

Peak performance, solvent based dispersing agents for Cu-phthalocyanine pigments

■ Lars Hoffmann (Germany), Steffen Onclin (Germany), Clemens Auschra (Germany), Andrea Schamp (Germany) Manfred Jorna (Netherlands), Gordana Cifali (Italy) - BASF



L. Hoffmann

S. Onclin



Cu-phthalocyanine pigments represent one of the major classes of organic pigments that are used in the coatings and ink industries. Although used extensively, dispersing these pigments is by no means without a challenge. Especially the rheological behavior of the mill base can be difficult to control, which might lead to decreased pigment loading or the need for a synergist. Such synergists usually have a positive effect on rheology, but can lead to leaching problems in the final application.

In order to fulfill the market needs, two dedicated dispersing agents have been added to our portfolio.

The most recent products by BASF, Efka® PX 4350 and Efka® PX 4751 are

high performance dispersing agents, specially developed for processing Cu-phthalocyanine pigments; their use ensures peak performance in viscosity reduction and optimum color development in high end solvent-based applications including high solids.

INTRODUCTION

Pigment dispersing is a key step in the paint preparation process. It involves expensive pigments, consumes a lot of energy and determines many properties of the final coating. To maximize the use of pigments, it is often necessary to use dedicated pigment dispersing agents. This is especially true for

high-performance applications. Many different technologies are available for the design of commercial dispersing agents, which roughly can be divided into two categories. The first, "traditional" one relates to dispersing agents for which the production process only allows limited control over polymer architecture. Dispersing agents based on random free radical polymerization (RFRP) are an example of this group, as schematically shown in Fig. 1. Although the random FRP process can lead to good dispersing agents, polymers with defined architecture can be much more effective. Examples of this second group are comb and block copolymers. Block copolymers in particular have been studied intensively in industry and

academia^[1], as they allow the preparation of well-defined polymers with excellent control over functionality.

We have been studying the use of block copolymers as pigment dispersants extensively, and have found that the Controlled Free Radical Polymer (CFRP) technology is very suitable with regard to its use in coatings and inks and has been demonstrated to be industrially highly successful.

BLOCK COPOLYMER DISPERSING AGENTS BASED ON CFRP TECHNOLOGY

The CFRP technology uses special alkoxyamine polymerization regulators for the polymerization of acrylic mono-

Massima prestazione dei disperdenti a base solvente per pigmenti Cu-ftalocianina

■ Lars Hoffmann (Germania), Steffen Onclin (Germania), Clemens Auschra (Germania), Andrea Schamp (Germania) Manfred Jorna (Paesi Bassi), Gordana Cifali (Italia) - BASF

I pigmenti Cu-ftalocianina rappresentano una delle principali categorie di pigmenti organici utilizzati dai produttori di rivestimenti e di inchiostri. Sebbene siano ampiamente usati, la dispersione di questi pigmenti deve ugualmente far fronte a notevoli sfide. Specialmente la risposta reologica dell'impasto, può essere difficilmente controllabile, il che potrebbe indurre a una riduzione della concentrazione del pigmento o alla necessità di un agente sinergico. Questi ultimi hanno solitamente un effetto positivo sulla reologia, ma possono anche causare problemi di lisciviazione nell'applicazione finale.

Per soddisfare le esigenze del mercato, sono stati aggiunti alla nostra gamma di prodotti due disperdenti specifici.

I prodotti più recenti BASF, Efka® PX 4350 ed Efka® PX 4751 sono agenti

disperdenti ad alta prestazione, sviluppati in particolare per il trattamento dei pigmenti Cu-ftalocianina; il loro utilizzo garantisce la prestazione massima in termini di riduzione della viscosità e sviluppo ottimale della tinta in applicazioni a solvente ad alto valore aggiunto, compresi gli alto solidi.

INTRODUZIONE

La dispersione dei pigmenti rappresenta un passo decisivo nel processo di preparazione delle pitture. Esso coinvolge

pigmenti dai costi elevati, implica alti consumi di energia e determina molte proprietà del rivestimento finale. Per aumentare al massimo la resa dei pigmenti, è spesso necessario utilizzare agenti di dispersione del pigmento dedicati. Ciò vale in particolare per applicazioni ad alta prestazione. Sono disponibili molte differenti tecnologie per sviluppare i disperdenti commerciali, ma possono essere approssimativamente ripartite in due grandi categorie: la prima, tradizionale si riferisce a un processo produttivo che consente soltanto un controllo limitato sulla struttura del po-

limerio. I disperdenti realizzati mediante polimerizzazione radicalica libera (RFRP) sono rappresentativi di questo gruppo, come presentato schematicamente in Fig. 1. Sebbene il processo FRP possa fornire agenti disperdenti soddisfacenti, i polimeri dotati di una struttura definita possono essere molto più efficaci. Esempi di questo secondo gruppo sono i copolimeri a pettine e a blocchi. Questi ultimi in particolare sono stati studiati in modo approfondito in ambito industriale ed accademico^[1], in quanto consentono di realizzare polimeri ben definiti con un controllo eccellente sulla funzionalità.

