

Highest matting agent loading with outstanding viscosity reduction in solvent-free UV coatings. Utopia or reality?

Massima carica di opacizzante con straordinaria riduzione della viscosità nelle vernici UV senza solvente. Utopia o realtà?

Amedeo Navarretta, Magdalena Bodi, Selma Örü, Irina Giebelhaus - BYK

 UV curing is one of the fastest growing technologies worldwide, with a predicted growth of 6–7% yearly. Matting of solvent-free UV-curing coatings is still very challenging and requires an intensive cooperation between formulators, equipment, and raw material suppliers. A newly developed chemical approach has led to specially designed wetting and dispersing additives, DISPERBYK-2158 and DISPERBYK-2159, which support matting with solid particles. Both additives enable the formulation of extremely highly loaded coatings with Newtonian flow behavior. The low viscosity supports application with a roller coater, and improves leveling and orientation of the matting agents in the final coating. Appearance and haptic of coatings prepared with these tailor-made additives are very pleasant and offer the sensation of high-quality surfaces.

TAILOR-MADE HYPER-BRANCHED POLYMERS FOR SOLVENT-FREE UV-CURING COATINGS

Besides matting resins, special matting agents, and excimer lamps to maintain low-gloss surfaces, matting with solid particles such as silica matting agents is still widely practiced. The absence of solvents, no or minimal film shrinkage, and the very high speed of drying/curing require significantly higher amounts of silica matting agent than are used in solvent-borne or water-borne formulations. Depending on the type and structure of the matting agent, viscosity easily rises. This leads to limitation in the matting agent dosage and makes the application with roller coater difficult, creating

 La tecnologia “UV-curing” è una delle tecnologie in maggiore espansione in tutto il mondo, con un incremento annuo previsto del 6-7%.

L'opacizzazione dei sistemi di vernici UV senza solvente è ancora molto impegnativa e richiede un'intensa collaborazione tra responsabili della formulazione, fornitori di apparecchiature e di materie prime.

Un approccio chimico sviluppato di recente ha permesso di ottenere additivi bagnanti e disperdenti specifici, DISPERBYK-2158 e DISPERBYK-2159, che supportano l'opacizzazione con particelle solide. Entrambi gli additivi consentono la formulazione di vernici con aspetto newtoniano a carica estremamente elevata. La bassa viscosità contribuisce nell'applicazione con macchine a rullo a migliorare il livellamento e l'orientamento degli agenti opacizzanti nel rivestimento finale. L'aspetto e il tocco dei rivestimenti preparati con questi additivi specifici sono molto apprezzabili e offrono la sensazione di superfici di alta qualità.

POLIMERI A STRUTTURA IPER-RAMIFICATA SPECIFICI PER VERNICI UV SENZA SOLVENTE

Oltre alle resine opacizzanti, agli agenti opacizzanti speciali e alle lampade ad eccimeri, per mantenere bassa la brillantezza delle superfici sono ancora largamente praticati i processi di opacizzazione tramite particelle solide, come nel caso degli agenti opacizzanti a base di silice.

L'assenza di solventi, il ritiro del film minimo o nullo e l'altissima velocità di essiccazione/curing, richiedono quantità di



unacceptable leveling with strong roller marks. As the matting agents cannot be dispersed and stabilized sufficiently, specks and inhomogeneous surface appear.

TECHNICAL REQUIREMENTS OF MODERN WETTING AND DISPERSING ADDITIVES FOR SOLVENT-FREE SILICA-MATTED UV-CURING COATINGS

There are already wetting and dispersing additives on the market designed to support the incorporation of high amounts of silica matting agents. However, their performance is in need of further optimization. New developments are required to provide:

- Excellent wetting, dispersion, and stabilization of very high matting agent amounts.
- Effective viscosity reduction and appropriate Newtonian flow behavior for easier application.
- Broad compatibility in commonly used oligomers and monomers.
- Solvent free delivery form.

The recently developed hyper-branched polymer-based additives deflocculate matting agents via steric stabilization. Due to tailor-made particle-affinic groups, the hyper-branched polymer adsorbs onto the matting agent surface, keeps the particles separated, and prevents the matting agent particles from flocculation. Deflocculation generates Newtonian flow characteristics with generally reduced viscosity. This enables higher matting agent loading and improves leveling.

