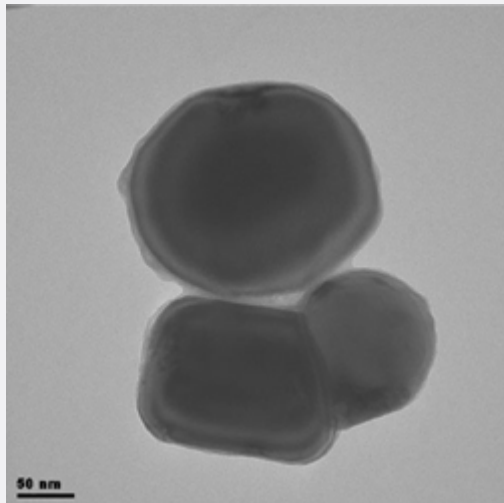
- pigmenti
- veziva
- polimeri
- organske komponente v lesu



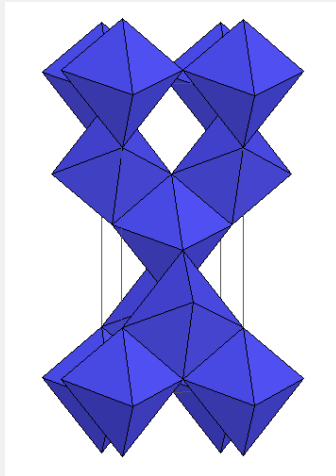


## Titanov dioksid ( $\text{TiO}_2$ ):

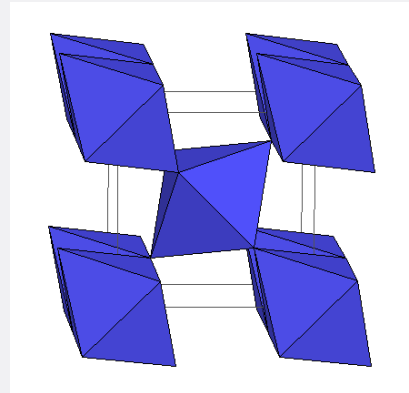
- mikroniziran – beli pigment



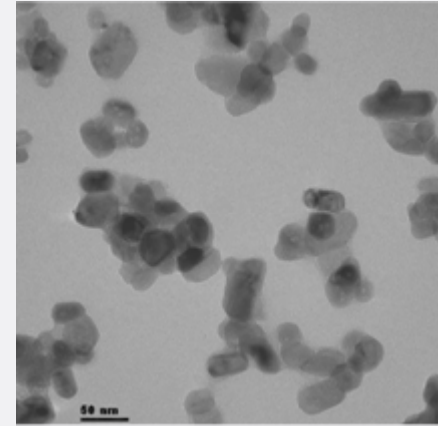
# nano TiO<sub>2</sub>



**ANATAS**  
fotokatalitične lastnosti

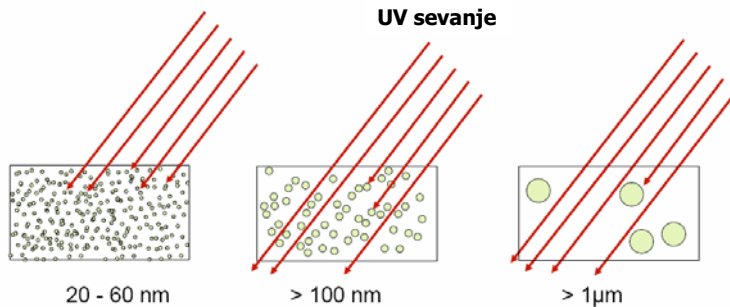


**RUTIL**  
UV-absorber



# Cinkov oksid (ZnO): UV absorber, antibakterijska zaščita

Ozka porazdelitev nano ZnO delcev zagotavlja učinkovito zaščito substrata in filma



