

Dispersing Additives: the key to unlocking the potential of aqueous anticorrosion coatings

Additivi disperdenti: come liberare le potenzialità dei rivestimenti anticorrosione a base acquosa

Dr. Rainer Erhardt and Dr. Sascha Oestreich, BASF



R. Erhardt



S. Oestreich

Abstract

The right choice of coating raw materials is crucial for the performance of anticorrosion coatings. Particularly with water-based coatings, a suitable dispersion is important but the right choice of dispersing agent also plays a key role. This article looks at how the dispersing agent affects the anticorrosive properties.

The first part of the paper is highlighting the different types of dispersing agents. The second part covering coating formulation and application as well as corrosion protection tests will be published in September.

Riassunto

La giusta scelta di materie prime per il prodotto verniciante è fondamentale per la performance dei rivestimenti anticorrosivi. In particolare per le vernici a base acqua è importante avere una dispersione adeguata, ma la scelta giusta di un agente disperdente svolge un ruolo fondamentale. Questo articolo esamina come l'agente disperdente influenzi le proprietà anticorrosive. La prima parte dell'articolo evidenzia i diversi tipi di agenti disperdenti. La seconda parte si concentra sulla formulazione e l'applicazione del coating così come sui test di prova di protezione anticorrosiva che sarà pubblicata sul fascicolo di settembre.

The right choice of coating raw materials is crucial for the performance of anticorrosion coatings. Particularly with water-based coatings, a suitable dispersion is important but the right choice of dispersing agent also plays a key role. This article looks at how the dispersing agent affects the anticorrosive properties.

The corrosion protection of metals is probably one of the most important functions of metal coatings. Due to legal frameworks such as the VOC Directive and sustainability considerations, water-based coatings are also increasingly being used for anticorrosive coatings. For light protection against corrosion (categories C1–C3), single-layer coatings ("direct-to-metal"/DTM coatings) based on acrylic dispersions are used more and more frequently.

This study will mainly examine the effect of different dispersing agents on the anticorrosive properties of a DTM

La scelta appropriata delle materie prime per rivestimenti è essenziale ai fini delle prestazioni dei rivestimenti anticorrosione. In particolare, con i rivestimenti a base acquosa, è importante che vi sia una dispersione idonea, ma anche la corretta selezione dell'agente disperdente gioca un ruolo determinante. In questo articolo si esaminano le modalità in cui il disperdente influisce sulle proprietà anticorrosione. La protezione dal processo corrosivo dei metalli rappresenta probabilmente una delle funzioni più importanti dei rivestimenti per metallo. Data la piattaforma legislativa in cui è presente la direttiva VOC e le considerazioni sulla sostenibilità, i rivestimenti a base acquosa sono utilizzati sempre di più per i rivestimenti anticorrosione. Per la foto-protezione dal processo corrosivo (categorie C1-C3), si utilizzano sempre più frequentemente rivestimenti monostrato ("diretti su metallo"/DTM) a base di dispersioni acriliche.

coating. The model system used was pigmented with titanium dioxide. The binder dispersion “dispersion 1522” is a primary dispersion which was especially developed for DTM applications (and topcoats). It was synthesized using a non-migrating protective colloid and demonstrates excellent weathering stability. The other physical properties are summarized in table 1.

DISPERSING AGENTS

This study looked at a wide technology range of dispersing agents for aqueous systems. The special features and chemical characteristics of the dispersing agents used are summarized as follows.