EVALUATION OF VISCOSITY AND RHEOLOGICAL BEHAVIOR

DISPERBYK-2158 has been tested for its viscosity reduction and impact on rheological properties in different solvent-free UV-curing systems, using a wide range of well-known untreated and treated silica matting agents. The newly developed additive was compared to representative standard grades of the wetting and dispersing additives. This paper focuses on



agenti opacizzanti a base di silice significativamente più elevate rispetto alle formulazioni a base solvente o a base acqua.

A seconda del tipo e della struttura dell'agente opacizzante, la viscosità aumenta facilmente. Questo comporta limitazioni nel relativo dosaggio e rende difficile l'applicazione con macchine a rullo, creando un livellamento inaccettabile che rende evidente la cordonatura dei rulli. Dato che gli agenti opacizzanti non possono venire dispersi e stabilizzati a sufficienza, appaiono macchioline e la superficie non è omogenea.

REQUISITI TECNICI DEI MODERNI ADDITIVI BAGNANTI E DISPERDENTI PER VERNICI UV, SENZA SOLVENTE E OPACIZZATI CON SILICE

Ci sono già sul mercato additivi bagnanti e disperdenti progettati per supportare l'incorporazione di grandi quantità di agenti opacizzanti a base di silice.

Tuttavia, le loro prestazioni devono ancora essere ottimizzate. Si richiedono, in particolare, nuovi sviluppi per avere:

- Un livello eccellente di bagnatura, dispersione e stabilizzazione di grandi quantità di agenti opacizzanti.
- Un'efficace riduzione di viscosità ed un corretto comportamento newtoniano per una più facile applicazione.

- Un'ampia compatibilità negli oligomeri e nei monomeri comunemente usati.
- Forma di fornitura esente da solventi.

Gli additivi a base di polimeri iper-ramificati recentemente sviluppati deflocculano gli agenti opacizzanti tramite stabilizzazione sterica.

Grazie a gruppi specifici dotati di affinità per le particelle, il polimero iper-ramificato viene adsorbito sulla superficie dell'agente opacizzante, mantiene separate le particelle e ne evita la flocculazione.

La deflocculazione genera caratteristiche newtoniane con riduzione della viscosità in generale.

Questo permette una maggiore carica di agente opacizzante e migliora il livellamento.

Fig. 1 DISPERBYK-2158 & DISPERBYK-2159 structure and steric stabilization

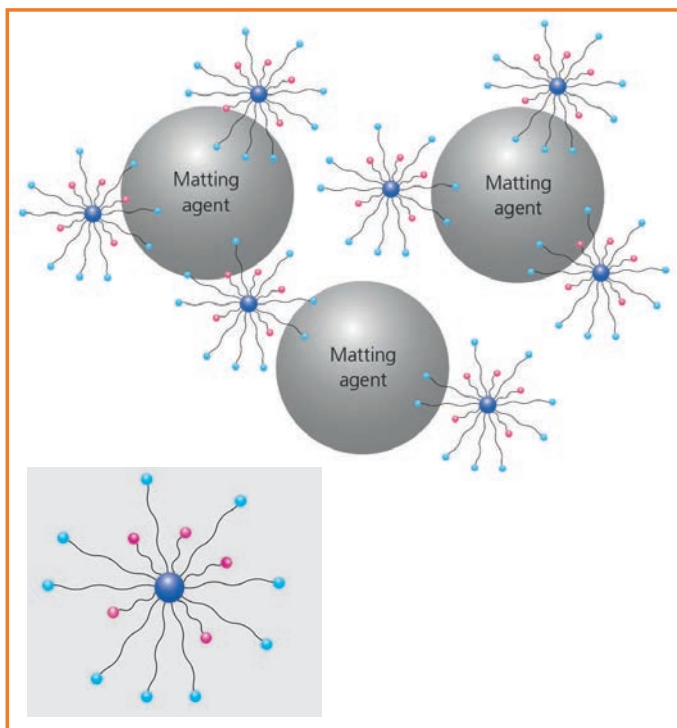


Fig. 1 Struttura e stabilizzazione sterica di DISPERBYK-2158 e DISPERBYK-2159



experiments executed with untreated silica matting agents. These grades are usually found to be the most difficult to disperse and lead to the strongest viscosity increase with severe restriction on its applicability. Silica matting agents based on different chemistries, structures, and particle sizes were selected (Fig. 2) for testing purposes. The first set of test was carried out in accordance to a the starting formulation based on unsaturated polyester, using 15% of silica matting agent and 10% additive active substance calculated on the amount of silica matting agent involved. The ingredients were