**Manjši so delci, bolj učinkovita je zaščita**

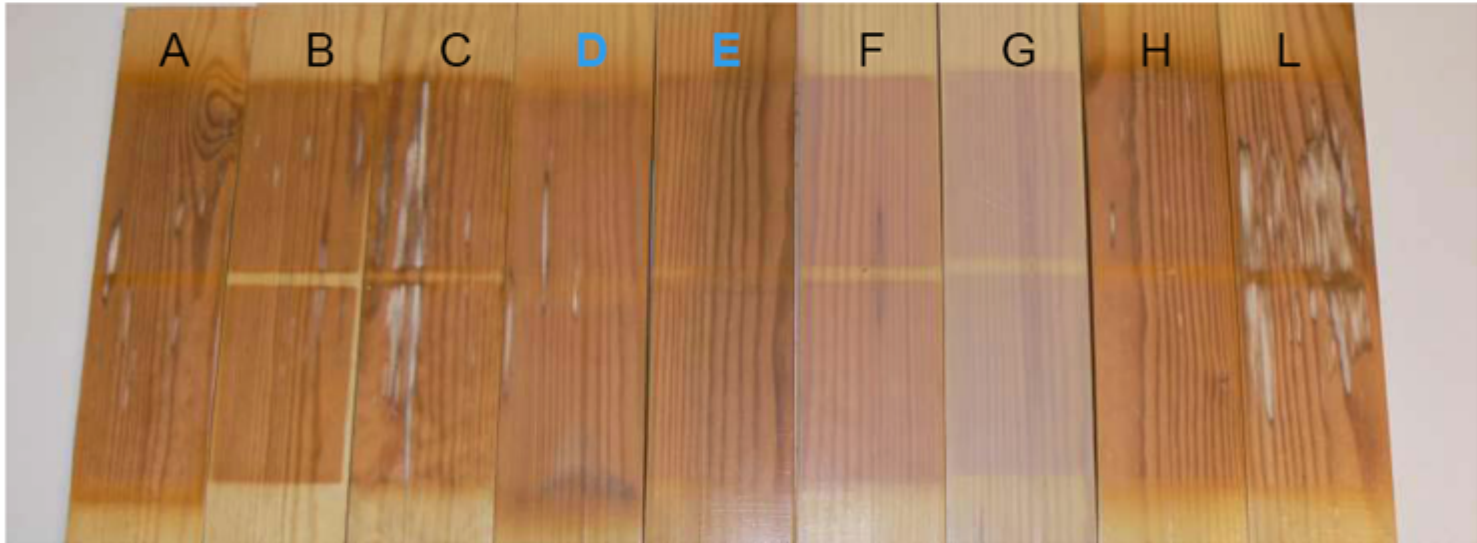
Control

2.5% 40nm ZnO

2.5% 20nm ZnO



**Nano ZnO za UV zaščito**  
**Tanek film (30  $\mu\text{m}$ ) – 2000h QUV-A testiranja**  
**Premaz za pohištvo in parket**



