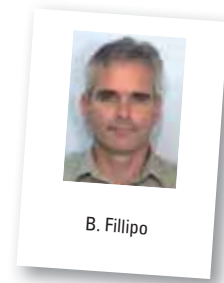


Surfactants for Use as Codispersants in Architectural Coatings

■ Bruce Fillipo, Dick Henderson, Xiaochun Zhang, Courtney Usher, Kim Gaughan, Andrew Defusco, Sowmitri Tarimala - Ashland Specialty Ingredients



ABSTRACT

The preparation of pigment grinds for Architectural Coatings utilizes high shear dispersion techniques in combination with low molecular weight polymeric dispersants. The selection of a grind dispersant is critical for optimum dispersion properties including viscosity, stability and handling as well as the final coating hiding and characteristics.

Surfactants can be used as co-dispersants to improve grind efficiency and properties. Surfactant usage in conjunction with dispersants is investigated to identify functionality and combinations to improve efficiency and coating properties.

INTRODUCTION

Titanium dioxide (TiO₂) is the most important white pigment and widely used paint, colorant, papermaking, plastics, cosmetics etc. Worldwide TiO₂ pigment production capacity is

6.55 million tons annually with 57% consumed in coatings.^[1] It is used in almost every coating formulation for brightness, UV adsorption, resistance to discoloration and high refractive index, providing opacity / hiding. The purpose of this study is to evaluate

surfactants as active co-dispersants to improve dispersion properties.

BACKGROUND

Titanium dioxide and pigment dispersions are produced for coatings manufacture. Pigments are typically "dispersed" using high shear mixing or milling. Surfactants and dispersants are used to wet-out pigments, displace air and moisture and separate agglomerated particles. Breaking-up the solid to primary pigment particles and stabilization is required to prevent flocculation and for optimum optical properties. (Fig. 1)

Dispersed particles undergo constant random thermal or Brownian motion and collisions. If not stabilized, each particle to particle collision can result in bonding and rapid flocculation:

$$T_{1/2} = \frac{3 * \eta}{4 * k * T * N}$$

where T_{1/2}=time 50% particle reduction, η=viscosity and N=particle number

Due to coating formulation limitations, viscosity (η) is not viable to control flocculation.

Three forces dominate as particle interactions, electromagnetic, electrostatic and steric hindrance.

Electromagnetic forces are attractive (V_a) developing from particle inter-

Tensioattivi come codispersanti per rivestimenti decorativi

■ Bruce Fillipo, Dick Henderson, Xiaochun Zhang, Courtney Usher, Kim Gaughan, Andrew Defusco, Sowmitri Tarimala - Ashland Specialty Ingredients

RIASSUNTO

I preparati pigmentari macinati per rivestimenti per edilizia utilizzano le tecniche di dispersione ad alte forze di taglio insieme ai disperdenti polimerici a basso peso molecolare. La scelta di un disperdente idoneo è essenziale per ottenere proprietà disperdenti ottimali fra cui la viscosità, la stabilità e la possibilità di trattamento oltre alle caratteristiche e alle proprietà coprenti. I tensioattivi possono essere usati come codispersanti per migliorare l'efficacia della macinazione e le proprietà. L'impiego del tensioattivo insieme ai disperdenti è il tema affrontato in questo articolo nell'intento di individuare la funzionalità e le sinergie atte a incrementare l'efficacia delle proprietà dei rivestimenti.

INTRODUZIONE

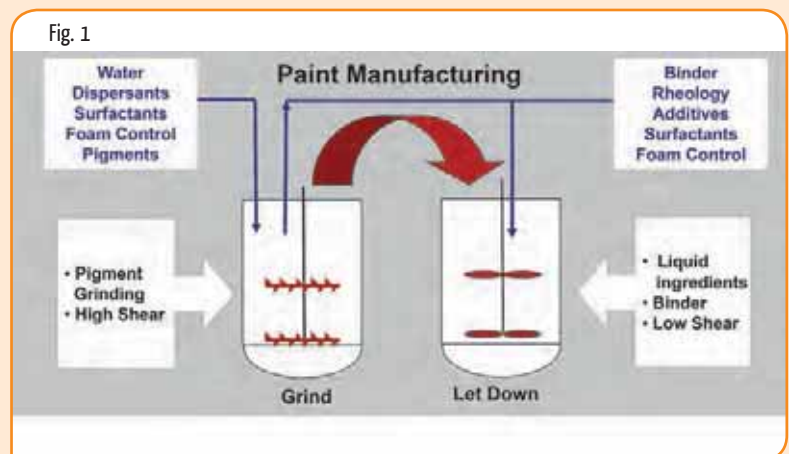
Il biossido di titanio (TiO₂) è il principale e più diffuso pigmento bianco per pitture, tinte, carta, plastica, cosmetici ecc. I volumi produttivi del pigmento TiO₂ in tutto il mondo è pari a 6,55 milioni di tonnellate annue, di cui il 57% utilizzato per rivestimenti^[1].

Questo viene impiegato in quasi tutte le formulazioni per la sua brillantezza, assorbimento degli UV, resistenza alla decolorazione e alto indice di rifrazione per un alto potere coprente o opacità. La finalità perseguita da questo articolo è valutare i tensioattivi come codispersanti attivi che migliorano le proprietà della dispersione.

PREMESSA TECNICA

Il biossido di titanio e le dispersioni di pigmento sono destinate alla produzione dei rivestimenti. I pigmenti vengono

dispersi tipicamente mediante miscelazione o dispersione ad alte forze di taglio. I tensioattivi e i disperdenti hanno la funzione di bagnare i pigmenti, di rimuovere l'aria e l'umidità e



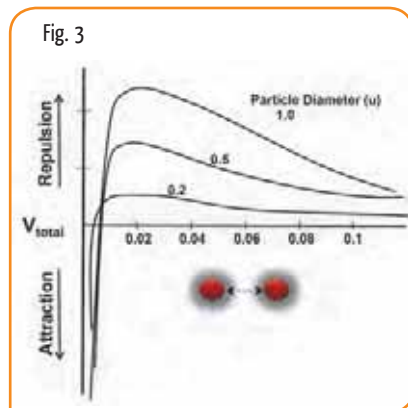
actions (e.g. London-Van der Waals) arising due to the influence of particle dipoles. Attractive forces increase as particles approach each other. Electrostatic repulsion and steric hindrance stabilize dispersions. Electrostatic forces result from formation of an ionic layer or electrical double layer. Pigment particle charge (anionic) can be modified through dispersants, surfactants or pH.

$$V_r / (k \cdot T) = C \cdot \epsilon \cdot d \cdot \zeta^2 \cdot \ln(1 + \exp(-s / \delta))$$

Where V_r = Repulsion potential, C = constant, ϵ = dielectric constant, d = particle diameter, ζ = Zeta Potential, s = particle surface distance, δ = Double Layer thickness

Particle repulsion increases exponentially with increasing zeta potential. (Fig. 2)

Graphing attractive and stabilizing (repulsive) forces (V_{total}) between approaching particles shows increasing resistance between particles to a maximum. Past this maximum, attraction becomes the predominant force resulting in flocculation. (Fig. 3)



Steric hindrance is also a primary pigment stabilizing mechanism. Surfactant and dispersant adsorption provides steric hindrance creating a mechanical barrier, hindering particle approach. Additionally, osmotic pressure increases when functional groups extending into the solvent come into contact forcing particles apart.