1. Surfactant-based dispersing agents:

- Product 4404: neutralized phosphonate (chelate)
- Product 4483: phosphoric acid ester
- Product 3425: phosphoric acid ester
- Product 4416: mixture of ionic and non-ionic surfactants (APEO-free)

2. High-molecular-weight, hydrophobically modified carboxylic acid copolymers:

- Product 4231: ammonium salt of a carboxylic acid copolymer

3. High-molecular-weight polyacrylate-based dispersing agents:

- Product 4550: modified polyacrylate
- Product 4560: modified polyacrylate
- Product 4570: universal, modified polyacrylate (suitable both for aqueous and solvent-based systems)
- Product 4580: emulsion of an acrylic polymer
- Product 4590: modified polyacrylate

4. High-molecular-weight, CFRP-based dispersing agents:

- Product 4575: acrylic block copolymer with improved electrosteric stabilization
- Product 4585: acrylic block copolymer

Physical data: <i>Dati fisici:</i>	
Solid content in % <i>Contenuto solido in %</i>	45
Viscosity at 25°C (Brookfield) <i>Viscosità a 25°C (Brookfield)</i>	400
Density in g/cm ³ <i>Densità per g/cm³</i>	1,056
pH-value <i>Valore pH</i>	9
Glas transition temperature (T _g , DSC) <i>Temperatura di transizione vetrosa (T_g, DSC)</i>	34
Minimum film-forming temperature (MFT) <i>Temperatura minime di formazione del film (MFT)</i>	26
Freeze/thaw-stable <i>Ciclo gelo/disgelo stabile</i>	yes

Tab. 1 Physical properties of dispersion 1522
Proprietà fisiche della dispersione 1522

In questo studio vengono esaminati principalmente gli effetti esercitati da svariati disperdenti sulle proprietà anticorrosive di un rivestimento DTM. Il sistema modello utilizzato è stato pigmentato con biossido di titanio. Il legante in dispersione “dispersione 1522” è una dispersione primaria, messa a punto principalmente per applicazioni DTM (e finiture). Essa è stata sintetizzata utilizzando un colloide protettivo privo di emissioni e ha dimostrato una eccellente stabilità alle condizioni atmosferiche. Le altre proprietà fisiche sono riportate in tab. 1.

AGENTI DISPERDENTI

In questo studio si offre un prospetto generale di una vasta serie tecnologica di agenti disperdenti per sistemi a base acquosa. Le caratteristiche speciali e quelle chimiche degli agenti disperdenti impiegati sono riportate come segue.

1. Agenti disperdenti a base di tensioattivi:

- Prodotto 4404: fosfonato neutralizzato (chelato)*
- Prodotto 4483: estere dell'acido fosforico*
- Prodotto 3425: estere dell'acido fosforico*
- Prodotto 4416: miscela di tensioattivi ionici e non-ionici (esenti da APEO)*

2. Copolimeri dell'acido carbossilico a modificazione idrofoba e ad alto peso molecolare:

- Prodotto 4231: sali di ammonio di un copolimero dell'acido carbossilico*

3. Agenti disperdenti a base di poliacrilati e ad alto peso molecolare:

- Prodotto 4550: poliacrilato modificato*
- Prodotto 4560: poliacrilato modificato*
- Prodotto 4570: poliacrilato modificato, universale (adatto a sistemi a base acquosa e solvente)*
- Prodotto 4580: emulsione di un polimero acrilico*
- Prodotto 4590: poliacrilato modificato*

4. Agenti disperdenti a base CFRP, ad alto peso molecolare

- Prodotto 4575: copolimero a blocco acrilico con superiore*

5. Competition:

Comp. A: modified styrene maleic acid anhydride copolymer.

Surfactant-based dispersing agents:

Low-molecular-weight, surfactant-based dispersing agents are an established category of surfactant-based products (Fig. 1). They are usually grouped according to their chemical structure into anionic, non-ionic and cationic surfactants. The molecular weight is normally in the range of 300 to 2,000 g/mol. Low-molecular-weight dispersing agents are often used in industry both in aqueous and in solvent-based applications. They are particularly valued for their broad range of applicability and good compatibility.