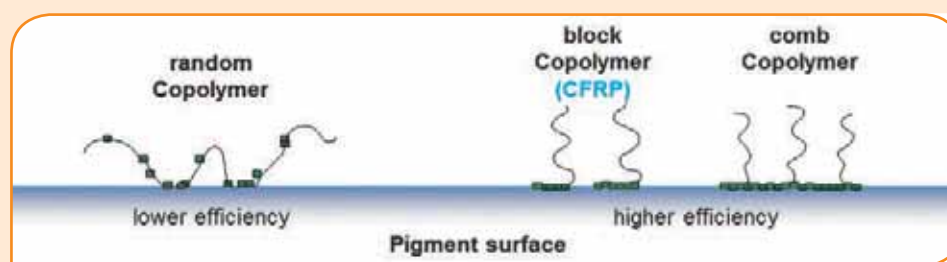


Fig. 1 Examples of polymer architectures for pigment dispersing agents
Esempi di strutture polimeriche per agenti disperdenti per pigmenti

mers. Details of the chemistry and the process can be found in literature^[2-5]. The CFRP process typically employs sequential polymerization to build-up polymeric structures, such as block copolymers. This allows an independent design of the pigment dispersant blocks with distinct functions^[6-10]. The first block functions as a stabilizer block and its composition is chosen such that an optimum compatibility with resin and solvent systems exists. The vast choice of acrylic monomers enables the preparation of tailor-made stabilizer blocks for specific resin and solvent systems. The second block contains monomers with a strong affinity for the pigment surface. Often, functional acrylates are used which can additionally be modified by quaternization or neutralization.

PB 15:1	PB 15:2	PB 15:3	PB 15:4	PB 15:6	PG 7
α , reddish, unstable		β , greenish, stable		ϵ , particularly reddish	α , bluish, stable
Heliogen Blue L6950	Heliogen Blue L6975	Heliogen Blue L7085	Heliogen Blue L7101F	Heliogen Blue L6600F & L6700F	Heliogen Green L8730

DISPERSING AGENTS FOR SOLVENT-BASED APPLICATIONS BASED ON ADVANCED POLYMERIC DESIGN

Experiences from past developments have been used in the latest generation of advanced polymeric dispersants. These products have been developed with the main focus on dispersing Cu-phthalocyanine pigments, one of the most important organic pigments in the coatings and inks industries. In addition, phthalocyanines form a class of pigments that is known to be difficult to disperse. The phthalocyanine

pigments come in five different crystal modifications, where the crystal forms α and β are the most important. Pigment green 7 is the halogenated α form (Fig. 3). The new advanced polymeric dispersants are based on new anchoring chemistries that strongly adsorb onto the different classes of phthalocyanine pigments. This reduces the need of "pigment synergists", which can cause negative side effects in the final coating such as leaching and color fading.

APPLICATION HIGHLIGHTS: RESULTS AND FINDINGS

The new products were tested in different kinds of industrial resin systems.
- Acrylic / CAB base-coats used in

Fig. 3
Different classes of phthalocyanine pigments
Varie classi di pigmenti ftalocianina

automotive OEM / Refinish systems
- 2-Pack solvent-based PUR and epoxy systems.
Pigment concentrates with the different classes of phthalocyanine pigments were prepared in combination with Laropal[®] A81 for general industrial applications and in combination with acrylate / CAB for automotive applications. The rheological behavior of the pigment concentrates was studied at different dispersant on pigment levels, and their storage stability was determined. Application tests focused specifically on color development, compatibility, gloss and adhesion.

Performance tests: Pigment green 7
The newly developed dispersants Efka[®] PX 4350 and Efka[®] PX 4751 were

resine e solventi specifici. Il secondo blocco contiene monomeri che presentano una grande affinità con la superficie del pigmento. Si utilizzano frequentemente gli acrilati funzionalizzati che a loro volta possono essere modificati mediante quaternizzazione o neutralizzazione.

importanti. Il pigmento verde 7 è la forma α alogenata (Fig. 3). I nuovi disperdenti polimerici avanzati sono a base di nuovi gruppi chimici ancoranti che vengono adsorbiti sui vari tipi di pigmenti ftalocianina. Ciò riduce la necessità di usare agenti sinergici che potrebbero causare effetti collaterali nel rivestimento finale, quali la lisciviazione e la perdita di tinta.