Surfactants and dispersing agents reduce surface tension, wet surfaces dispersing and stabilizing by ionic and steric mechanisms. This prevents random particle contact inhibiting flocculation. Stoke's Law describes the rate spherical particles fall through liquids, assuming laminar flow:^[3]

$$v_s = (1/18) \cdot [((\rho_p - \rho_s) \cdot G \cdot d^2) / \eta]$$

Where v_s = settling velocity, ρ = particle and solvent density, G = gravity acceleration due to,

d = particle diameter, η = viscosity
Effective particle size increases with flocculation and settling rates increase exponentially.

EXPERIMENTAL

Titanium dioxide dispersions were prepared using a commercial surface treated (2.5 %Alumina + 3%Silica) rutile TiO₂, 0.3 – 0.4 μ mean particle size. An initial dispersion was prepared (formulation below) with a high shear Dispermat equipped with cowles blade. The initial dispersion had a consistency (no dispersant or surfactant) of soft paste.

Water DI	33.1%
Titanium Dioxide	66.6%
Foam Control Additive	0.3%

(Fig. 4)

Demand curves were generated using 350g TiO₂ paste aliquots. A 15% active dispersant and/or surfactant (wt/wt) solutions were fed (syringe pump) to

$$v_s = (1/18) \cdot [((\rho_p - \rho_s) \cdot G \cdot d^2) / \eta]$$

Dove v_s = velocità di sedimentazione, ρ = densità della particella e del solvente,

G = accelerazione della gravità, d = diametro della particella, η = viscosità

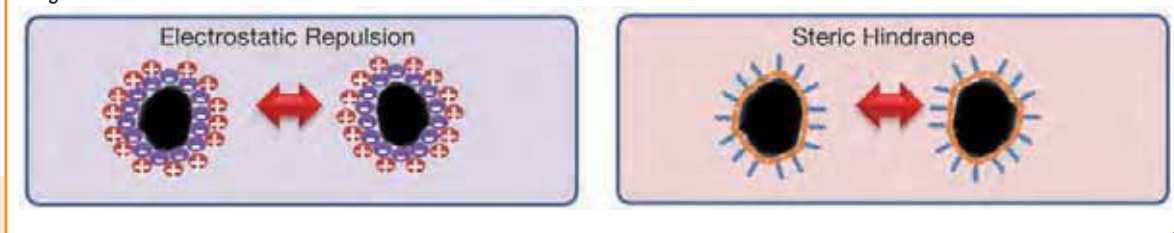
La granulometria aumenta effettivamente con la flocculazione e il grado di sedimentazione aumenta in modo esponenziale.

PARTE SPERIMENTALE

Le dispersioni di biossido di titanio sono state approntate utilizzando TiO₂ rutilo commerciale a superficie modificata (2,5% di allumina + 3% di silice), granulometria media 0,3 – 0,4 μ . La dispersione iniziale è stata preparata (qui di seguito presentata) con Dispermat ad alte forze di taglio, dotato di lame rivestite. La dispersione iniziale aveva la consistenza di una pasta morbida (no disperdente o tensioattivo).

Acqua demineralizzata	33.1%
Biossido di titanio	66.6%

Fig. 2



di separare le particelle agglomerate. Per prevenire la flocculazione e per ottenere proprietà ottiche ottimali sono richieste la frammentazione dei solidi in particelle di pigmento primarie e la stabilizzazione. (Fig. 1)

Le particelle disperse sono soggette al moto costante termico random o Browniano e a collisioni. Se non stabilizzata, ogni collisione particella/particella può determinare il legame e la rapida flocculazione:

$$T_{1/2} = \frac{3 \cdot \eta}{4 \cdot k \cdot T \cdot N}$$

Dove $T_{1/2}$ = tempi di riduzione particella 50%, η = viscosità ed N = numero particella

A causa dei limiti intrinseci della formulazione, la viscosità (η) non è idonea a contenere la flocculazione.

Nelle interazioni fra le particelle, dominano tre forze, elettromagnetiche, elettrostatiche e l'impedimento sterico. Le forze elettromagnetiche sono ricettive (V_s) e sviluppano interazioni fra le particelle (ad es. London-Van der Waals)

derivanti dall'influsso esercitato dai dipoli delle particelle. Le forze di attrazione aumentano proporzionalmente al loro avvicinarsi l'un l'altro.

La repulsione elettrostatica e l'impedimento sterico stabilizzano le dispersioni. Le forze elettrostatiche derivano dalla formazione di uno strato ionico e dal doppio strato elettrico. La carica della particella di pigmento (anionica) può essere modificata grazie ai disperdenti, ai tensioattivi o al pH.

$$V_r / (k \cdot T) = C \cdot \epsilon \cdot d \cdot \zeta^2 \cdot \ln(1 + \exp(-s / \delta))$$

Dove V_r = potenziale repulsione, C = costante, ϵ = costante dielettrica, d = diametro della particella, ζ = Potenziale Zeta, s = distanza della superficie della particella, δ = spessore doppio strato

La repulsione delle particelle aumenta in modo esponenziale con l'aumento del potenziale zeta. (Fig. 2)