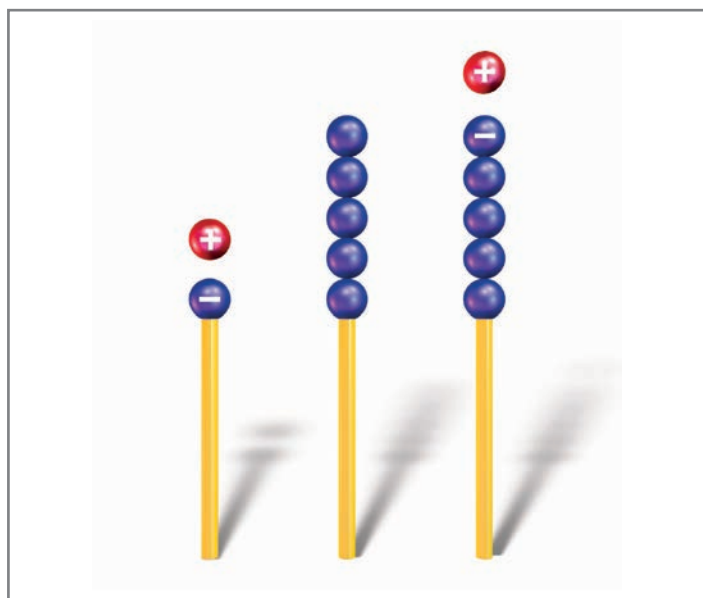


Fig. 1 Schematic diagram of low-molecular-weight, surfactant-based dispersing agents

Rappresentazione schematica dei disperdenti a base di tensioattivi a basso peso molecolare

Product 4404 is a neutralized phosphonate (chelate), while product 4483 and product 3425 are phosphoric acid esters. Product 4416 is a mixture of ionic and non-ionic surfactants.

High-molecular-weight dispersing agents

High-molecular-weight dispersing agents offer a pronounced stabilizing effect. This is mainly due to the high number of anchor groups that are arranged along the main chain. A large number of these anchor groups adhere simultaneously to the pigment surface which leads to excellent stability. Such high-molecular-weight dispersing agents can be linear, branched or even star-shaped in structure and usually have a molecular weight of 5,000 to 20,000 g/mol.

stabilizzazione elettrostatica

Prodotto 4585: copolimero a blocco acrilico

5. Prodotti della concorrenza

A: copolimero anidride acido maleico a modificazione styrene

Agenti disperdenti a base di tensioattivo:

Gli agenti disperdenti a base di tensioattivi e a basso peso molecolare rappresentano una categoria consolidata di prodotti a base di tensioattivi (fig. 1). Essi vengono solitamente raggruppati in base alla loro struttura chimica in tensioattivi anionici, non-ionici e cationici. Il peso molecolare generalmente si colloca nel range di 300 – 2000 g/mol. I disperdenti a basso peso molecolare sono utilizzati spesso in ambito industriale nelle applicazioni a base acquosa e solvente. Essi sono particolarmente apprezzati per la loro ampia applicabilità e compatibilità.

Il prodotto 4404 è un fosfonato neutralizzato (chelato), mentre i prodotti 4483 e 3425 sono esteri dell'acido fosforico. Il prodotto 4416 è una miscela di tensioattivi ionici e non ionici.

Disperdenti ad alto peso molecolare

I disperdenti ad alto peso molecolare forniscono un effetto stabilizzante molto soddisfacente. Ciò è dovuto prevalentemente al numero elevato di gruppi di ancoraggio disposti lungo la catena principale. Un alto numero di questi gruppi di ancoraggio aderiscono simultaneamente alla superficie del pigmento che determina una stabilità eccellente. Questi agenti disperdenti ad alto peso molecolare possono avere una struttura lineare, ramificata oppure a forma di stella e solitamente hanno un peso molecolare che si aggira intorno ai 5000-20000 g/mol.

Gli agenti disperdenti a base di poliacrilati appartengono alla serie di prodotti di alta prestazione, sviluppati in particolare per applicazioni industriali. Questi prodotti presentano un alto peso molecolare e quindi, offrono proprietà stabilizzanti estremamente buone.

