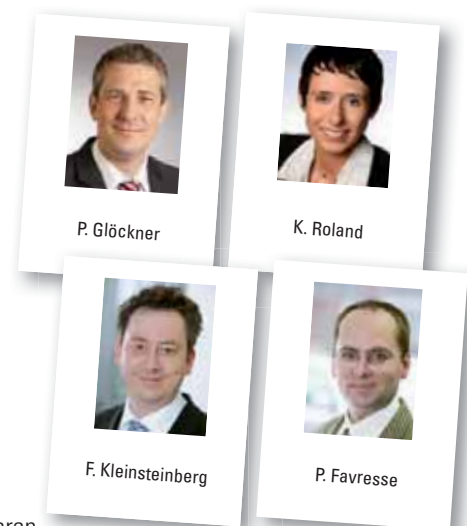


Personalizzati e resistenti

Superiore resistenza al processo corrosivo dei rivestimenti a base acquosa con i nuovi additivi bagnanti e disperdenti

■ Patrick Glöckner, Philippe Favresse, Frank Kleinsteiberg, Katrin Roland - Evonik Industries AG



INTRODUZIONE

Gli additivi bagnanti e disperdenti sono indispensabili per la produzione di concentrati di pigmento di alta qualità, dotati di elevata forza colore e di un'adeguata stabilità allo stoccaggio. Tuttavia, in particolare con i rivestimenti a base acquosa, la resistenza dei film corrispondenti può deteriorarsi a causa della loro natura idrofila.

La finalità di questo studio consisteva nello sviluppare additivi polimerici bagnanti e disperdenti per concentrati di pigmento a base acquosa, che non avessero un impatto negativo significativo sulla protezione dalla corrosione dei rivestimenti a base acquosa. I polimeri sono stati prodotti utilizzando vari processi di polimerizzazione per poi essere valutati comparativamente.

GLI ADDITIVI BAGNANTI E DISPERDENTI FAVORISCONO IL PROCESSO DI DISPERSIONE

Nel corso del processo di dispersione, gli agglomerati di pigmento vengono macinati per aumentare al massimo la funzione colorante esercitata da pigmenti spesso molto costosi e per soddisfare requisiti ottici quali il punto colore, l'intensità coloristica, la cromaticità e la trasparenza. Gli additivi bagnanti e disperdenti bagnano la superficie del pigmento prevenendo la riagglomerazione delle particelle del pigmento già disperse.

Nei rivestimenti a base acquosa di alta qualità, questi additivi vengono utilizzati per ancorarsi alla superficie del pigmento. Questo processo si attua grazie all'attrazione dei gruppi funzionali. Per la loro struttura macromolecolare e

repulsione elettrostatica, essi garantiscono un'adeguata stabilizzazione della matrice del rivestimento^{1,2}. Confrontati con i prodotti a basso peso molecolare, i film di rivestimento che contengono gli additivi bagnanti e disperdenti polimerici presentano generalmente proprietà superiori di resistenza meccanica e chimica. Nonostante ciò, pur impiegando gli additivi polimerici, si è riscontrato un effetto negativo sulla resistenza all'acqua e alla corrosione dei rivestimenti a base acquosa. Questo effetto può essere giustificato in parte dall'alta polarità dei gruppi di ancoraggio ed è particolarmente evidente nei casi in cui parte del polimero si trovi nella matrice del rivestimento e non fissato sulla superficie del pigmento.

L'efficienza degli additivi disperdenti polimerici dipende in grande misura

dal peso molecolare, dalla scelta del monomero e dalla disposizione delle unità monomeriche all'interno del polimero¹⁻³. Gli additivi disperdenti si agganciano perfettamente alla superficie del pigmento quando i gruppi di ancoraggio sono posti molto vicini gli uni agli altri. In fig. 1 sono descritti i polimeri con la stessa composizione ma diversi elementi costitutivi: con una disposizione puramente statistica, (a) i monomeri sono distribuiti a caso in tutto il polimero, mentre nei copolimeri a blocco (b) con un accumulo distinto di unità monomeriche in una parte del polimero. I copolimeri a blocco derivanti da monomeri "di ancoraggio" e "di stabilizzazione" possono quindi dare efficaci additivi bagnanti e disperdenti. I copolimeri a innesto rappresentano



Tailored and Resistant

More corrosion resistance in aqueous coatings through new wetting and dispersing additives

■ Patrick Glöckner, Philippe Favresse, Frank Kleinsteiberg, Katrin Roland - Evonik Industries AG

INTRODUCTION

Wetting and dispersing additives are indispensable for the production of high quality pigment concentrates with a high color strength and adequate storage stability. However, especially with aqueous coatings, the resistance of corresponding films can deteriorate because of their hydrophilic structure. The aim of this study was to develop polymeric wetting and dispersing additives for aqueous pigment concentrates which display no significant negative impact on the corrosion protection of aqueous coatings. The polymers were produced using various

polymerization processes and comparatively evaluated.