Fig. 2 Untreated silica matting agents used in test formulation based on unsaturated polyester

Matting agent Agente opacizzante	Treatment Trattamento	pH value Valore di pH	Average particle size [µm] Granulometria media [µm]	Silica Silice (tipo)
ACEMATT ¹ HK 440	no	6,0	14,5	Precipitated silica Silice precipitata
ACEMATT ¹ TS 100	no	6,5	9,5	Thermal silica Silice termica
SYLOID ² C 809	no	2,9-3,7	8,7-10,1	Silica gel Silice gel

Fig. 2 Agenti opacizzanti a base di silice non trattati, usati in formulazioni di test a base di poliesteri insaturi

incorporated by stirring with a dissolver for 3 minutes at the speed of 2 m/sec for each ingredient with the exception of the silica matting agent. The silica matting agent powders were added carefully while stirring at the speed of 2 m/sec for 10 minutes, and the prepared samples were allowed to stand overnight in a dark place before evaluation. Rheology profile, viscosity, and viscoelasticity were executed by means of a rotational rheometer, RHEOPLUS/32 V3.62, using the CP25-1 cone/plate device with a measuring geometry of 1° and a diameter of 25 mm of the cone, in the shear rate interval from 0.1 to 1,000 s⁻¹. Evaluation of the viscosities followed in comparison to:

Standard 1 acrylate copolymer with pigment-affinic groups 60% in polypropylene glycol;

Standard 2 structured acrylate copolymer 44% in methoxypropyl acetate/butyl glycol 1/1 and the samples without any wetting and dispersing additive.

Figure 3 shows a significant viscosity reduction between the sample containing DISPERBYK-2158 and the sample without any additive. Viscosity values and rheology profiles in comparison with Standard 1 and Standard 2 underlines the superior viscosity reduction and Newtonian flow behavior of



VALUTAZIONE DELLA VISCOSITÀ E DEL COMPORTAMENTO REOLOGICO

DISPERBYK-2158 è stato testato per la sua riduzione della viscosità e il suo impatto sulle proprietà reologiche in differenti sistemi UV-curing senza solvente, utilizzando un’ampia gamma di noti agenti opacizzanti a base di silice, trattati e non. L’additivo di nuovo sviluppo è stato confrontato con altri standard rappresentativi di additivi bagnanti e disperdenti. Questo articolo verte su esperimenti eseguiti con agenti opacizzanti a base di silice non trattate. Questi gradi generalmen-

te sono considerati i più difficili da disperdere e portano ad un fortissimo aumento di viscosità con notevoli limiti nella loro applicazione. Allo scopo di effettuare i test, sono stati selezionati agenti opacizzanti a base di silice differenti dal punto di vista chimico e strutturale e con diverse dimensioni delle particelle (Fig. 2).

Il primo gruppo di test è stato effettuato

secondo una formulazione iniziale basata su poliesteri insaturi, usando il 15% di agente opacizzante a base di silice e il 10% di sostanza attiva dell’additivo, calcolato sulla quantità di agente opacizzante a base di silice usato.

Gli ingredienti sono stati incorporati mescolando con un dispersore per 3 minuti ad una velocità di 2 m/sec per ciascun ingrediente, ad eccezione dell’agente opacizzante a base di silice, che, essendo in polvere, è stato aggiunto con cura, sempre mescolando alla velocità di 2 m/sec per 10 minuti. I campioni ottenuti sono stati fatti riposare per una notte al buio prima di essere sottoposti a valutazione. Il profilo reologico, la viscosità e la viscoelasticità sono stati rilevati per mezzo di un reometro rotazionale, RHEOPLUS/32 V3.62, usando il dispositivo CP25-1 cono/piatto con una geometria di misura di 1° e un diametro del cono di 25 mm, nell’intervallo di gradiente di velocità da 0,1 a 1.000 s⁻¹. La valutazione delle viscosità è stata effettuata rispetto a:

Standard 1 copolimero acrilato con gruppi pigmento-affini 60% in polipropilenglicole;

Standard 2 copolimero acrilato strutturato 44% in metossipropilacetato/butilglicole 1/1 e ai campioni senza alcun additivo bagnante e disperdente.



the new product.