AGENTI DISPERDENTI PER APPLICAZIONI A BASE SOLVENTE BASATI SULLO SVILUPPO DI POLIMERI AVANZATI

Le esperienze maturate nelle attività di sviluppo precedenti sono il presupposto dell'ultima generazione di disperdenti polimerici. Questi prodotti sono stati messi a punto concentrando l'attenzione sulla dispersione di pigmenti Cu-ftalocianina, pigmenti organici tra i più noti alle industrie produttrici di rivestimenti e inchiostri. Oltre a questo, le ftalocianine sono una classe di pigmenti notoriamente difficile da disperdere. I pigmenti ftalocianina vengono classificati secondo cinque diverse modificazioni cristalline, dove le forme cristalline α e β sono le più

PUNTI DI FORZA DELLE APPLICAZIONI: RISULTATI DEI TEST

I nuovi prodotti sono stati analizzati in sistemi industriali a base di varie tipologie di resine.
- Basi Acriliche/CAB utilizzate per sistemi automotive OEM/rifinitura
- Sistemi bicomponenti a solvente PUR ed epossidici.
Le paste concentrate di pigmento sono state preparate con varie classi di pigmenti ftalo e Laropal[®] A81 (per applicazioni industriali in generale) e in combinazione con acrilati/CAB (per applicazioni automotive). La risposta reologica dei concentrati di pigmento

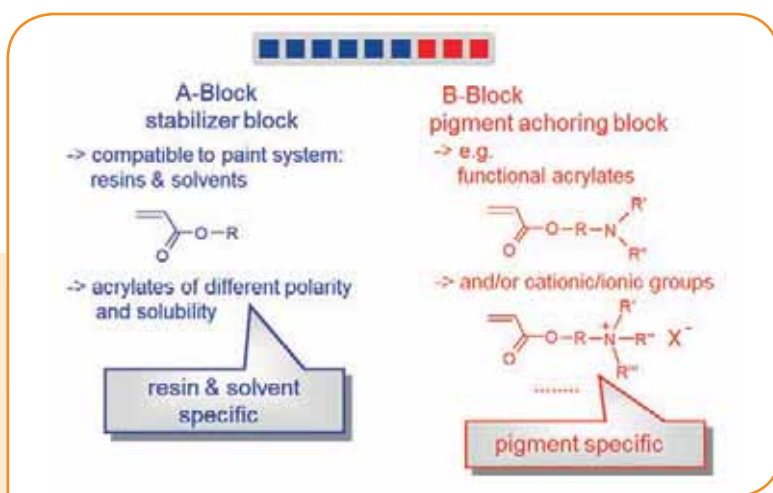


Fig. 2
Design of block copolymer dispersants
Struttura dei disperdenti copolimeri a blocchi

Abbiamo studiato l'impiego dei copolimeri a blocchi come disperdenti del pigmento in maniera estensiva ed abbiamo appurato che la tecnologia a polimerizzazione radicalica controllata (Controlled Free Radical Polymer=CFRP) è particolarmente adatta al suo utilizzo in sistemi vernicianti e negli inchiostri ed è stato dimostrato che essa produce risultati eccellenti in ambito industriale.

DISPERDENTI COPOLIMERICI A BLOCCHI REALIZZATI CON LA TECNOLOGIA CFRP

La tecnologia CFRP utilizza speciali regolatori a base di alcossiammina

per la polimerizzazione dei monomeri acrilici. I dettagli del processo chimico e il processo stesso sono reperibili in letteratura^[2-5]. Il processo CFRP impiega tipicamente una polimerizzazione in sequenza per la costruzione delle strutture polimeriche, come i copolimeri a blocchi; da ciò deriva lo sviluppo indipendente dei blocchi disperdenti dei pigmenti con funzioni distinte^[6-10]. Il primo blocco ha funzione di stabilizzante e la sua composizione viene scelta in modo da garantire la massima compatibilità con la resina e i solventi. La vasta scelta di monomeri acrilici consente la preparazione di blocchi stabilizzanti su misura di sistemi di