WETTING AND DISPERSING ADDITIVES ENABLE A PRODUCTIVE DISPERSION PROCESS

During the dispersion process, pigment agglomerates are ground to maximize the coloring capacity of what are often expensive pigments and to meet optical requirements such as color point, color intensity, chroma, and transparency. Wetting and dispersing additives wet the surface of the pigment and prevent reagglomeration of the pigment parti-

cles once dispersed.

In high quality aqueous coatings, polymeric wetting and dispersing additives are used to anchor themselves to the surface of the pigment. Anchoring is accomplished by means of functional group attraction. Because of their macromolecular structure and electrostatic repulsion, they guarantee adequate stabilization of the coating matrix^{1,2}. Compared to low molecular weight products, coating films with polymeric wetting and dispersing additives generally exhibit higher mechanical and chemical resistance properties. Nevertheless, even with polymeric additives there is still a negative effect

on the water and corrosion resistance of aqueous coatings. This effect can be explained in part by the high polarity of the anchor groups and is especially noticeable when part of the polymer is in the coating matrix and not fixed to the surface of the pigment.

The efficiency of the polymeric dispersing additives is extremely dependent on molecular weight, the choice of monomer, and the arrangement of the monomer units within the polymer¹⁻³. Dispersing additives attach themselves to the pigment surface especially well when the anchor groups are within close proximity to one another. Figure 1 shows polymers with the



Fig. 1 Polimeri con uguale composizione ma con diversi elementi costitutivi: a) copolimero statistico, b) copolimero a blocco AB
Polymers with the same composition but with different constituents: a) statistical copolymer, b) AB block copolymer

un caso speciale i cui gruppi di ancoraggio sono posizionati nelle catene laterali delle strutture a pettine oppure direttamente sulle catene polimeriche (fig. 2). Queste strutture determinano spontaneamente un alto numero di contatti sulla superficie del pigmento e sono di conseguenza considerati additivi bagnanti e disperdenti efficaci. La fig. 3 mostra che i copolimeri a innesto possono presentare una quantità più elevata di gruppi di ancoraggio e di

elementi stabilizzanti per unità di volume rispetto ai copolimeri a blocco AB. Esistono molti processi ben noti su cui si basa la produzione dei polimeri dotati di una struttura precisamente definita. Fra questi si citano le tecniche di poliaddizione e di polimerizzazione ionica e radicalica^[4]. Per quanto concerne i metodi radicalici, la polimerizzazione con radicali liberi (FRP) dei macromonomeri per produrre i copolimeri a innesto è molto diffusa

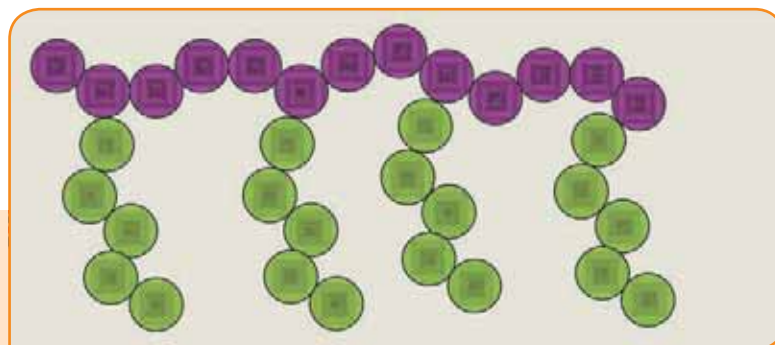


Fig. 2 Rappresentazione schematica di un copolimero a innesto statistico
Schematic representation of a statistical graft copolymer

same composition but with different constituents: with a purely statistical arrangement (a) the monomers are distributed randomly throughout the polymer while in the block copolymers (b) there is a distinct accumulation of monomer units in one part of the polymer. Block copolymers made from “anchoring” and “stabilizing” monomers can therefore form highly effective wetting and dispersing additives.