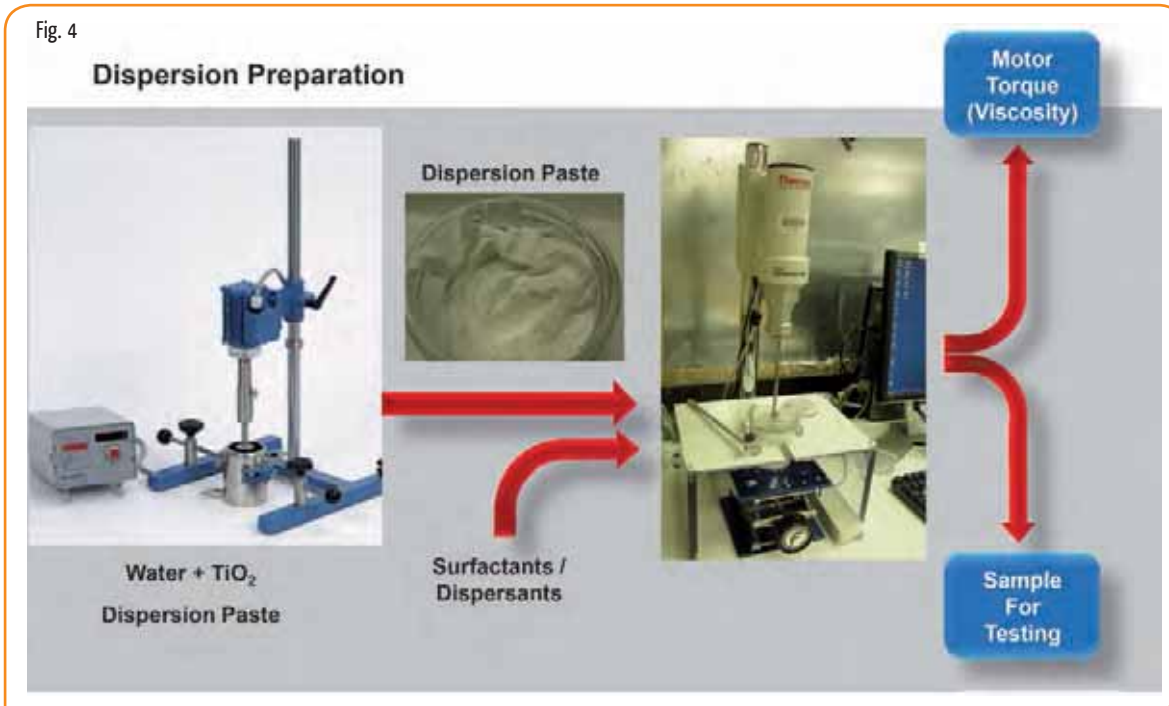
La rappresentazione grafica delle forze di attrazione e di stabilizzazione

(repulsive) (V_{total}) fra le particelle vicine mostra l'incremento della resistenza al massimo fra le particelle. Oltrepastato questo valore massimo, l'attrazione diventa la forza predominante che precede la flocculazione. (Fig. 3)

L'impedimento sterico è anch'esso un meccanismo di stabilizzazione primario del pigmento. L'assorbimento del tensioattivo e del disperdente determina l'impedimento sterico creando una barriera meccanica e ostacolando l'avvicinarsi delle particelle. Inoltre, la pressione osmotica aumenta quando i gruppi funzionali, propagandosi nel solvente, entrano in contatto separando le particelle.

I tensioattivi e i disperdenti riducono la tensione superficiale, bagnano le superfici disperdendosi e stabilizzandosi per via di meccanismi sterici e ionici. Ciò previene il contatto random delle particelle inibendo il fenomeno della flocculazione. La Legge di Stoke descrive il grado di trasformazione delle particelle sferiche in liquido assumendo il flusso laminare^[3]:

Fig. 4



the paste over 30–45 mins while mixing at 500rpm with a HAAKE Viscotester 550, a Searle type viscometer, using a 2 inch (5cm) marine prop blade. As the surfactant/dispersant solutions

were fed, the HAAKE motor torque was recorded. The torque to maintain constant mixing speed is proportional to viscosity. Additives evaluated included a poly-

acrylate (MW ~5000) and a diisobutylene maleic copolymer with nonionic (e.g. tridecyl ethoxylates) and anionic surfactants. (see Tab. 1)

Characterization of dispersion and films included:

1. Rheology: Stress Strain G' was measured using ARG2 rheometer, TA Instruments
2. Surfactant Adsorption: Spectroscopic Ellipsometry (Horiba Smart SE) measured adsorbed surfactant thickness. Flat Al₂O₃ and SiO₂ crystals were used as models for the Al₂O₃ and SiO₂ coated TiO₂ and immersed in 3% surfactant solutions for 48hrs then DI water rinsed and dried with N₂
3. Cryogenic Scanning Electron Microscopy: Samples were flash frozen in liquid ethane. The samples were fractured and coated with Au-Pd under vacuum at -190°C. SEM examined in SEI (Secondary Electron Imaging) mode.
4. Atomic Force Microscopy (AFM): Images acquired in AC (tapping) mode using an Asylum Research MFP-3D SA atomic force microscope. Rectangular silicon cantilevers were used (Budget Sensors Tap300Al-G, spring constant 40 N/m). Images were obtained at 0.5Hz scan, 512x512 resolution.

Tab. 1	Generic Surfactant / Polymer Tensioattivi generici / Polimeri	Composition Composizione	Class Categoria
	Phosphate Ester F5 Fosfato Estere F5	Ethoxylated Phosphate Ester Fosfato estere etossilato	Hydrophilic Idrofilo
	Phosphate Ester T1 Fosfato Estere T1	Ethoxylated Phosphate Ester Fosfato estere etossilato	Hydrophilic Idrofilo
	Phosphate Ester O1 Fosfato Estere O1	Ethoxylated Phosphate Ester Fosfato estere etossilato	Hydrophilic Idrofilo
	Phosphate Ester Z Fosfato Estere Z	Ethoxylated Phosphate Ester Fosfato estere etossilato	Hydrophobic Idrofobico
	Phosphate Coester Fosfato Coester	Mixed ethoxylated and alcohol Phosphate Miscela fosfato etossilato e alcolico	Hydrophobic Idrofobico
	Phosphate Ester K Fosfato Estere K	Non-ethoxylated Phosphate Ester Fosfato estere non etossilato	Hydrophobic Idrofobico
	High HLB Nonionic (HLB = 16) Alto HLB nonionico (HLB = 16)	Tridecylalcohol Ethoxylate Tridecicalcol etossilato	Hydrophilic Idrofilo
	Medium HLB Nonionic (HLB = 13) Alto HLB nonionico (HLB = 13)	Tridecylalcohol Ethoxylate Tridecicalcol etossilato	Hydrophilic Idrofilo
	High HLB Nonionic (HLB = 11) Alto HLB nonionico (HLB = 11)	Tridecylalcohol Ethoxylate Tridecicalcol etossilato	Hydrophobic Idrofobico
	Copolymer dispersant Disperdente copolimerico	Diisobutylene maelic anhydride copolymer Copolimero diisobutil anidride maleica	

Additivo antischiuma 0.3% (vedere Fig. 4)