A: Kontrola

B: 0,5% organskega absorberja

D: 0,5% 40 nm ZnO

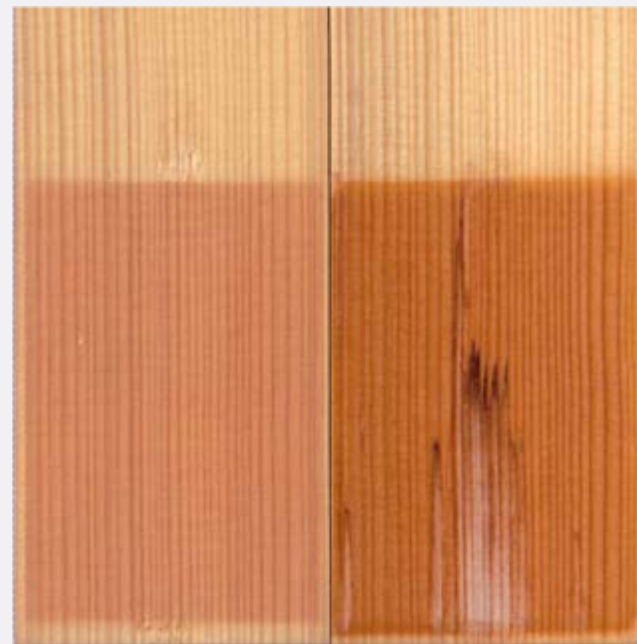
F: 0,5% 15 nm TiO<sub>2</sub>

H/L: Kompetitivni ZnO vzorec

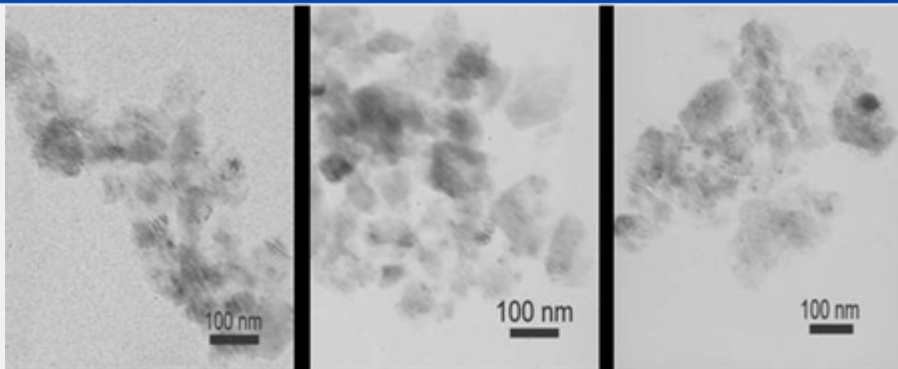
C: 1,0% organskega absorberja

E: 1% 40 nm ZnO

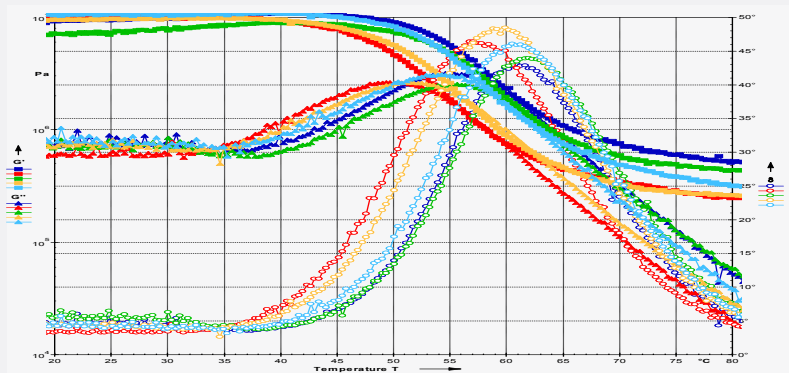
G: 1,0% 15 nm TiO<sub>2</sub>



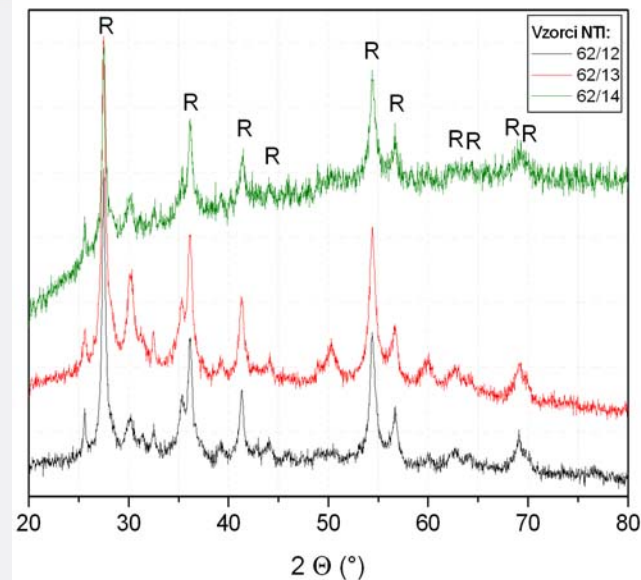
*Brezbarvni premaz za les (a.) z dodatkom nanodelcev  $TiO_2$ , ki delujejo kot UV absorberji in (b.) brez dodatka nanodelcev (desno), po izpostavi UV žarkom. Izpostavljen je bil spodnji del ploščic.*