The next evaluation was performed on the solvent-free UV lacquer containing Acematt TS 100 as a silica matting agent.

In order to have a measurable viscosity for the sample without additive, the amount of Acematt TS 100 had to be reduced from 15% to 12% in this formulation. All samples were prepared with 12% of Acematt TS 100 and 10% of additive active substance based on the total amount of the silica matting agent. Viscosities and rheology profile determination are summarized in Figure 4.

DISPERBYK-2158 showed impressive viscosity reduction and Newtonian flow in Figures 4.

Standard 1 was also able to reduce viscosity but was accompanied by strong



La Figura 3 mostra una significativa riduzione di viscosità tra il campione contenente DISPERBYK-2158 e il campione privo di qualsiasi additivo.

Fig. 3 Viscosities and rheology profiles using 15% silica matting agent Syloid C809 and 10% active substance DISPERBYK-2158 on the matting agent amount

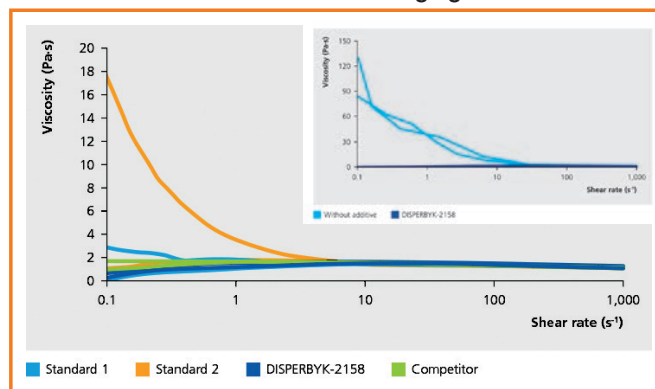


Fig. 3 Viscosità e profili reologici usando il 15% di agente opacizzante a base di silice Syloid C809 e il 10% di sostanza attiva di additivo DISPERBYK-2158 sulla quantità di agente opacizzante

Il confronto dei valori di viscosità e dei profili reologici tra Standard 1 e Standard 2 evidenzia l'ottima riduzione di viscosità e il comportamento del flusso newtoniano del nuovo prodotto. La valutazione successiva è stata effettuata sulla vernice UV senza solvente, contenente Acematt TS 100 come agente opacizzante a base di silice.

Per avere una viscosità misurabile per il campione senza additivo, in questa formulazione è stato necessario ridurre la quantità di Acematt TS 100 dal 15% al 12%. Tutti i campioni sono stati preparati con il 12%



pseudoplastic flow behavior. **Standard 2** was not effective enough for viscosity reduction with the 12% of Acematt TS 100.

After a generally impressive viscosity reduction with the dosage of 10% active substances of DISPERBYK-2158 based upon the solids of the silica matting agent, more screenings with lower dosages i.e. 2.5% and 5% of additive active substances based on the solids of the silica matting agent were conducted. A third silica matting agent, Acematt HK 440, was selected for further comparison purposes. Figure 5 demonstrates the extreme efficiency of the additive at low dosages.

Already a half amount or even only 25% additive active substance from DISPERBYK-2158 are sufficient to achieve stronger or similar viscosity reduction as with Standards 1 and Standard 2. In order to evaluate the influence of the wetting and dispersing additives on gloss, all the lacquer samples were applied on black uncoated paper foils with a film thickness of 25 μm using a doctor blade. After two minutes of evaporation time, the lacquer was cured using 1x Hg-lamp with 120 W/cm light intensity and a belt speed of 5 m/min. Gloss measurements were taken with a Micro Tri Gloss instrument at 60°. Gloss values measured at 60° were found to be quite constant.