Le curve della domanda sono state determinate usando dosi di 350g TiO₂ in pasta. Sono state poi aggiunte nella

pasta soluzioni a base del 15% di disperdente attivo e/o di tensioattivo (peso/peso) con una siringa a stantuffo per 30-45 minuti miscelando a 500 rpm con un Viscotester 550 Haake, un viscosimetro del tipo Searle e usando

una pala propulsiva per uso nautico da 2 pollici (5 cm). Non appena le soluzioni di tensioattivo/disperdente sono state introdotte, è stata registrata la forza del motore Haake. La forza per mantenere costante la velocità di miscelazione era

proporzionale alla viscosità. Fra gli additivi esaminati sono stati inclusi un poliisocianato (MW ~ 5000) e un copolimero disobutilene maleico con tensioattivi nonionici (ad es. tridecil etossilati) e anionici. (vedere Tab. 1)

La caratterizzazione della dispersione e dei film ha incluso:

1. La reologia: grado di deformazione G' misurato con reometro ARG2, TA Instruments
2. Assorbimento del tensioattivo: ellissometria spettroscopica (Horiba Smart SE) che misura lo spessore del tensioattivo assorbito. I cristalli Al₂O₃ e SiO₂ piani sono stati impiegati come modelli per i TiO₂ rivestiti con Al₂O₃ e SiO₂, poi immersi in soluzioni di tensioattivo al 3% per 48 ore, sciacquati in acqua demineralizzata ed essiccati con N₂
3. Microscopia a scansione elettronica criogenica: i campioni sono stati congelati in etano liquido, fratturati e rivestiti con Au-Pd sotto vuoto a -190°C. SEM nella modalità SEI (Secondary Electron Imaging).
4. Microscopia atomica (AFM): immagini

RESULTS AND DISCUSSION

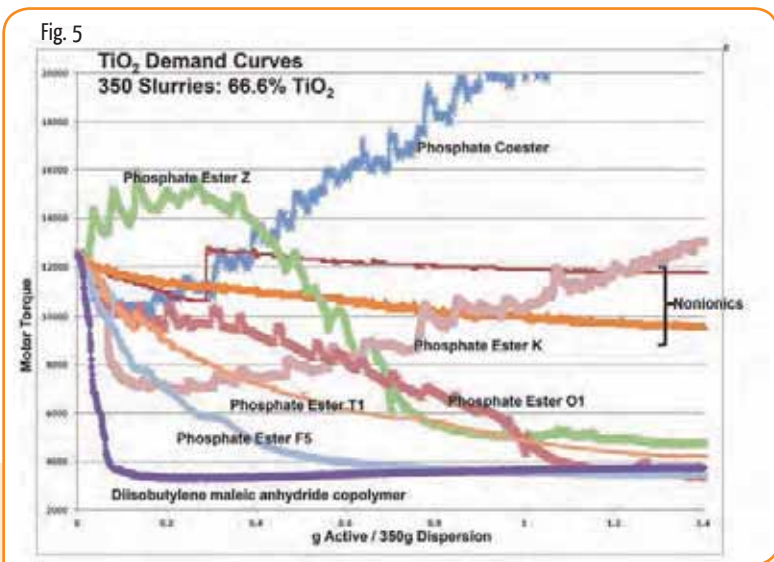
Polymer and Surfactant Demand Curves

Dispersion Demand Curves were generated for TiO₂ dispersions as specified in the "Experimental" section. Two polymers were included, a polyacrylate (MW ~5000) and a diisobutylene maleic copolymer and a cross-section of surfactants. Additives (1.4g /0.4%) were fed to the paste. A sampling of torque / viscosity results is summarized in Fig. 5.

Mixer Torque is shown on the Y axis versus the grams of active dispersant added. Feed was initiated at a stable reading of ~12500. Torque plateau occurred using polymers at ~3000. Torque for water using the same set-up is 870. Results showed both dispersants were more efficient in reducing motor torque / viscosity than evaluated surfactants. Torque plateau was reached at <0.1% actives. The nonionic surfactants (low to high HLB) had no significant impact on viscosity, whereas, anionic surfactants had a

significant impact. Hydrophilic ethoxylated phosphate esters F5, T1 and O1 effectively reduced dispersion viscosity. F5 achieved similar torque to the polymeric dispersants at ~0.2% and T1 and O1 at ~0.4%. Hydrophobic phosphate esters K, Coester and Z impact on rheology was dependent on concentration. At a low concentration, K exhibited a motor torque reduction but increased steadily after addition of 500ppm contrasting with Phosphate Ester Z exhibiting an initial torque increase than after ~0.1% a rapid decrease. As can be seen, phosphate ester surfactants impact on viscosity / torque were not consistent and dependent on functionality. The hydrophilic phosphate ester surfactants predictably reduced dispersion viscosity. The more hydrophobic anionic surfactants required demand curve generation to understand system impact. Based on individual additive results,

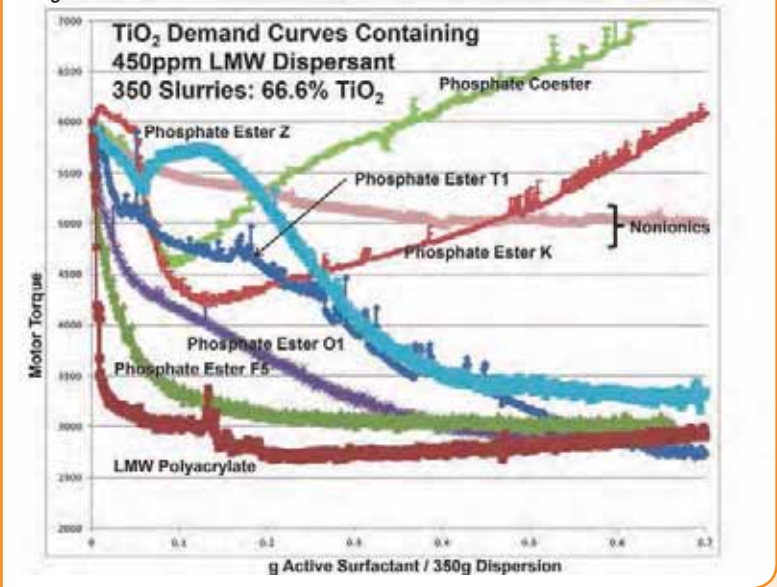
demand curves were generated incorporating 450ppm Ipolyacrylate (MW ~5000). The 450ppm concentration is short of the viscosity plateau and chosen to assess impact of surfactant additives in a polymer starved system. The same surfactants were evaluated; however, additives 0.7g (0.2%) were fed to the paste over 30 mins. A demand curve overview is summarized below and consistent with addition of individual constituents. The low molecular weight dispersants were most efficient in reducing torque. Again, nonionic surfactants (low to high HLB) had no significant impact on dispersion viscosity, torque results were close to the starting torque (~6000). Anionic surfactant impact showed hydrophilic phosphate esters to be effective in reducing dispersion viscosity and the hydrophobic phosphate ester impact was dependent on functionality and concentration. (Fig. 6)



acquisite nella modalità AC (tapping) con l'ausilio di un microscopio atomico Asylum Research MFP-3D SA. Sono state usate barre siliciche rettangolari (Budget sensors Tap300Al-G, costante molla 40 N/m) e le immagini sono state ottenute con scansione da 0,5 Hz e risoluzione 512x512.