Gli agenti disperdenti a base di poliacrilate presentano solitamente una struttura lineare che può essere dotata di vari gruppi funzionali. Fra questi sono inclusi i gruppi di ancoraggio, ma anche le catene lineari che apportano migliorie alla compatibilità con la matrice del rivestimento circostante (fig. 2). Altri gruppi funzionali migliorano la solubilità del polimero in un veicolo liquido oppure offrono una superiore stabilizzazione grazie all'impedimento sterico.

I prodotti 4550, 4560 e 4590 sono disperdenti classici a base di poliacrilate che differiscono gli uni dagli altri per la composizione del monomero e i gruppi di ancoraggio utilizzati. Il prodotto 4570 è un poliacrilato che può essere usato

Polyacrylate-based dispersing agents belong to a range of high-performance products mainly designed for industrial applications. These products normally have a high molecular weight and therefore demonstrate extremely good stabilizing properties.

Polyacrylate-based dispersing agents normally have a linear structure which can be equipped with various functional groups. These include anchor groups but also side chains improving the compatibility with the surrounding coating matrix (fig. 2). Other functional groups improve the solubility of the polymer in a liquid medium or offer additional stabilization through steric hindrance.

Products 4550, 4560 and 4590 are classic polyacrylate-based dispersing agents which differ from one another concerning monomer composition and anchor groups used. Product 4570 is a polyacrylate that can also be used universally (useable in aqueous and solvent-based systems).

Product 4580 is distinctive in that it is an aqueous emulsion of a polyacrylate. It is manufactured using by emulsion polymerization. This process allows the synthesis of relatively high molecular weight hydrophobic polymers and yet uses water as a carrier. The emulsion is neutralized after synthesis so that the polymer unfurls and is ready for use as a dispersing agent.

In contrast, product 4231 is an anionic copolymer based on a hydrophobic polycarboxylate (Fig. 3).

Such polycarboxylate copolymers are standard dispersing agents in most aqueous architectural coatings. Their narrow molecular-weight distribution and anionic character are ideal for the stabilization of inorganic fillers and pigments. The distinctive hydrophobic character of product 4231 was tested for use in aqueous anti-corrosion coatings in this study.

High-molecular-weight CFRP-based dispersing agents

High-molecular-weight block copolymers based on controlled free radical polymerization (CFRP) are versatile and

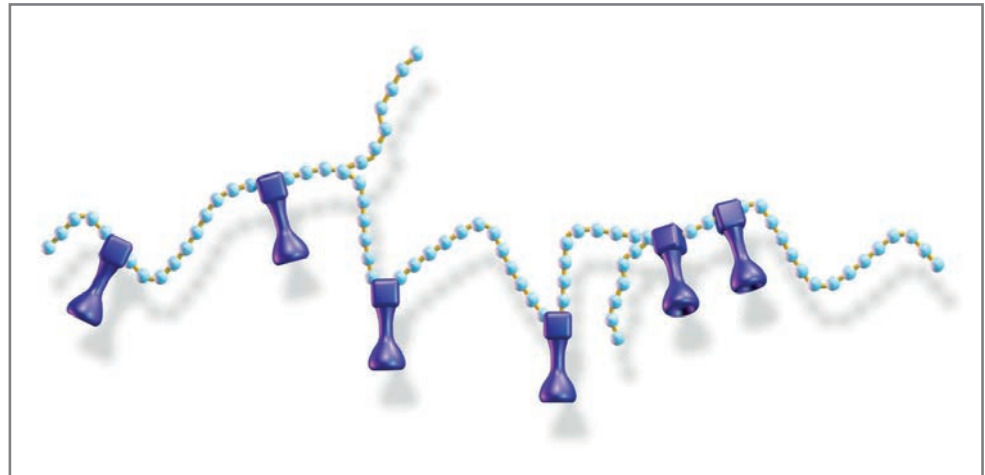


Fig. 2 Schematic illustration of a polyacrylate dispersing agent
Rappresentazione schematica dell'agente disperdente poliacrilato

anche come prodotto universale (in sistemi a base acquosa e solvente).