Pregled morfologije in površinskih karakteristik vzorcev s presevno elektronsko mikroskopijo (TEM)



Odvisnost faznega kota, elastične in viskozne komponente od temperature



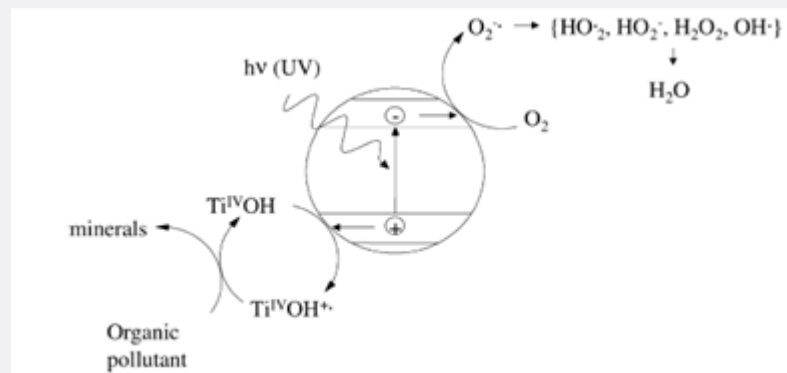
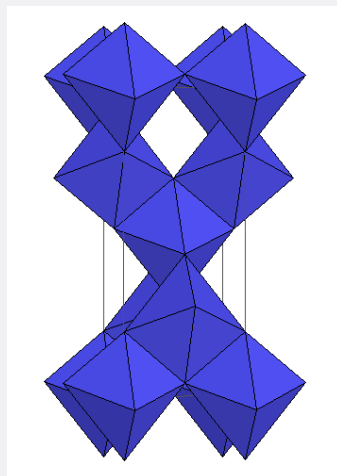
Rentgenska praškovna analiza (XRD) vzorcev TiO<sub>2</sub>

Sodelovanje z:

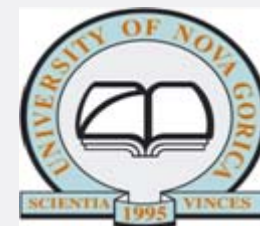
**Kolektor Nanotesla  
Inštitut Jožef Stefan  
Kemijski inštitut**



# SAMOČISTILNE FASADE, PREMAZI PROTI ROSENJU Mag. Branka Mušič

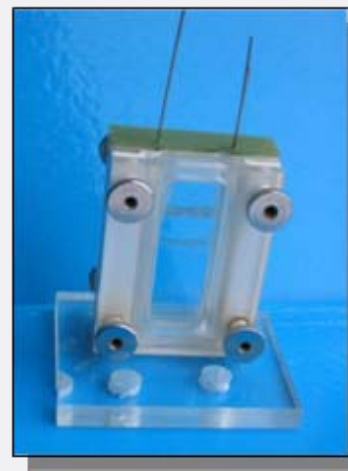
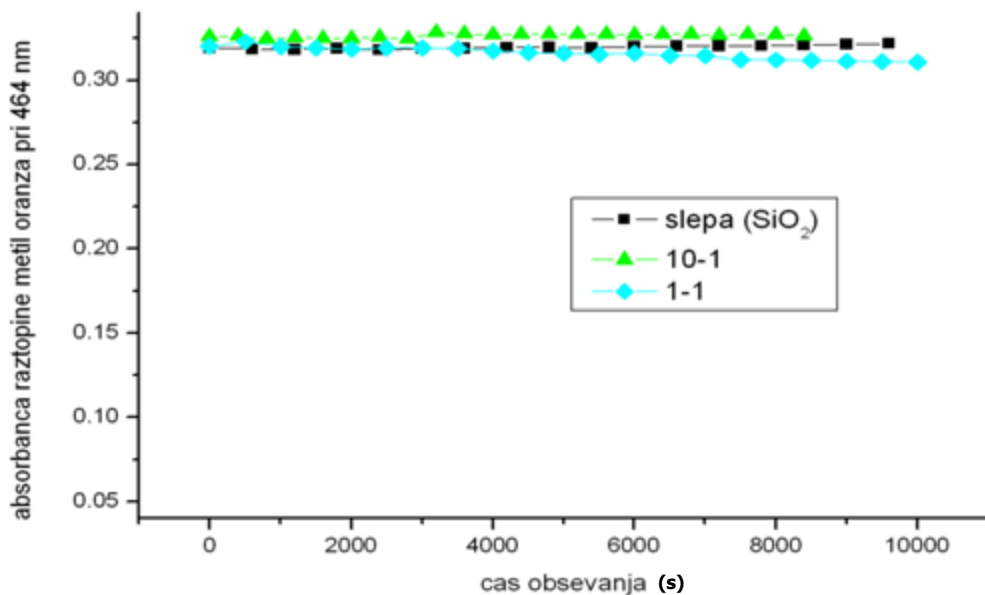