grammi di disperdente attivo aggiunto. L'aggiunta è iniziata ad una lettura stabile di ~12500. Il plateau della forza di torsione è stato messo in luce utilizzando polimeri a ~3000 e per l'acqua, utilizzando la stessa impostazione è risultata 870. I risultati mostrano che entrambi i disperdenti sono più efficaci nel ridurre la forza motore/viscosità rispetto ai tensioattivi valutati. Il plateau della forza è stato raggiunto con principi attivi < 0,1%. I tensioattivi nonionici (da basso a alto HLB) non hanno mostrato un impatto significativo sulla viscosità, al contrario dei tensioattivi anionici. I fosfati esteri etossilati idrofili F5, T1 e O1 hanno ridotto effettivamente la viscosità di dispersione; F5 ha raggiunto una forza di torsione simile a quella dei disperdenti polimerici a ~0,2% e T1 e O1 a ~0,4%. L'impatto sulla reologia degli esteri fosfati idrofobici K, Coester e Z è dipesa dalla concentrazione. A basse concentrazioni, K ha dimostrato una forza di torsione ridotta che però aumentava

Fig. 6



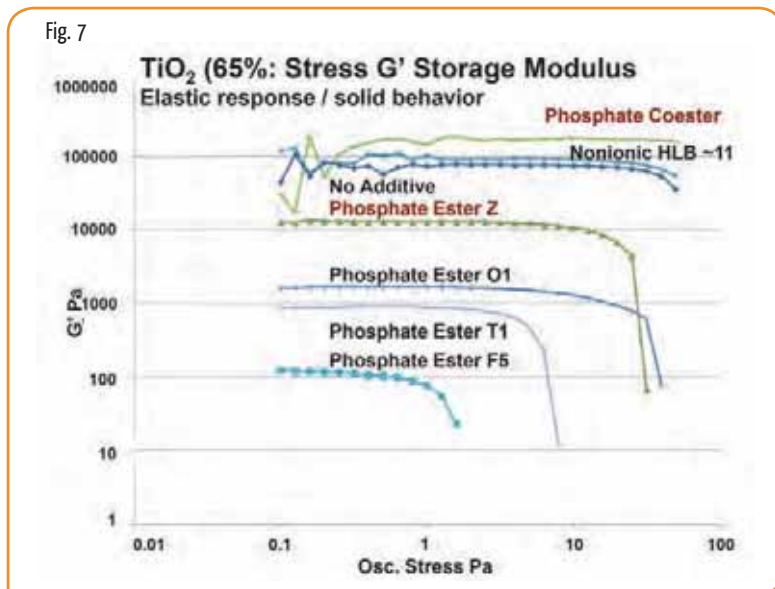
stabilmente con l'aggiunta di 500 ppm, diversamente dal fosfato estere Z che ha presentato un incremento iniziale della forza e dopo ~0,1% un rapido decremento. Come si può osservare, l'influsso sulla viscosità dei tensioattivi fosfati esteri/forza di torsione non si sono rivelati coerenti e dipendevano dalla funzionalità. I tensioattivi anionici più idrofobici hanno richiesto l'elaborazione di una nuova curva per comprendere l'impatto del sistema. In base ai singoli risultati dell'additi-

vo, le curve sono state rappresentate incorporando 450 ppm di Ipoliacrilato (MW~5000). La concentrazione di 450 ppm è indicativa del plateau della viscosità ed è stata selezionata per valutare l'impatto degli additivi tensioattivi in un sistema privo di polimeri. Sono stati poi valutati gli stessi tensioattivi, tuttavia, è stato introdotto nella pasta lo 0,7 di additivi (0,2%) per 30 minuti. Il quadro generale della curva della domanda è rappresentato in fig. 6 in linea con ogni singolo componente.

Viscosity Stress / Strain Curves
All TiO₂ samples are highly non-Newtonian and shear thinning. Dispersion Torque data was validated by testing samples for dynamic mechanical analysis. Stress / Strain (G') Storage Modulus (e.g. Elastic response / solid-like behavior) is reported for several evaluated samples.

The hydrophilic anionics, F5, T1 and O1, had lower G' with F5 the lowest viscosity and yield point. The nonionic surfactant profiles were similar to the control containing no surfactant. (Fig. 7)

Dispersion Stability
Significant variation was observed in TiO₂ dispersion stability. Samples

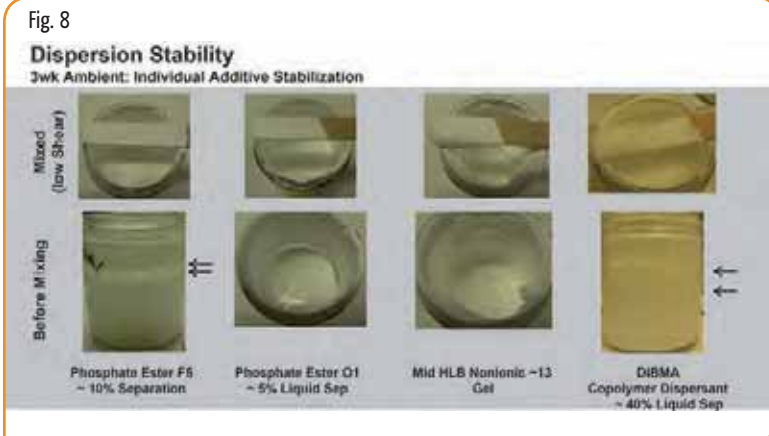


I disperdenti a basso peso molecolare si sono rivelati più efficaci nel ridurre la forza di torsione. Anche in questo caso, i tensioattivi nonionici (da basso ad alto HLB) non hanno esercitato un impatto significativo sulla viscosità di dispersione e i dati della forza di torsione erano molto simili a quelli della forza iniziale (~6000). L'impatto del tensioattivo anionico ha dimostrato l'efficacia dei fosfati esteri nel ridurre la viscosità di dispersione e l'impatto dei fosfati esteri idrofobici è dipesa da funzionalità e concentrazione.