Il prodotto 4580 si distingue in quanto è un'emulsione acquosa di un poliacrilato. È prodotto mediante polimerizzazione per emulsione. Questo processo consente la sintesi di polimeri idrofobi a peso molecolare relativamente alto, ma utilizza l'acqua come veicolo. L'emulsione è neutralizzata dopo la sintesi in modo che il polimero si apra e sia pronto per l'uso come disperdente.

Per contro, il prodotto 4231 è un copolimero anionico a base di poliacrilato idrofobi (fig. 3). Questi copolimeri

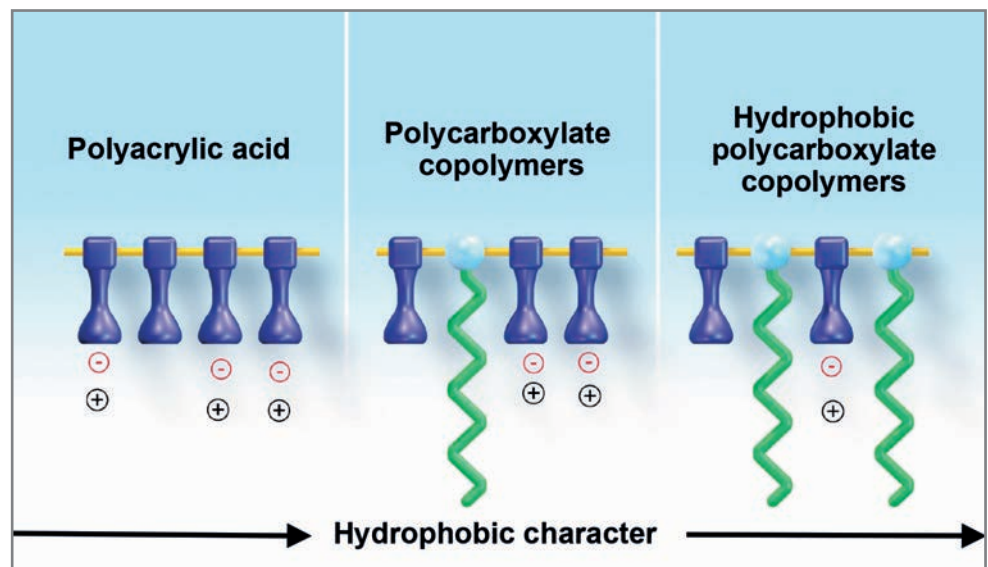


Fig. 3 By using hydrophobic co-monomers, polycarboxylate-based dispersing agents can be equipped with hydrophobic properties
Utilizzando i comonomeri idrofobi, gli agenti disperdenti a base di carbossilati possono essere dotati di proprietà idrofobe

high-performance dispersing agents for aqueous and solvent-based applications.

The highly defined block design of polymers guarantees excellent stability and perfect compatibility in the coating system.

carbossilati sono dispersanti standard per la maggior parte di rivestimenti decorativi a base acquosa. La loro distribuzione granulometrica stretta e la natura anionica sono ideali per la stabilizzazione di riempitivi e pigmenti inorganici. La natura specificatamente idrofoba del prodotto 4231 è stata esamina-

nata in questo studio per l'uso in rivestimenti a base acquosa e anticorrosione.