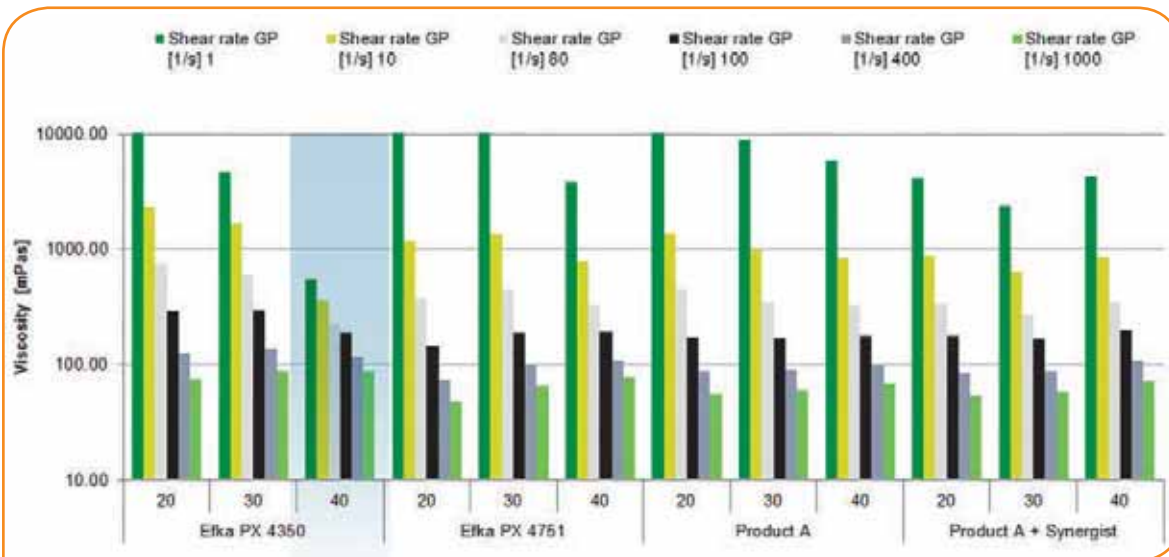


Fig. 4 Mill base rheology; Heliogen® L8730 at 20% Pigment loading in Laropal® A81- Viscosity vs. shear rate at different levels of dispersant on pigment
Reologia del millbase; Heliogen® L8730 con carico di pigmento al 20% in Laropal® A81 viscosità in funzione del gradiente di taglio con quantità varie di disperdente su pigmento

tested on their rheological properties in Laropal A81 containing pigment concentrates on PG7. In addition, a commercial benchmark was included, both with and without a pigment synergist. The results are shown in Fig. 4.

dispersants at different shear rates and different levels of dispersing agent on pigment. Efka® PX 4350, at a level of 40% dispersant on pigment, is very effective at reducing the pseudoplastic behavior of the pigment concentrate. The pigment concentrates were then let-down in an industrial 2K PUR

è stata studiata in funzione dei vari rapporti di disperdente su pigmento, determinandone, poi, la stabilità allo stoccaggio. I test applicativi si sono incentrati specificatamente sullo sviluppo del colore, sulla compatibilità, sulla brillantezza e sull'adesione.

sono state miscelate in un sistema PUR 2K d'uso industriale per poi misurare la forza colorante relativa rispetto al campione di riferimento A contenente il sinergico del pigmento.

Test prestazionali: pigmento verde 7

I nuovi disperdenti recentemente messi a punto Efka® PX 4350 ed Efka® PX 4751 sono stati analizzati per verificare le proprietà reologiche delle paste concentrate di pigmento contenenti Laropal® A81 e PG7 e comparandole con un campione commerciale di riferimento contenente (o senza) l'agente sinergico. I risultati sono presentati in Fig. 4.

In Fig. 4 sono riportati i dati relativi alla reologia dei disperdenti in funzione dei gradienti di taglio e vari rapporti di disperdente su pigmento. Efka® PX 4350 in quantità pari al 40% di disperdente su pigmento è molto efficace nel ridurre la risposta pseudoplastica del concentrato di pigmento. Queste concentrazioni di pigmento

system and the relative color strength was measured in comparison to industry benchmark A in combination with a pigment synergist. Efka® PX 4350 demonstrates a significantly higher color development than the industrial benchmarks tested in a 2-K PUR system at 40% dosage level. (Fig. 5)

Performance tests: Pigment Blue 15:4 B

Laropal A-81 containing pigments concentrates with PB 15:4 were prepared and the rheological behavior was assessed at different dispersant on pigment levels. The results are shown in Figure 6.

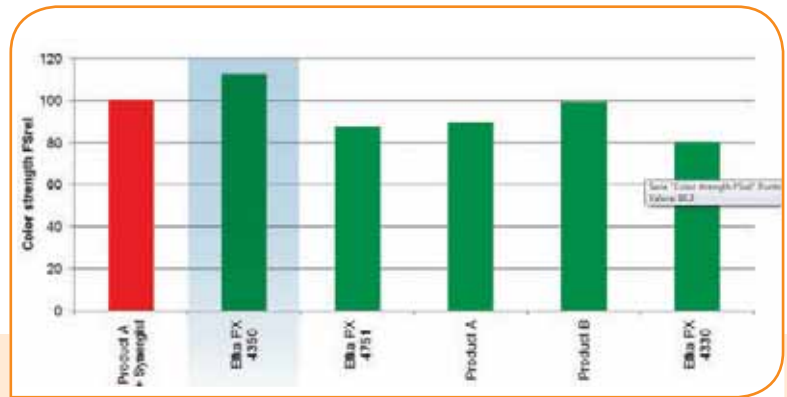


Fig. 5 Relative color development in 2 K PUR system, Heliogen® L 8730, Laropal® A81, dispersant dosage 40% active on pigment
Sviluppo della tinta relativo in un sistema PUR 2K, Heliogen® L 8730, Laropal® A81, dosaggio disperdente al 40% su pigmento