Curve della sollecitazione/deformazione della viscosità
Tutti i campioni di TiO₂ sono marcatamente non-Newtoniani e diluenti. I dati della forza di dispersione sono stati convalidati dai campioni del test per l'analisi dinamico-meccanica. Il Modulo Sollecitazione/deformazione G' (ad es. risposta elastica/risposta simile al solido) è riportata in riferimento ai diversi campioni analizzati. Gli F5, T1 e O1 anionici idrofili presentano una G' inferiore con F5 che ha dimostrato viscosità e limite di snervamento minimi. I profili dei tensioattivi

anionici erano simili al campione privo di tensioattivo. (Fig. 7)

Stabilità della dispersione
Si sono osservate variazioni significative della stabilità della dispersione del TiO₂. I campioni sono stati stoccati per tre settimane a temperatura ambiente e valutati



were stored for 3 weeks at ambient and examined for separation, consistency (fluid or gelled), sludge and redispersibility. There was a correlation between the Viscosity Stress / Strain Curves and sample separation. Samples with low G' (e.g. < 1000 Pa) and low yield point exhibited water separation (2% - 40%). Samples prepared only with dispersant showed formation of a water layer >30% by volume and hard-packed sludge whereas surfactant stabilized dispersions exhibited varying separation and redispersibility. (Fig. 8) Combinations of polymeric disper-

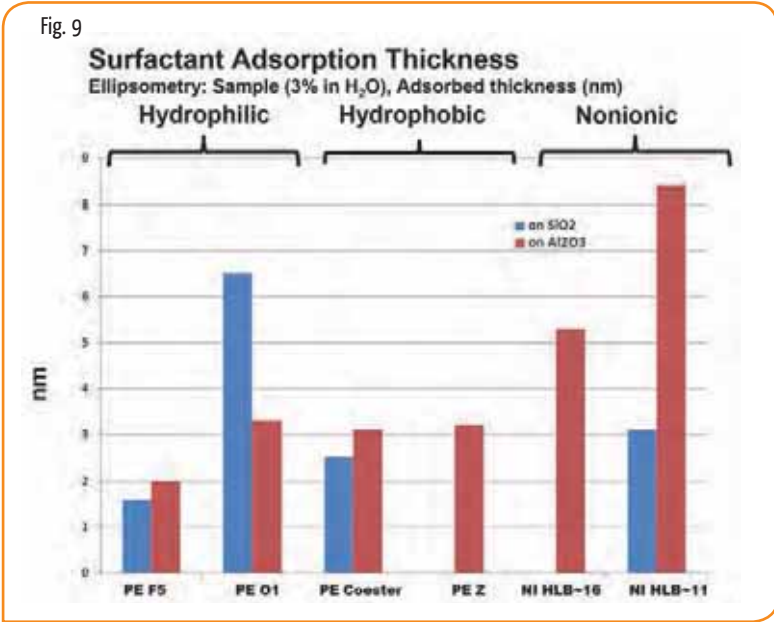
sants and surfactants exhibited the best overall storage characteristics where combined with hydrophobic anionics showed the lowest level of separation and best recoverability. (Tab. 2)

Adsorbed Layer
Ellipsometry evaluated surfactant film persistency and thickness. As noted, the TiO₂ is surface treated, therefore flat SiO₂ and Al₂O₃ crystals were used as adsorption models surfaces. Generally, aluminum oxide adsorption layers were more significant than silica. All of the surfactants evaluated

Tab. 2	Phosphate Ester F5 Fosfato Estere F5	Hydrophilic Idrofilo	5 - 10%	+	++	10 - 30%	0	++
	Phosphate Ester T1 Fosfato Estere T1	Hydrophilic Idrofilo	0	-	-	25%	0	++
	Phosphate Ester O1 Fosfato Estere O1	Hydrophilic Idrofilo	5%	0	+	10%	0	++
	Phosphate Ester Z Fosfato Estere Z	Hydrophobic Idrofobico	<1%	--	-	0%	+	++
	Phosphate Coester Fosfato Coester	Hydrophobic Idrofobico	0%	-	-	0%	+	++
	Phosphate Ester K Fosfato Estere	Hydrophobic Idrofobico	0%	-	-	<1%	0	++
	High HLB Nonionic (HLB = 16) Alto HLB nonionico (HLB = 16)	Hydrophilic Idrofilo	0 - 1%	-	-	5 - 10%	0	++
	Medium HLB Nonionic (HLB = 13) Medio HLB nonionico (HLB = 13)	Hydrophilic Idrofilo	0%	-	-	10%	0	++
	High HLB Nonionic (HLB = 11) Alto HLB nonionico (HLB = 11)	Hydrophobic Idrofobico	<1%	-	-	5%	0	++
	Copolymer dispersant Disperdente copolimero		40%	--	0	40%	--	0

Consistency Consistenza	Recovery Recupero
++ Flow ++ Flusso	++ Easily mixed Low Viscosity ++ Facilmente miscelabile a bassa viscosità
+ Gel; Low Yield Pt. + Gel; Yield basso P.T.	+ Easily mixed Viscous + Facilmente miscelato viscoso
0 Gel 0 Gel	0 Recovers with Shear Viscous 0 Recupero con viscosità da taglio
- Stiff Gel - Gel duro	- Viscous flow, homogeneous - Flusso viscoso, omogeneo
-- Gelled with Hard Pack Deposit -- Gelificato con Hard Pack Deposit	-- Viscous difficult to redisperse -- Viscoso, facile da ridisperdere

Fig. 9



developed a measurable film on the aluminum oxide but the higher HLB nonionics and Phosphate Ester Z showed no silica film persistency. The Low HLB Nonionic and phosphate ester O1 developed the thickest films on aluminum oxide and silica crystals respectively. (Fig. 9)

per definire la separazione, consistenza (fluido o gel), formazione di fango e ridispersibilità. È stata sottolineata una correlazione fra le curve della sollecitazione/deformazione della viscosità e la separazione. I campioni con bassa G' (per es. <1000 Pa) e il basso limite di snervamento hanno evidenziato il fenomeno della separazione dell'acqua (2% - 40%). I campioni preparati soltanto con disperdente hanno dato luogo alla formazione di uno strato di acqua >30% in volume e di fango molto compatto, mentre le dispersioni stabilizzate con il tensioattivo hanno dimostrato vari gradi di separazione e di ridispersibilità. (Fig. 8)

Le combinazioni di disperdenti polimerici e di tensioattivi hanno dato prova di possedere le migliori proprietà generali di stoccaggio, e associati agli anionici idrofobici hanno fornito il grado minimo di separazione e le migliori caratteristiche di recupero. (Tab. 2)

Strato adsorbito

L'ellissometria è servita a valutare lo spessore e la persistenza del film. Il TiO_2 è trattato in superficie, quindi, i

Cryogenic Scanning Electron Microscopy

SEM particle size measured 30- 1000nm but some variation was noted between different surfactant systems. Typical examples are shown at 20000x magnification in Fig. 10. Diisobutylene maleic copolymer exhibited regional differences. Phosphate Ester F5 contains abundant, fine rounded particles ranging from approximately 30 – 800 nm diameter. Some agglomerates are visible with other anionic and noionic surfactants indicating some flocculation.