**ANATAS**  
fotokatalitične lastnosti



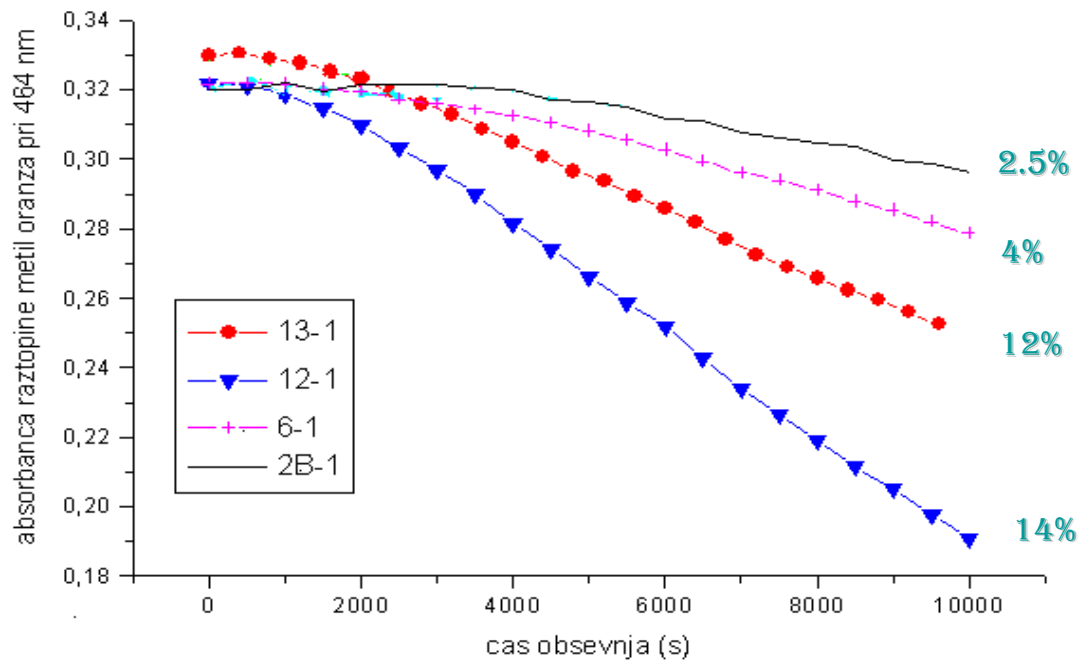


# Fotokatalitska aktivnost : *in situ* študija



- Modelno barvilo: metil oranž
- 10-1: premaz brez TiO<sub>2</sub>, 1-1: premaz z rutilom

## Fotokatalitska aktivnost je odvisna od koncentracije anatasa

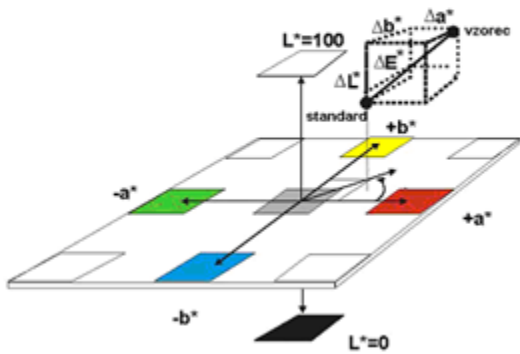




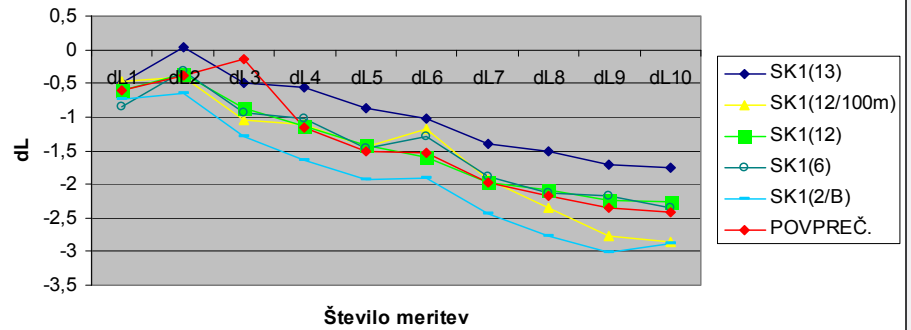
PRED IZPOSTAVO



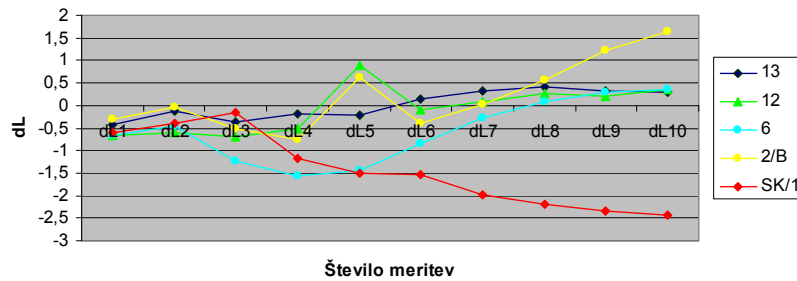
PO IZPOSTAVI (8 mesecev)