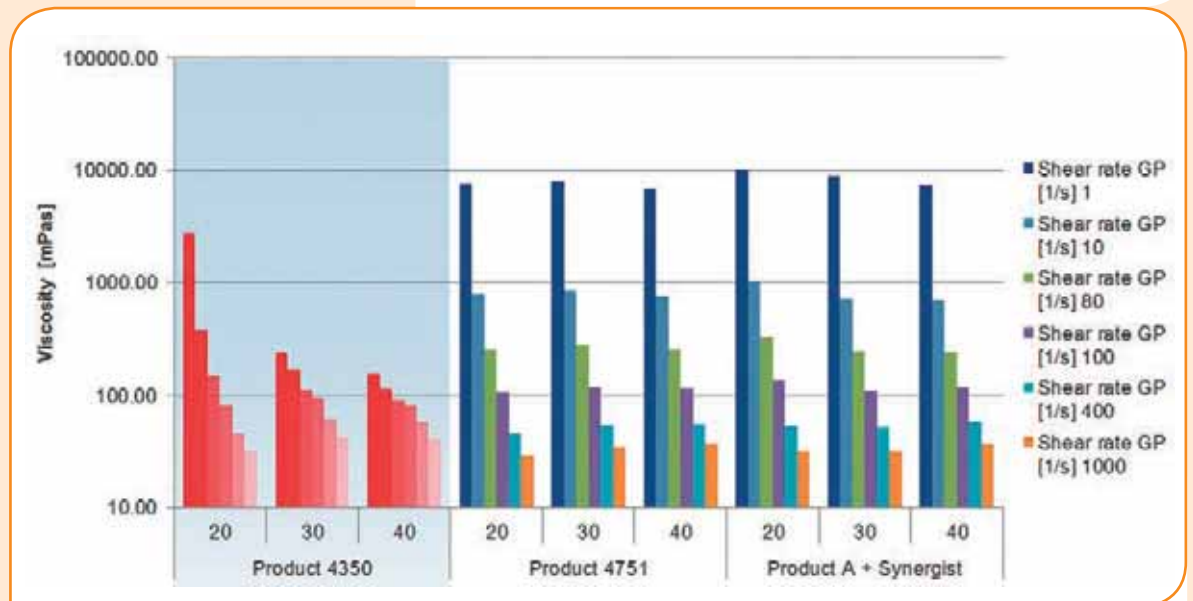


Fig. 6 Mill base rheology: Heliogen® L7101F (PB 15:4) 15% Pigment loading in Laropal® A81- Viscosity vs. shear rate in relation to dispersant on pigment
Reologia del millbase: Heliogen® L7101F (PB 15:4) 15% di carico di pigmento in Laropal® A81 - viscosità in funzione della forza di taglio in relazione al disperdente su pigmento

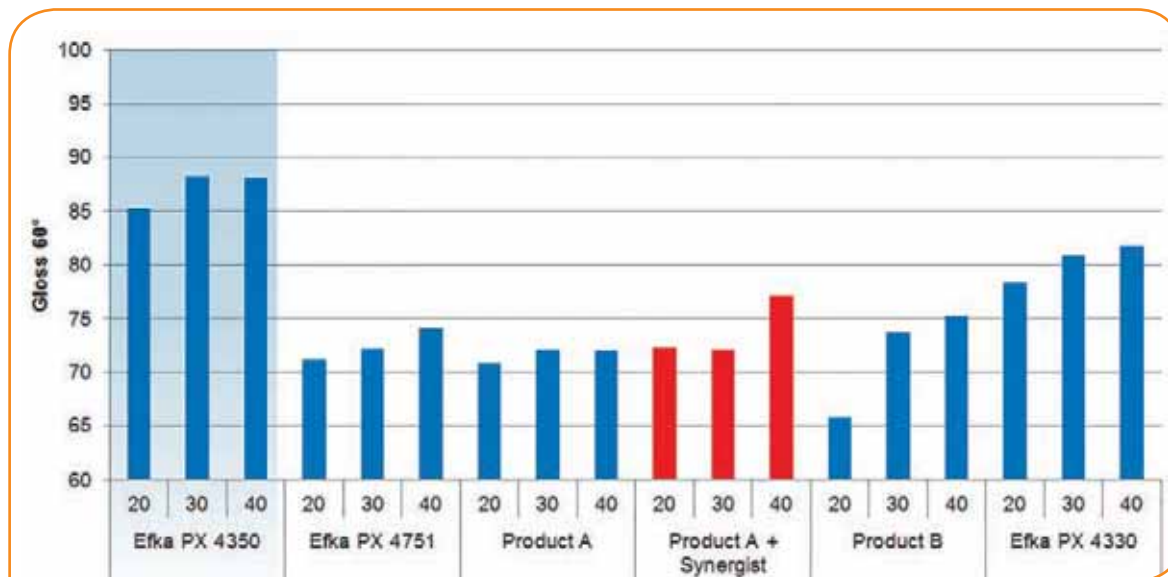


Fig. 7
Gloss levels in a 2-K PUR system at different levels of dispersing agent on pigment Heliogen® L7101F (PB 15:4) Laropal® A81 combination
Grado di brillantezza in un sistema PUR 2K con varie quantità di disperdente su pigmento, combinazione di Heliogen® L7101F PB 15:4) e Laropal® A81

Efka® PX 4350 shows lowest mill base viscosity at all tested dispersant on pigment levels. In addition, a strongly reduced pseudoplastic behavior was observed.