Atomic Force Microscopy (AFM)

Draw-downs of TiO_2 dispersions were air dried at +25C on glass slides before imaging. Variation in structure of films

was observed between surfactant and polymer systems, examples illustrated in Fig. 11.

The most ordered film structures were observed with the Phosphate Ester 5, the Low HLB nonionic and the copolymer. There appears to be some flocculation with Phosphate Ester O1, Z and Coester.

Low PVC Coatings Screen

TiO_2 Dispersions were formulated into a low PVC coating to evaluate impact on coating properties (e.g. opacity and hiding). An example of a draw-down is attached showing increased opacity when using the Hydrophilic Phosphate Ester F5. AFM images of the coating show TiO_2 agglomeration when

Fig. 10

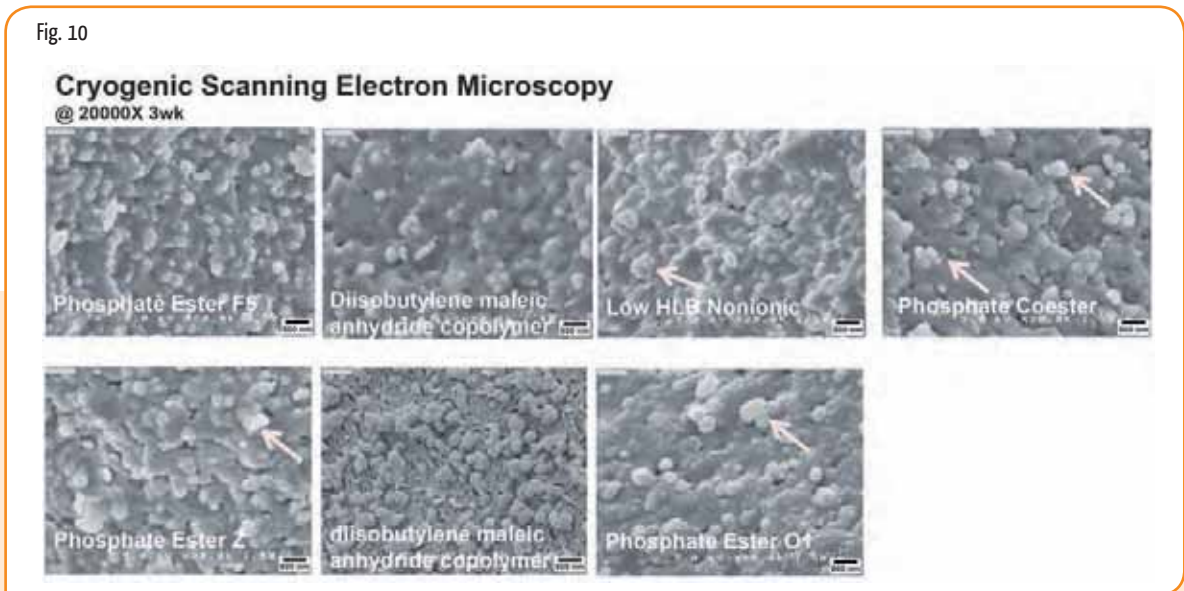


Fig. 11

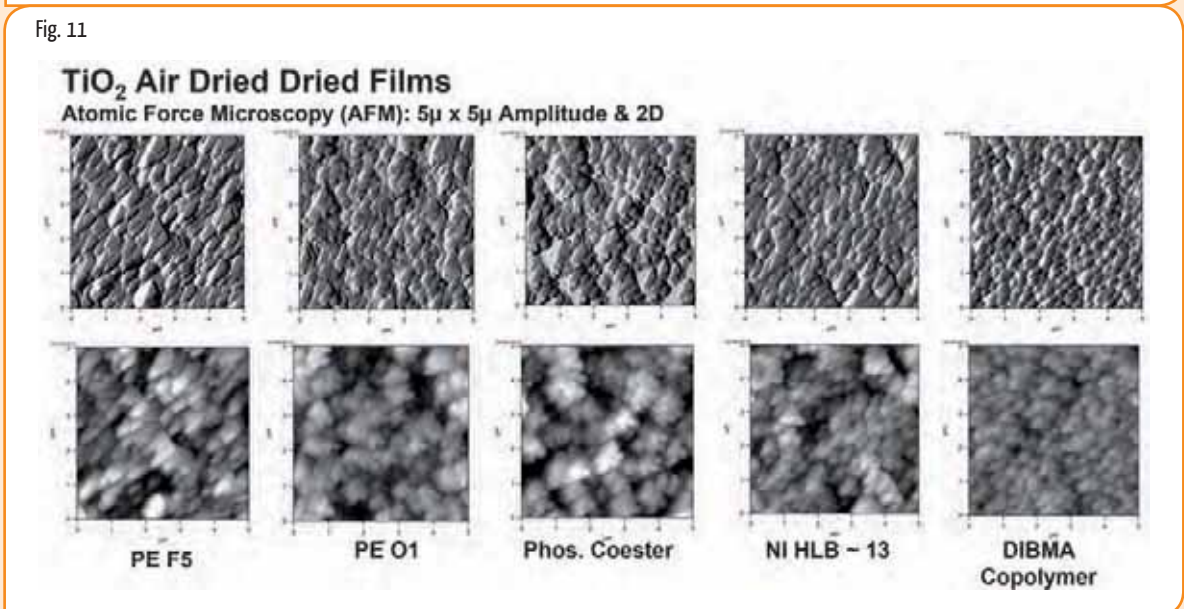
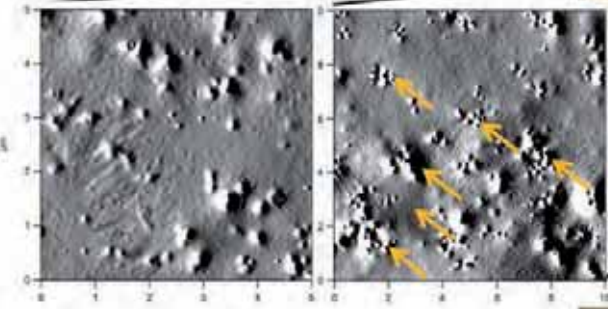


Fig. 12

Hiding / Opacity
TiO₂ Dispersions → 15 PVC VAE

Material	Lbs.	Gals.	NVM-Lbs	NVM-Gals
Vinyl Acetate/Ethylene (VAE) binder	100.0	11.2	55.0	5.8
3.0% Natrosol Plus Sol'n	40.0	4.6		
65.0% TiO ₂ Dispersion	51.0		33.7	1.0
TOTAL	191.0		88.7	6.8



Phosphate Ester F5 DIBMA Polymer
60° Gloss = 74 60° Gloss = 72

using only the dispersing copolymer elucidating the opacity difference. (Fig. 12).