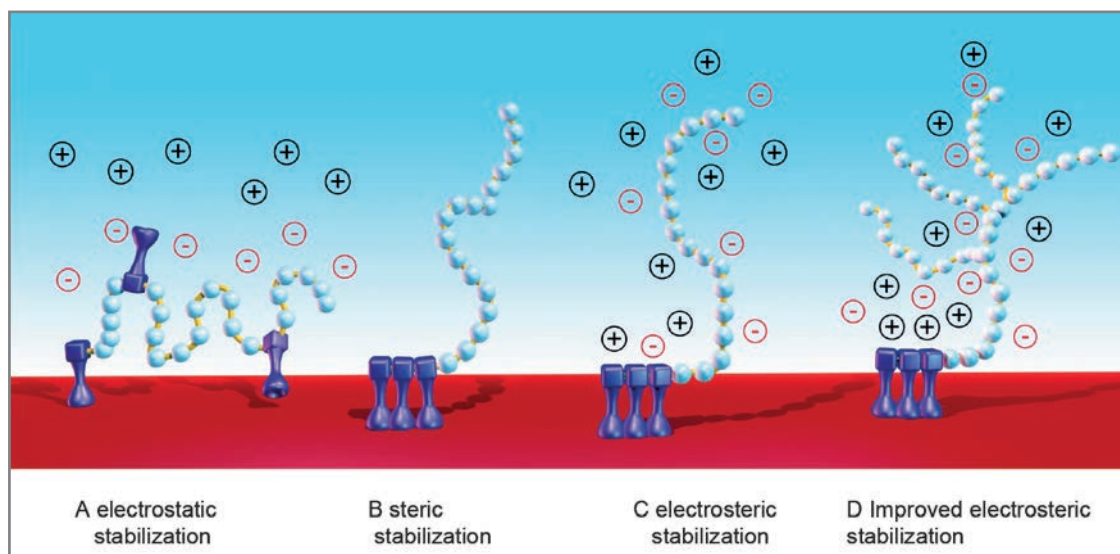


Fig. 4 Schematic illustration of conventional dispersing agents (a), block copolymers (b), block copolymers with additional electrostatic stabilization (c) and block copolymers with additional electrosteric stabilization (d)
Rappresentazione schematica dei dispersanti convenzionali (a), copolimeri a blocco (b), copolimeri a blocco dotati di stabilizzazione elettrostatica aggiuntiva (c) e copolimeri a blocco dotati di stabilizzazione elettrosterica aggiuntiva (d)

Agenti dispersanti a base di CFRP ad alto peso molecolare

I copolimeri a blocco e ad alto peso molecolare ottenuti mediante il processo di polimerizzazione controllata del radicale libero (CFRP) sono dispersanti versatili e di alta prestazione per applicazioni a base acquosa e solvente.

La struttura a blocco ben definita dei polimeri garantisce l'eccellente stabilità e la piena compatibilità nel sistema di rivestimento.

Questi copolimeri a blocco sono costituiti da polimeri a blocco definiti da cui si

These block copolymers consist of two defined polymer blocks resulting of a sequential polymerization of different monomers. Normally, a longer stabilization block is produced initially which has good compatibility with the surrounding coating matrix. Then the anchor block is attached which carries a high density of functional groups that adhere strongly to the pigment. For organic pigments, the anchor block normally contains amino groups that can be further modified.

Product 4585 is a classic representative of a block copolymer-based dispersing agent for aqueous systems. Recently, a new CFRP-based dispersing agent was also developed which demonstrates excellent results especially with inorganic pigments. In the process, product 4575 uses so-called "increased electrosteric stabilization" which is also schematically illustrated in figure 4.

sviluppa la polimerizzazione in sequenza di differenti monomeri. Normalmente, in fase iniziale si determina una superiore stabilizzazione a blocco, che risulta essere compatibile con la matrice del rivestimento circostante. In seguito, si forma il blocco di ancoraggio che determina l'alta densità dei gruppi funzionali, i quali aderiscono fortemente al pigmento. Per quanto concerne i pigmenti organici, il blocco di ancoraggio contiene normalmente gruppi amminici che possono essere ulteriormente modificati.

Il prodotto 4585 rappresenta il classico dispersante a base di copolimeri a blocco per sistemi a base acquosa. Recentemente, è stato messo a punto anche un nuovo dispersante a base CFRP che fornisce eccellenti risultati, specialmente con i pigmenti inorganici. Nel processo, il prodotto 4575 utilizza la cosiddetta "stabilizzazione elettrosterica potenziata", anch'essa schematizzata in fig. 4.

The second part of this paper will be published in the September issue.

La seconda parte dell'articolo sarà pubblicata sul fascicolo di settembre.