The pigment concentrates were then let-down in a 2K PUR system and gloss and relative color strength were measured.

Figure 7 shows that the use of Efka®

PX 4350 in the 2-K PUR system shows a significant higher gloss level compared to the benchmark dispersants at all dosage levels (Fig. 7), indicating a superior compatibility with the let-

down system. Color development of PB 15:4 dispersed with the new Efka® PX 4350 in an automotive Acrylate / CAB base coat, showed much higher color development at 30% dispersant on

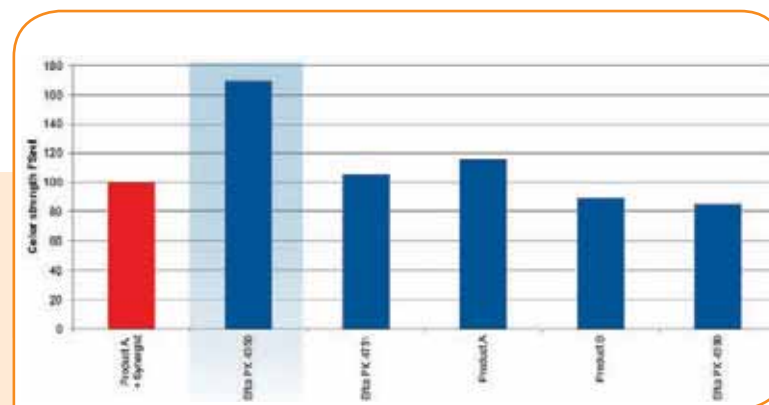


Fig. 8
Color development in CAB-Acrylate Heliogen® L7101F/CAB-Acrylate system. Dispersant dosage: 30% active on pigment
Sviluppo del colore nel sistema CAB-acrilato Heliogen® L7101F/CAB-acrilato. Dosaggio del disperdente: 30% su pigmento

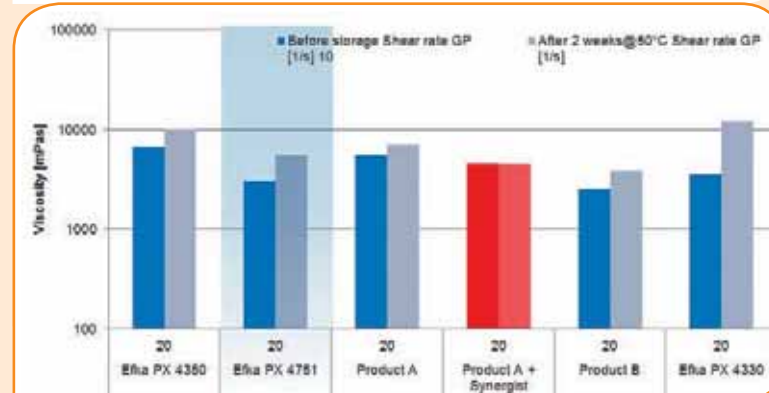


Fig. 9
Mill base viscosity: Heliogen® Blue L6950, 10% pigment load, 20% dispersant on pigment in Laropal® A81
Viscosità del millbase: Heliogen® Blue L6950, carico pigmento al 10%, 20% di disperdente su pigmento in Laropal A81

pigment level compared to the other tested dispersants. (Fig. 8)

**Performance tests:
Pigment Blue 15:1**

Rheology measurements following dispersion of α -reddish Cu-phthalocyanine blue (PB 15:1), with different dispersants and anchoring technologies, have been carried out. The results are shown in Fig. 9.

On this class of α -blue pigments, which are generally difficult to stabilize because little or no surface treatment is used, Efka® PX 4751 shows excellent rheological performance at industrial benchmark level. This new dispersing agent is based on an advanced polymeric design, which allows a very high density of pigment anchoring groups located closely together to give maximum adsorption onto the pigment surface.

Relative color strength measurements were then performed in an industrial 2K PUR system.

Figure 10 shows that in this case only minor differences in color development were observed, with Efka® PX 4571



Efka® PX 4350 a dosaggi del 40% presenta uno sviluppo significativo del colore rispetto ai campioni di riferimento analizzati in un sistema PUR 2K (Fig. 5).

**Test prestazionali:
pigmento blu 15:4 β**

Sono stati preparati i concentrati pigmentari contenenti Laropal® A-81 con PB 15:4 ed è stata valutata la risposta reologica con diverse quantità di disperdente su pigmento. I risultati sono presentati in Fig. 6.