Fig. 5 Efficiency at lower additive dosage: 2.5%, 5%, and 10% of additive active substance on solids of silica matting agent (15% of Acematt HK 440)

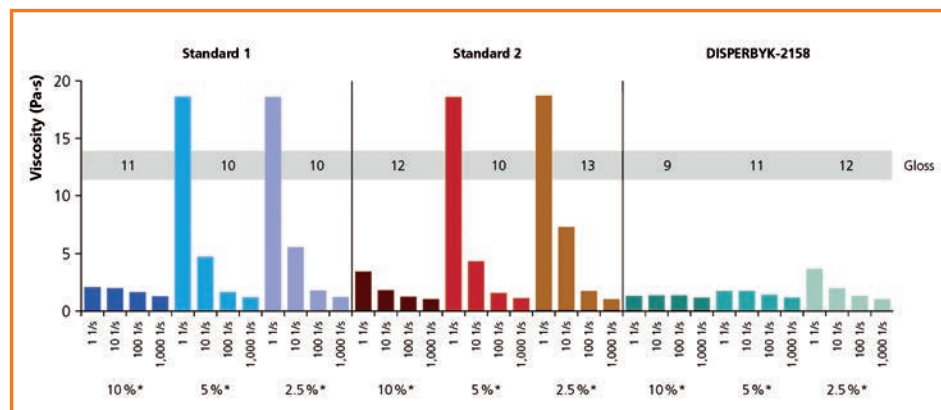


Fig. 5 Efficienza a dosaggi di additivo inferiori: 2.5%, 5% e 10% di sostanza attiva di additivo sui solidi dell'agente opacizzante a base di silice (15% di Acematt HK 440)



di Acematt TS 100 e il 10% di sostanza attiva di additivo, calcolati sulla quantità totale di agente opacizzante a base di silice. I profili di viscosità e reologici

determinati sono riassunti nella Figura 4.

DISPERBYK-2158 ha mostrato una riduzione di viscosità ed un comportamento newtoniano eccezionali, nella Figura 4.

Anche lo Standard 1 ha mostrato una riduzione di viscosità, ma accompagnata da un forte comportamento pseudoplastico.

Lo Standard 2 non è stato sufficientemente efficace nella riduzione della viscosità con il 12% di Acematt TS 100. Dopo la riduzione di viscosità complessivamente straordinaria con il dosaggio al 10% di sostanza attiva di additivo DISPERBYK-2158 calcolato sulla frazione solida dell'agente opacizzante a base

di silice, sono stati condotti ulteriori screening con dosaggi inferiori, cioè 2,5% e 5% di sostanza attiva di additivo, calcolati sulla frazione solida dell'agente opacizzante a base di silice. È stato scelto anche un terzo agente opacizzante a base di silice, Acematt HK 440, per fare ulteriori confronti.

La Figura 5 dimostra l'estrema efficienza dell'additivo a bassi dosaggi. Già quantità pari al 50% o perfino solo al 25% di sostanza attiva di additivo sono sufficienti ad ottenere riduzioni di viscosità maggiori o simili a quelle ottenibili con lo Standard 1 e lo Standard 2.

Per valutare l'influenza degli additivi bagnanti e disperdenti sulla brillantezza, tutti i campioni di vernice sono stati applicati su fogli di carta nera non rivestiti, con un film di spessore pari a 25 μm usando un applicatore a barra.

Dopo 2 minuti di tempo di evaporazione, la vernice è stata sottoposta a curing usando 1 lampada al Mercurio (Hg) con intensità luminosa di 120 W/cm e una velocità del trasporto di 5 m/min.

Le misure di brillantezza sono state eseguite con lo strumento Micro Tri Gloss a 60° (BYK-Instruments). Le misure dei valori di brillantezza a 60° si sono rivelate abbastanza costanti.

Fig. 4 Viscosities and flow behavior using 12% silica matting agent Acematt TS 100* and 10% active substance DISPERBYK-2158 on the matting agent amount

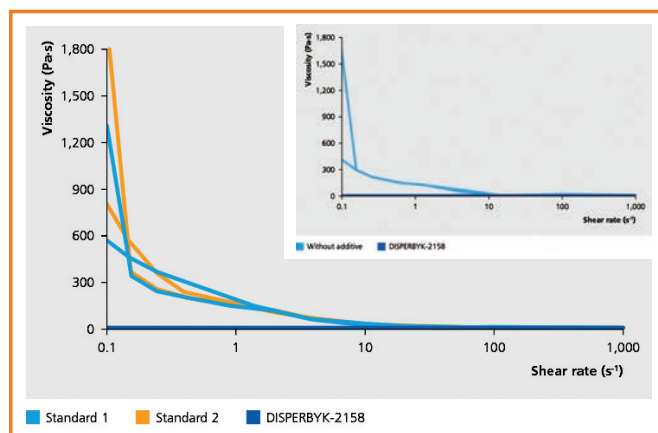


Fig. 4 Viscosità e comportamento del flusso usando il 12% di agente opacizzante a base di silice Acematt TS 100* e il 10% di sostanza attiva di additivo DISPERBYK-2158 sulla quantità di agente opacizzante