Prikaz temnenja navadne silikatne barve (referenca)



Prikaz samočistilne učinkovitosti s pomočjo CIElab sistema

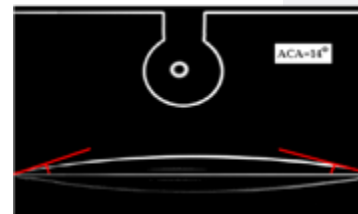


# PREMAZI PROTI ROSENJU

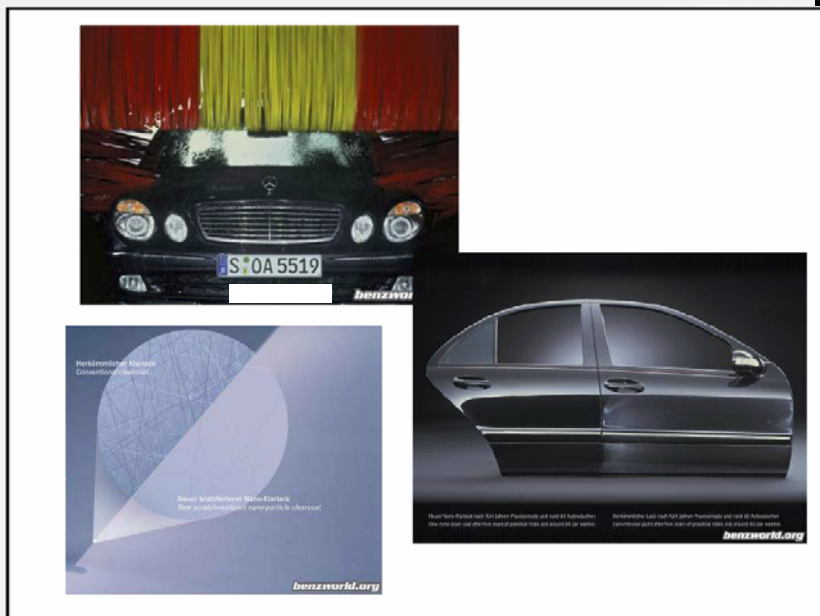


brez  $\text{TiO}_2$

s plastjo  $\text{TiO}_2$



## ODPORNOST PROTI RAZENJU



Mojca Seručnik, Gregor Kepec, dr. Bogdan Znoj, Tomaž Košir

## Abrazijski test

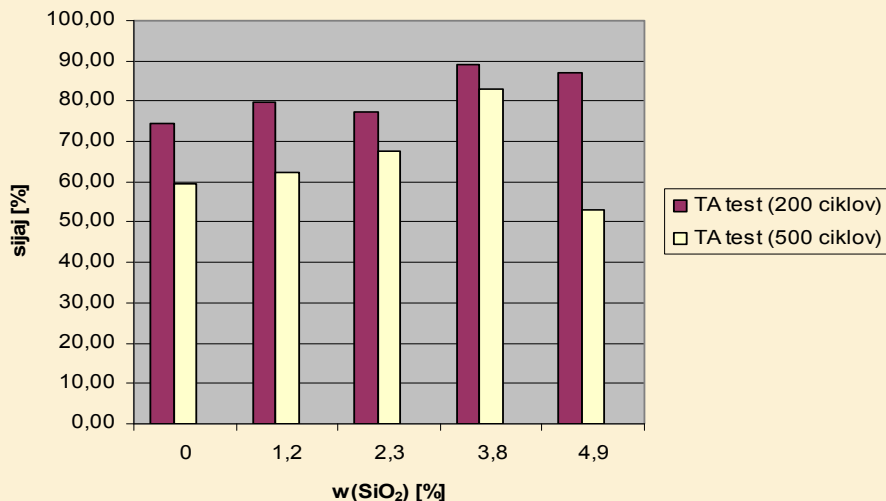


Pred TA testom



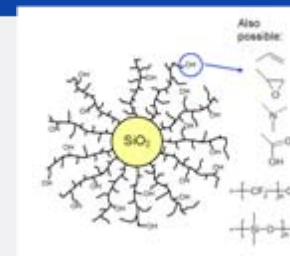
Po TA testu



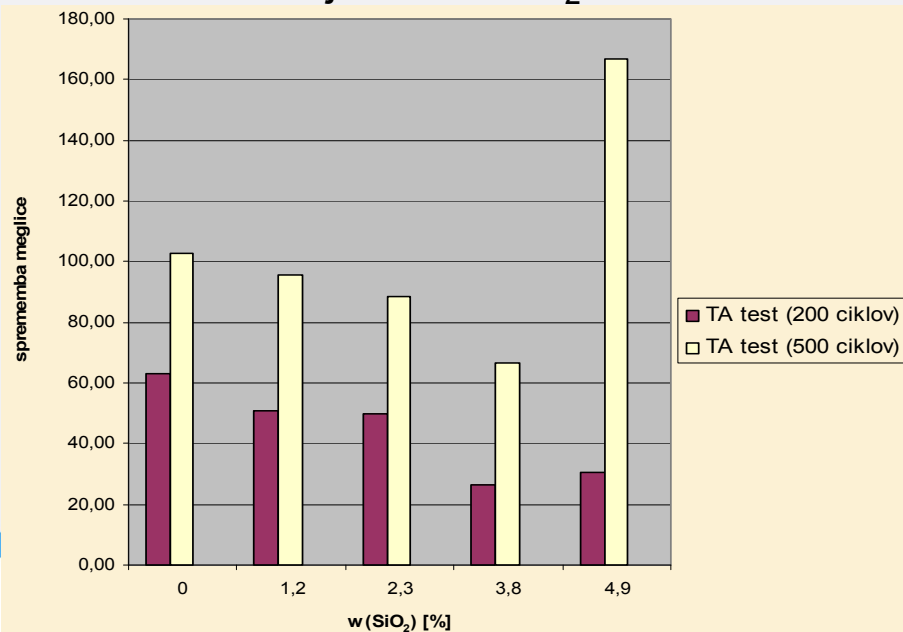


## Sijaj v odvisnosti od koncentracije nano SiO<sub>2</sub>

$$\text{preostali sijaj} = \frac{\text{sijaj po razenu}}{\text{začetni sijaj}} \cdot 100 (\%)$$



## Sprememba meglice v odvisnosti Od koncentracije nano SiO<sub>2</sub>



Po TA testu

Po 'reflow' efektu

2,3% nano SiO<sub>2</sub>



3,8% nano SiO<sub>2</sub>

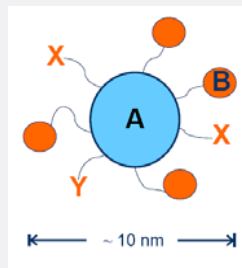


## RAZVOJ MULTIFUNKCIONALNIH PREMAZOV

M. Steinbücher, I. Jerman, M. Koželj, B. Orel

### EU projekt Matera Multifuncoat Task 3-1

- UV zaščita
- hidrofobnost in oleofobnost
- izboljšane mehanske lastnosti



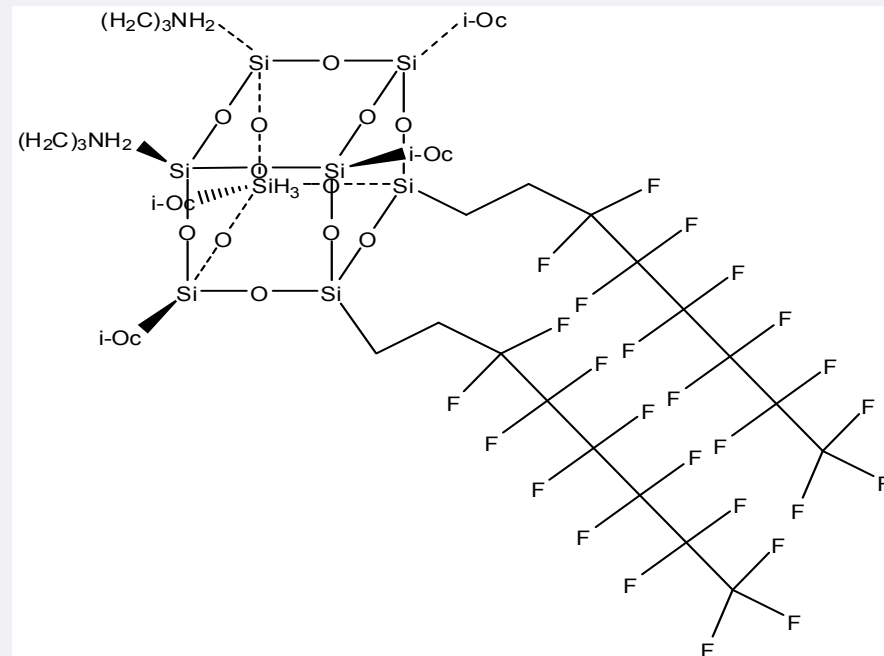
Kemijski inštitut  
Ljubljana  
Slovenija

National  
Institute of Chemistry  
Slovenia

**POSS** (Polyhedral oligomeric silsesquioxane)  $AP_2IO_4PF_2 T_8$

1 %, 2.5 %, 5 %

- Avtomobilski brezbarvni lak 2K PUR (**CC**)
- **PC** (Polycarbonate) (Macrolon®, Bayer),
- **PMMA** (Poly(methyl methacrylate)), (Akripol),



## Hidrofobnost in oleofobnost

Substrat	Statični kontaktni kot (°)	
	voda	<i>n</i> -heksadekan
<b>PC</b>	83	spread out
<b>PMMA</b>	63	spread out
<b>CC</b>	75	25
<b>CC + 1 % POSS</b>	106	55
<b>CC + 2.5 % POSS</b>	109	55
<b>CC + 5 % POSS</b>	105	55