A parità di concentrazione di disperdente su pigmento, Efka® PX 4350 è il disperdente che abbassa maggiormente la viscosità del concentrato. È stato osservato, inoltre, un comportamento pseudoplastico ridotto.

I concentrati pigmentari sono stati poi miscelati in un sistema 2K PUR di cui si è misurata la brillantezza e la forza colorante.

In Fig. 7 si osserva come l'utilizzo di Efka® PX 4350 nel sistema 2K PUR induca un grado di brillantezza decisamente superiore rispetto ai dispersanti di riferimento, indipendentemente dal

dosaggio (Fig. 7) in conseguenza della maggiore compatibilità con il sistema. Lo sviluppo del colore del PB 15:4 disperso con il nuovo Efka® PX 4350 in una base acrilata/CAB per il settore automotive, si è dimostrato superiore con il 30% di disperdente su pigmento rispetto ad altri dispersanti analizzati (Fig. 8).

**Test prestazionali:
Pigmento Blu 15:1**

È stata eseguita la misura della reologia dopo la dispersione di una tinta blu Cu-ftalocianina α - a fiamma rossa (PB 15:1), con dispersanti e tecnologie di ancoraggio differenti. I risultati sono presentati in Fig. 9.

Con questa classe di pigmenti α -blu, solitamente difficili da stabilizzare a causa dello scarso o inesistente trattamento superficiale, Efka® PX 4751 offre una eccellente prestazione reologica, sullo stesso piano dei riferimenti di mercato. Questo nuovo agente disperdente è stato realizzato grazie ad una progettazione polimerica avanzata, che fornisce una densità molto elevata dei gruppi ancoranti,

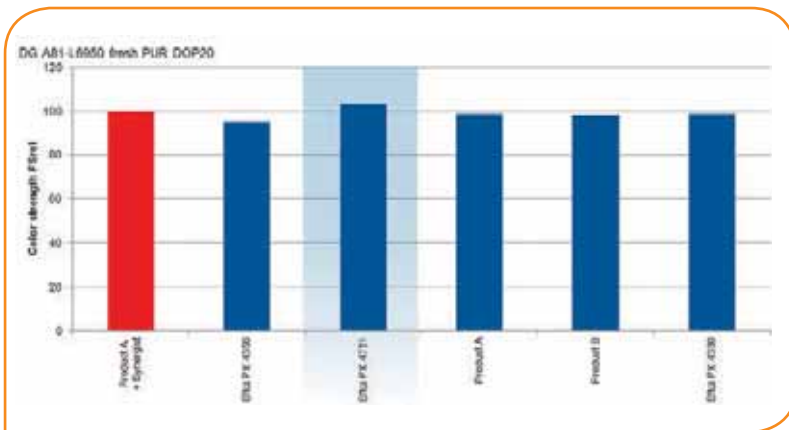


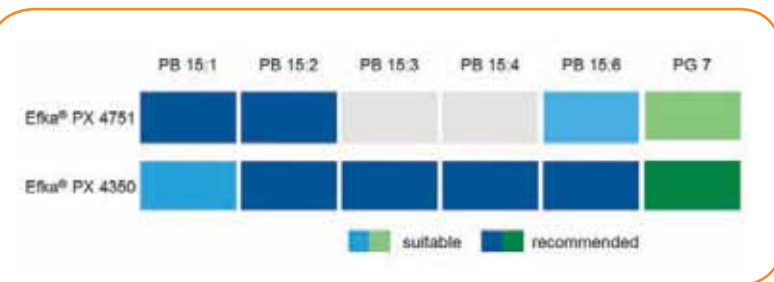
Fig. 10
Relative color development in 2 K PUR system at 20% dispersant on pigment
Sviluppo del colore relativo nel sistema PUR 2K con il 20% di disperdente su pigmento

showing a slight improvement over other tested dispersants.

CONCLUSIONS

Although non-controlled polymerization can lead to good dispersing agents, polymers with defined architecture can be

more efficient and result in improved color development and stability. With advanced polymerization technology, polymers with well-defined structures can be made to fit pigment and resin chemistries simultaneously. Based on such advanced structures two new dispersing agents for Cu-phthalocyanine pigments were developed:



Positioning of the two new dispersants in their application
Posizionamento dei due nuovi disperdenti nell'applicazione

situati molto vicini gli uni agli altri per dare il massimo adsorbimento nella superficie del pigmento. Sono state quindi effettuate delle misure di forza colorante in un sistema PUR 2K. In Fig. 10 si osserva che in questo caso sono state messe in luce lievi differenze nello sviluppo della tinta ed Efka® PX 4571 ha dato risultati migliori rispetto ai disperdenti analizzati.