**BENEFITS FOR THE APPLICATION OF THE LACQUER
USING DISPERBYK-2158 ON ROLLER COATER**

The majority of solvent-free UV-curing coatings is applied by roller coater. Bottlenecks caused by roller coater application are usually:

Fig. 6 Significant viscosity reduction in can and Newtonian flow



Fig. 6 Significativa riduzione della viscosità in bicchiere e scorrimento newtoniano

**BENEFICI NELL'APPLICAZIONE DELLA VERNICE
USANDO DISPERBYK-2158 CON MACCHINE A RULLO**

La maggior parte dei sistemi ad essiccazione UV-curing senza solvente vengono applicati con macchine a rullo. Le difficoltà con questo tipo di applicazione sono generalmente:



Fig. 7 Improved leveling

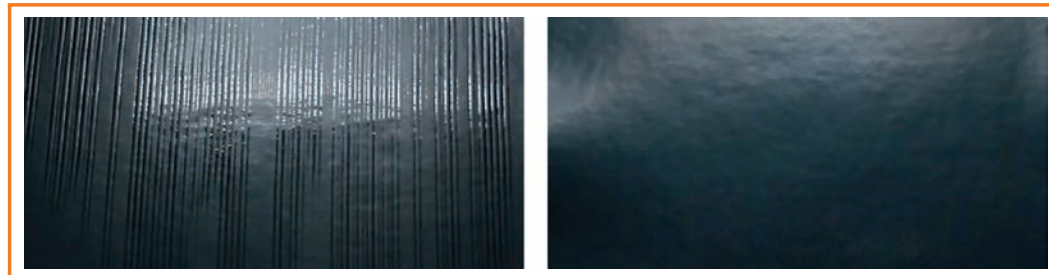


Fig. 7 Livellamento migliorato



- roller marks;
- unacceptable leveling;
- poor matting agent orientation, uneven matting;
- foam in pumping system.

Viscosity and flow properties of the lacquers are always a key factor in a nice and quality-looking surface after application and curing. If the viscosity is too high and the flow is thixotropic, the application is very difficult. The main benefits of using the additive 2158 are:

- fewer roller marks;
- improved leveling;
- very good matting agent orientation.

Figure 6 shows the very high viscosity of the sample without additives in comparison with the formulation prepared using 10% additive active substance on the total silica matting agent. Beside the low viscosity, Newtonian flow can also be observed. Based on these properties, these additives can also be used for the preparation of matting agent concentrates. For solvent-free UV-curing systems, DISPERBYK-2158 is recommended and for solvent-containing UV-curing and conventional coatings, the recommendation is DISPERBYK-2159.

In order to evaluate the impact of the wetting and dispersing additives on the leveling, the samples were applied to black uncoated paper foils with a film thickness of 25 µm using an application bar. Due to the extremely low viscosity reduction and Newtonian flow behavior of the paint using 10% DISPERBYK-2158 additive active substance on the silica matting agent, fewer marks from the application bar and significantly improved leveling were visible (Fig.7).

CONCLUSION

Additives based on hyper-branched polymers with tailor-made particle-affinic groups lead to very high performing products to be used in silica matted solvent-free UV-curing coatings. The new developments evaluated, demonstrate outstanding viscosity reduction properties combined with Newtonian



- segni dei rulli;
- livellamento inaccettabile;
- scarso orientamento dell'agente opacizzante, mancanza di uniformità dell'opacità;
- schiuma nel sistema di pompaggio.

La viscosità e le proprietà di scorrimento delle vernici sono sempre un fattore chiave per ottenere una superficie bella e di

qualità dopo l'applicazione e il curing.

Se la viscosità è troppo alta e il flusso è tixotropico, l'applicazione risulta molto difficile. I principali benefici dell'impiego dell'additivo 2158 sono:

- riduzione dei segni dei rulli;
- migliore livellamento;
- ottimo orientamento dell'agente opacizzante.