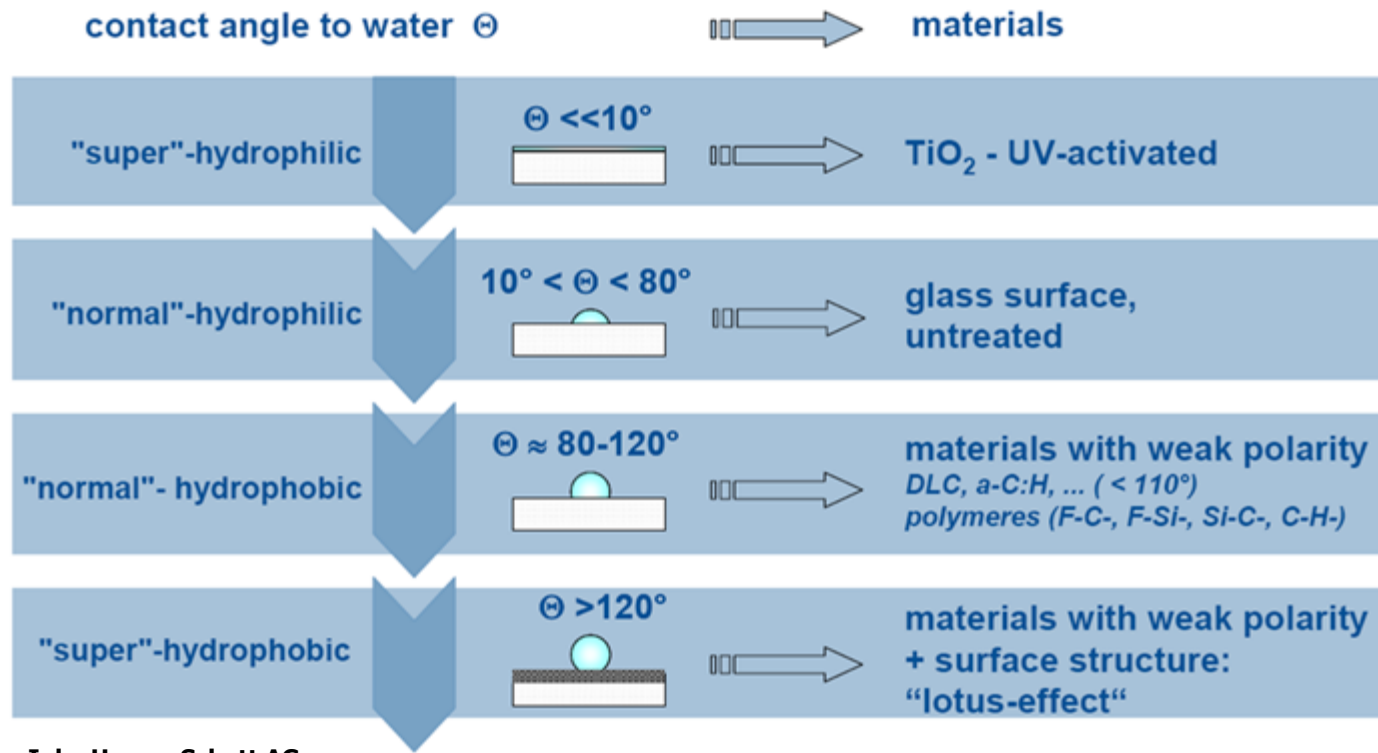
## Trdnost in odpornost na razenje

Substrate	Trdnost Kőnig* ISO 1522 (s)	Odpornost na razenje – Taber test <sup>‡</sup> (mg)		
		100 ciklov	500 ciklov	1000 ciklov
<b>PC</b>	241	8	43	98
<b>PMMA</b>	130	30	157	298
<b>CC (as –prepared)</b>	194	12	96	132
<b>CC + 1 % POSS</b>	196	11	86	124
<b>CC + 2.5 % POSS</b>	195	12	81	126
<b>CC + 5 % POSS</b>	201	10	75	110

\*: steel substrate 30-40  $\mu\text{m}$  film thickness, **PC** and **PMMA** bulk polymers as references only

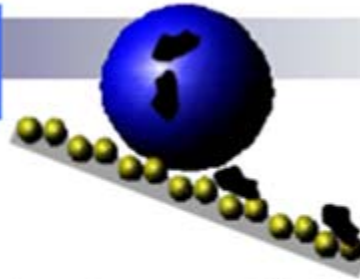
<sup>‡</sup>: internal test method, relative comparison only

## Easy to clean surfaces: wetting behaviour

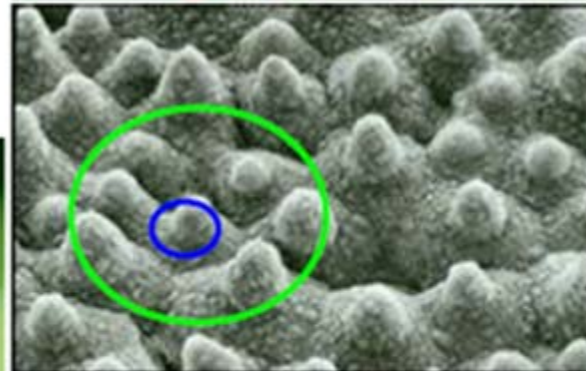


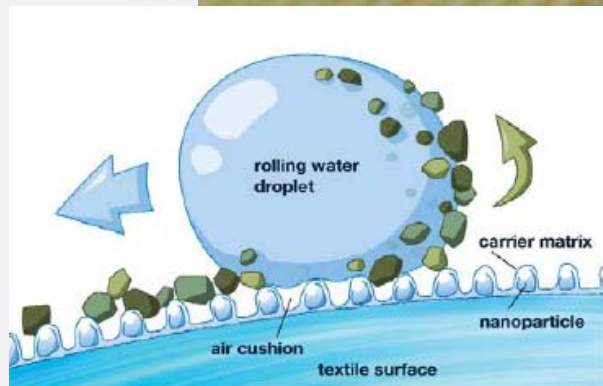
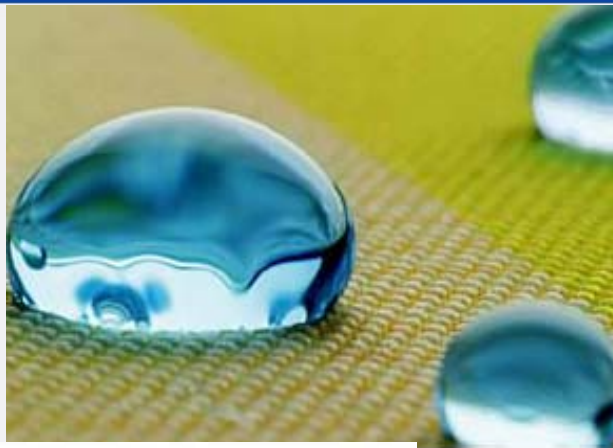