CONCLUSIONI

Sebbene la polimerizzazione radicalica non controllata possa fornire

disperdenti soddisfacenti, i polimeri dotati di una struttura ben definita possono rivelarsi più efficienti e determinare uno sviluppo della tinta e una stabilità superiori. Grazie alla tecnologia di polimerizzazione avanzata, i polimeri dotati di una struttura ben definita possono essere realizzati in modo da essere compatibili contemporaneamente sia con i pigmenti che con le resine. Sulla scia di queste strutture più progredite sono stati messi a punto due nuovi disperdenti per i pigmenti Cu-ftalocianina:

- Efka® PX 4350 fissa un nuovo standard della dispersione dei pigmenti β e α; è consigliato anche per i pigmen-

- Efka® PX 4350 sets a new standard in dispersing β - and α - pigments; it is also recommended for phthalo green pigments, providing newtonian rheology at high pigment loading

- Efka® PX 4751 is especially suited to disperse α -pigments: reducing the thixotropic flow behavior of the mill base leading to easier handling.

Figure 11 gives an overview of the positioning of the new dispersants on the various Cu-phthalocyanine pigments.

RESULTS AT A GLANCE

- Two new dedicated dispersing agents for Cu-phthalocyanine pigments were developed
- Benchmark performance for α -, β - and ϵ -phthalo blue and phthalo green pigments
- Improved rheology behavior
- Excellent color strength in resin containing pigment concentrates systems
- Broad compatibility in a wide range of industrial resin systems.
- No synergist required in many cases.

REFERENCES

- [1] K. Matyaszewski, J. Xia, Chem. Rev., 2001, 101, 2921-2990
- [2] M.O. Zink, A. Kramer, P. Nesvadba, Macromolecules, 2000, 33, 8106-8108
- [3] P. Nesvadba, L. Bugnon, R. Sift, Polymer International, 2004, 53(8), 1066-1070
- [4] P. Nesvadba, Chimia 2006, 60, 832-840
- [5] H. Fischer, S.R.A. Marque, P. Nesvadba, Helv Chim Acta, 2006, 89, 2330-2339
- [6] F. Pirrung, P. Quednau, C. Auschra, Chimia, 2002, 56, 170-176
- [7] C. Auschra, E. Eckstein, A. Mühlebach, M.O. Zink, F. Rime Prog. Org. Coat., 2002, 45, 83-93
- [8] C. Auschra, E. Eckstein, R. Knischka, F. Pirrung, P. Harbers, ECJ, 06/2004, 26-35
- [9] C. Auschra, E. Eckstein, R. Knischka, F. Pirrung, P. Harbers Surface Coatings International Part A, 2006, 8, 377-383
- [10] H.J.W. van den Haak, J. Coat. Techn., 1997, 69 (873), 137-142.

This paper was published on PPJC magazine

ti verdi ftalo, in quanto dà reologia newtoniana anche a concentrazioni elevate di pigmento.

- Efka PX 4751 si addice in particolare alla dispersione dei pigmenti α : riducendo la risposta tissotropica del concentrato di pigmento ne rende più facile il trattamento.

In Fig. 11 è riportato il prospetto del posizionamento dei nuovi disperdenti su pigmenti vari Cu-ftalocianina.

SINTESI DEI RISULTATI:

- Sviluppo di due nuovi disperdenti specifici per i pigmenti Cu-ftalocianina
- Prestazione di riferimento per i pigmenti blu α , β , e verdi ftalo.
- Risposta reologica superiore.
- Eccellente sviluppo della tinta in concentrati di pigmento contenenti resina di macinazione.
- Ampia compatibilità in una vasta serie di resine per sistemi d'uso industriale.
- Spesso non è richiesto l'utilizzo di agenti di dispersione sinergici.

curriculum vitae

Lars Hoffmann studied at the University of Applied Sciences in Esslingen. After graduating as an engineer, he worked at several paint manufacturers in research and development department of wood and UV coatings. Since 2010 he works in the technical marketing of BASF SE in Ludwigshafen and he is the responsible for the formulation of additives for automotive applications.

Lars Hoffmann ha studiato presso l'Università di Scienze Applicate di Esslingen. Dopo la laurea come ingegnere, ha lavorato presso diversi produttori di vernici nella ricerca e nello sviluppo di vernici per legno e UV. Dal 2010 è impiegato nel marketing tecnico di BASF SE in Ludwigshafen ed è responsabile di additivi di formulazione per applicazioni automobilistiche.

Dr. Steffen Onclin. PhD from the University of Twente (Netherlands). After the PhD, he worked in the R&D of additives in Netherlands, Switzerland and Germany. Since 2011 he is the global responsible of the dispersing agents at BASF SE in Ludwigshafen

Dr. Steffen Onclin ha studiato Tecnologia Chimica presso l'Università di Twente (Paesi Bassi). Dopo il dottorato, ha lavorato nella ricerca e sviluppo di additivi nei Paesi Bassi, in Svizzera e in Germania. Dal 2011 è responsabile globalmente dello sviluppo dei disperdenti presso BASF SE di Ludwigshafen.