La Figura 6 mostra l'altissima viscosità del campione senza additivo rispetto alla formulazione preparata usando il 10% di sostanza attiva di additivo sul totale dell'agente opacizzante a base di silice.

Oltre alla bassa viscosità, può essere osservato anche il flusso newtoniano.

Sulla base di queste proprietà, questi additivi possono essere usati anche per preparare concentrati di agente opacizzante.

DISPERBYK-2158 è raccomandato per sistemi UV senza solvente, mentre DISPERBYK-2159 è raccomandato per sistemi UV contenenti solvente e convenzionali.

Per valutare l'impatto degli additivi bagnanti e disperdenti sul livellamento, i campioni sono stati applicati su fogli di carta nera non rivestiti, con un film di spessore pari a 25 µm usando una barra applicatrice.

Grazie alla riduzione di viscosità estremamente bassa e al comportamento del flusso newtoniano del prodotto usando il 10% di sostanza attiva di additivo DISPERBYK-2158 sull'agente opacizzante a base di silice, erano meno visibili i segni della barra applicatrice ed un livellamento sensibilmente migliorato (Fig. 7).

CONCLUSIONI

Gli additivi a base di polimeri iper-ramificati con specifici gruppi affini alle particelle consentono di formulare prodotti di altissime prestazioni, in sistemi UV senza solvente opacizzati con silice.

I nuovi prodotti valutati, dimostrano eccezionali proprietà di riduzione della viscosità combinate con comportamento



flow behavior, offering remarkable advantages for the formulation and application of matted solvent-free UV-curing lacquers.



di scorrimento newtoniano, in grado di offrire notevoli vantaggi per la formulazione e l'applicazione di vernici UV opacizzate senza solventi.

about the author

Magdalena Bodi, has a master's degree in chemical engineering. Her career began with German and Italian wood coating manufacturers. Later, she joined the raw material industry and worked for market leader additive, matting agent, and waterborne resin suppliers. As a application development and technical marketing manager in previous companies, Magdalena was responsible for the European, Chinese, and South East Asian markets. In 2011, she rejoined BYK and took over the position of end use manager for wood coatings globally. From 2015 onwards, Magdalena has assisted the additive business for wood coatings, focusing on the Asian Pacific countries as a technical advisor.

Selma Örü is a paint technician, who began her career with BYK as an apprentice from 2002 to 2005. For 12 years she has been working in the Technical Service Laboratory for Wood Coatings, where she has gained broad knowledge and experience working with UV curable systems.

Irina Giebelhaus, received her Ph.D. in inorganic chemistry from the University of Cologne in 2013. She joined BYK in 2014 and is now Research & Development Manager for Wetting and Dispersing Additives.

Magdalena Bodi, ha conseguito il master post laurea in Ingegneria Chimica. La sua carriera è iniziata lavorando con produttori di rivestimenti per legno italiani e tedeschi. In seguito, ha esercitato la professione nell'industria produttrice di materie prime collaborando con fornitori di additivi, agenti opacizzanti e resine a base acquosa. In qualità di responsabile tecnico nelle aree del marketing e dello sviluppo delle applicazioni nelle precedenti società, Magdalena ha assunto la responsabilità dei mercati europeo, cinese e del Sud Est Asiatico. Nel 2011 continua il percorso professionale riacquisendo la carica di responsabile prodotti finiti per Byk nell'area internazionale dei rivestimenti per legno. Dal 2015, opera nel settore degli additivi per rivestimenti per legno, in particolare nei paesi asiatici sul Pacifico, in qualità di consulente tecnico.

Selma Örü, riveste la carica di tecnico delle pitture e ha iniziato l'apprendistato con Byk dal 2002 al 2005. Da 12 anni lavora nel Laboratorio del Servizio tecnico per vernici per Legno, dove ha acquisito nuove conoscenze ed esperienza, in particolare nell'area dei sistemi reticolabili a UV.

Irina Giebelhaus, ha conseguito il Dottorato di Ricerca in Chimica Organica all'Università di Colonia nel 2013. Ha intrapreso la sua carriera professionale nel 2014 presso Byk e attualmente riveste la carica di Responsabile del reparto Additivi Bagnanti e Disperdenti.