## Lotus-Effect®



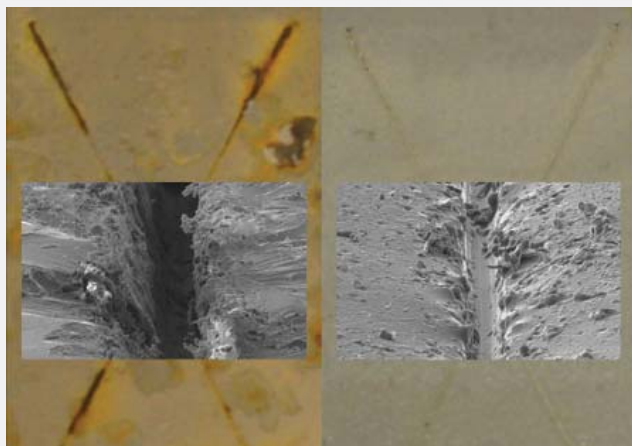
Micro-/Nano-structured surface on which dirt is easily rinsed off by (rain-)water (superhydrophoby)





**Izziv je  
mehansko  
stabilna ali  
obnovljiva  
nanostruktura**

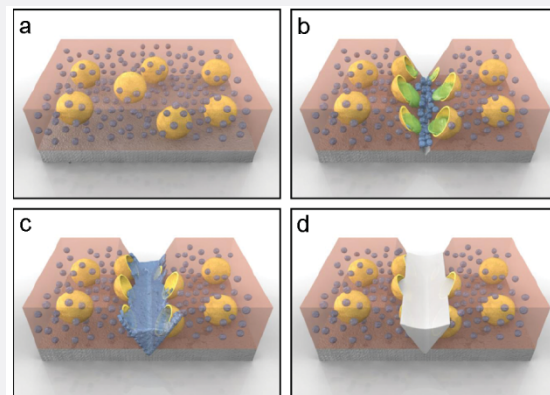
On awnings finished with Mincor® TX TT, dirt and water simply roll off - without leaving a trace.



## SELF-HEALING POLYMERS

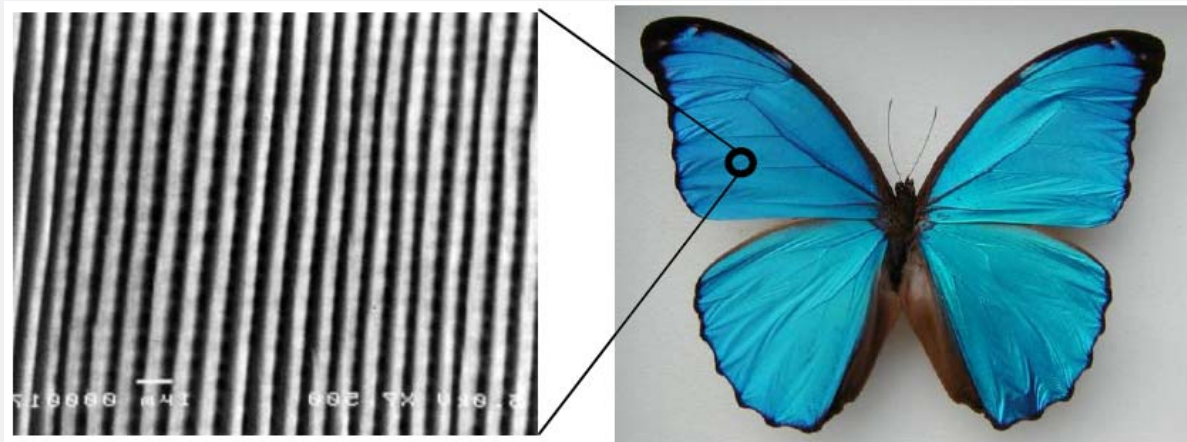
These images present the dramatic reduction in corrosion of a steel plate coated with a self-healing coating (right) as compared to a conventional coating. Both samples were scratched and placed in 5% NaCl for 5 days. The background is an optical image (2x magnification), in the foreground is an SEM image of the scratch. In the self-healing sample, the scratch has almost completely self-healed, while in the control sample, the scratch remains all the way down to the substrate, as reported by Paul Braun and co-workers on p.645.

**Korozija povzroči stroškov okoli 300 mrd USD/leto**



**Figure 1.** Schematic of self-healing process. a) Self-healing coating containing microencapsulated catalyst (yellow) and phase-separated healing agent droplets (blue) in a matrix (light orange) on a metallic substrate (grey). b) Damage to the coating layer releases catalyst (green) and healing agent (blue). c) Mixing of healing agent and catalyst in the damaged region. d) Damage healed by cross-linked PDMS, protecting the substrate from the environment.

# Narava ima krasne rešitve!



## ZAKLJUČEK

## Nanotehnologija?

- V Sloveniji je visok nivo znanja in kvalitetna raziskovalna oprema na akademskih inštitucijah,
- Tesna povezava z raziskovalci v podjetjih je dobra priložnost za razvoj izdelkov z visoko dodano vrednostjo.
- Gospodarska kriza?
  - priložnost za razvoj in investicije projekti, ki jih sofinancira Slovenija in EU