CONCLUSIONS

Evaluation of surfactant demand curves is critical to understand impact and optimize dispersion properties. Impact on dispersion rheology with

anionic surfactants varied depending on functionality, hydrophobicity and surfactant concentration. Generally, the hydrophilic phosphate ester surfactants predictably reduced dispersion viscosity but more hydrophobic anionic surfactants required demand curve analysis. Nonionics generally had no significant impact on dispersion viscosity. The use of anionic surfactants in particular more hydrophobic PE's with

polymeric dispersants gave the best dispersion properties. Incorporation of dispersants and surfactants into the pigment grind can have an impact on final coating opacity and hiding where surfactants can improve results. Several analytical characterization tools were found to be useful in understanding dispersion properties including Atomic Force Microscopy, Surface Tension Analysis, Ellipsometry and Rheology.

crystalli piani SiO₂ e Al₂O₃ sono stati usati come modelli per l'adsorbimento. Lo spessore del film misurato ha dimostrato una limitata correlazione con la reologia e la stabilità della dispersione. Il trattamento del TiO₂ ha influito chiaramente sullo spessore dello strato con un adsorbimento superiore di ossido di alluminio rispetto alla silice. Tutti i tensioattivi hanno formato un film sull'ossido di alluminio ma gli HLB nonionici e il fosfato estere Z non hanno fornito prove della persistenza della silice. Il basso HLB nonionico e il fosfato estere O1 hanno formato film con spessore massimo sull'ossido di alluminio e sui cristalli di silice. (Fig. 9)

Microscopia a Scansione elettronica criogenica

La misura della granulometria con SEM è risultata pari a 30-1000 nm, ma sono state notate alcune variazioni fra i vari sistemi a base dei diversi tensioattivi. Esempi tipici sono presentati in Fig. 10 con un ingrandimento di 20000x. Il copolimero diisobutilene maleico ha presentato differenze locali. Il fosfato estere F5 contiene molte particelle fini

di forma sferica con diametro variabile da circa 30-800 nm. Alcuni agglomerati sono visibili insieme ad altri tensioattivi anionici e nonionici, ad indicare la flocculazione.

Microscopia atomica (AFM)

Le dispersioni di TiO₂ applicate sono state essiccate a + 25°C su lastre di vetro prima di essere analizzate al microscopio. La variazione della struttura dei film è stata rilevata fra i sistemi a base di tensioattivi e i polimerici, a cui si riferiscono gli esempi di Fig. 11. Le strutture dei film più regolari sono state osservate con il fosfato estere 5, il basso HLB nonionico e il copolimero. In questi casi si osserva un fenomeno di flocculazione con il fosfato estere O1, Z e Coester.

Screening dei rivestimenti a basso PVC

Le dispersioni di TiO₂ sono state formulate in un rivestimento a basso PVC per valutare l'impatto esercitato sulle proprietà del rivestimento (ad es. l'opacità e il potere coprente). Si fornisce un esempio di applicazione che dimostra la superiore opacità grazie all'impiego del

fosfato estere idrofilo F5. Le immagini AFM del rivestimento mostrano l'agglomerato del TiO₂ usando soltanto il copolimero disperdente che chiarisce le differenze di opacità. (Fig. 12)

CONCLUSIONI

L'analisi delle curve di richiesta del tensioattivo è essenziale per capirne l'impatto e per ottimizzare le proprietà di dispersione. L'influsso esercitato sulla reologia della dispersione con i tensioattivi anionici varia in base alla funzionalità, all'idrofobia e alla concentrazione di tensioattivo. In generale, i tensioattivi fosfato estere idrofili hanno ridotto la viscosità della dispersione, ma i tensioattivi anionici più idrofobici hanno richiesto l'analisi della curva. In generale i nonionici non hanno esercitato alcun impatto significativo sulla viscosità della dispersione. L'impiego dei tensioattivi anionici, in particolare i PE più idrofobici, insieme ai disperdenti polimerici hanno fornito le migliori proprietà di dispersione. L'incorporazione dei disperdenti e dei

REFERENCES

- [1] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2012
- [2] Paint Flow and Pigment Dispersion, Temple C. Patton, 1979
- [3] Stokes' Law - Trinity College 2001.

curriculum vitae

Bruce Fillipo works for Ashland Specialties Ingredients in Technology and responsible for Technical Service in Specialty applications including surfactants, foam control agents, cellulosic's and methods development. He was awarded a Masters in Chemistry from Temple University and Bachelors in Biology from West Chester State College. Prior to joining Ashland Specialty Ingredients in 2008, Bruce had 26 years of formulatory experience in industrial water treatment at Betz Laboratories and GE Water and Process Technologies working in Product Development and Support with responsibilities including formulation development, technical service, material cost out and plant scale-up. Prior to Betz, he worked in Technical Service and R+D for Amchem Products focusing on coil cleaners and pretreatments and customer start-ups.

Bruce Fillipo lavora per Ashland Specialties Ingredients come addetto del Servizio Tecnico per applicazioni di Specialità comprendenti i tensioattivi, gli antischiuma, lo sviluppo dei materiali a base di cellulosa e nuove metodologie. Ha conseguito il Master in Tecnologia presso la Temple University e la laurea di primo livello in Biologia presso il Chester State College. Prima di iniziare a lavorare per Ashland Specialty Ingredients nel 2008, Bruce aveva già maturato 26 anni di esperienza come formulatore nel campo del trattamento dei reflui presso Betz Laboratories and GE Water and Process Technologies, occupandosi di Sviluppo Prodotti e Assistenza e come responsabile dello sviluppo delle formulazioni, del servizio tecnico, costi dei materiali e ammodernamento degli impianti. Prima di Betz ha lavorato nel Servizio Tecnico e nel reparto R&D per Amchem Products specializzandosi nel campo dei prodotti detergenti per coil, pretrattamento e start-ups per la clientela.

tensioattivi nel pigmento macinato può giocare un ruolo importante sull'opacità e sul potere coprente del rivestimento finale, dove i tensioattivi possono migliorare i risultati. Vari strumenti per la caratterizzazione analitica sono stati trovati utili a comprendere le proprietà della dispersione, fra cui la microscopia atomica, l'analisi della tensione superficiale, l'ellissometria e la reologia.