Graft copolymers are a special case whose anchor groups are either arranged in the side chains of the comb-like structures or directly on the polymer backbones (Fig. 2).

These structures naturally lead to a particularly high number of contacts on pigment surfaces and are consequently regarded as highly effective wetting and dispersing additives. Figure 3 shows that graft copolymers can have a higher number of anchor groups and stabilizing elements per unit of volume than pure AB block copolymers. There are a variety of known processes to produce polymers with a well defined structure. These include polyaddition as well as ionic and radical polymerization methods^[4]. With regard to the radical methods, free radical polymerization (FRP) of macromonomers to produce graft

come la polimerizzazione radicalica controllata “vivente” (CRP), che, come tutte le tecniche di polimerizzazione, consente di adeguare facilmente il numero di blocchi, la lunghezza dei blocchi e la distribuzione della lunghezza del blocco, nella sintesi dei copolimeri a blocco^[5, 6].

Ciascuna delle tecniche disponibili presenta vantaggi e svantaggi, di natura tecnologica o commerciale. Ad esempio, la polimerizzazione radicalica controllata (CRP) permette di realizzare molte differenti strutture polimeriche, ma il trattamento di questi polimeri è spesso laborioso. Un processo che pre-

senta questo inconveniente è la separazione dei catalizzatori a base di rame o gli alogenuri alchilici che deve essere eseguita al fine di prevenire la perdita di colore e non alterare la resistenza alla corrosione dei film di rivestimento. Nell’analisi comparata, la copolimerizzazione con radicali liberi (FRP) dei metacrilati determina spesso la distribuzione statistica, dal momento che la selettività degli ancoraggi dipende in grande misura dai parametri di copolimerizzazione dei rispettivi monomeri gli uni con gli altri^[7]. I vantaggi derivanti da questa tecnica sono i requisiti minimi relativamente alla purezza

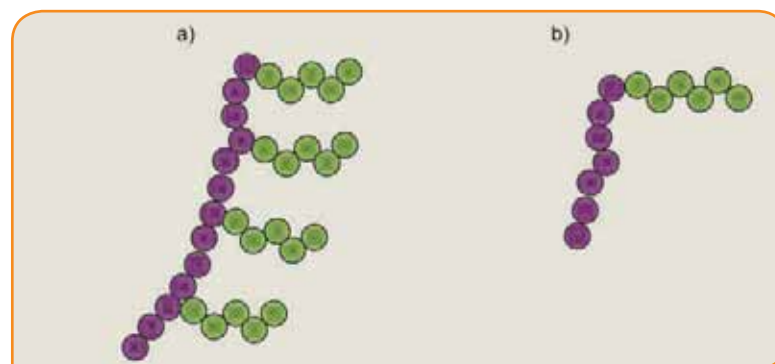


Fig. 3 Rappresentazione schematica della superficie del pigmento con a) copolimero a innesto statistico e b) copolimero a blocco AB
Schematic representation of a pigment surface with a) a statistical graft copolymer and b) AB block copolymer

copolymers is just as well established as “living” controlled radical polymerization (CRP), which – like all living polymerization methods – allows the number of blocks, length of the blocks, and block length distribution to be adjusted easily in the synthesis of block copolymers^[5, 6].

Each of the available methods has advantages and disadvantages that can be of a technological or commercial nature. For example, living controlled radical polymerization (CRP) allows many different polymer architectures, but processing these polymers is often time consuming. One process that exhibits this drawback is the separation of copper-based catalysts or alkyl halogenides which must be performed to prevent discoloration and not to impair the corrosion resistance of coating films.

In comparison, free radical copolymerization (FRP) of (meth)acrylates often

leads to a statistical distribution as the selectivity in attachment depends largely on the copolymerization parameters of the respective monomers towards each other^[7]. The advantages of this method are minimal requirements with regard to the purity of the starting materials and ease of handling on a large technical scale.

For an extensive assessment of different production processes, wetting and dispersing additives for aqueous coating applications were investigated. Comb-like graft copolymers produced by free radical polymerization were compared with those that were produced with CRP.

The comparison additive was a conventional copolymeric dispersing additive that can be regarded as a market standard for aqueous industrial applications.

The aim of the study was to provide a wetting and dispersing additive with

dei materiali iniziali e la facilità della manipolazione su vasta scala. Per una valutazione estensiva dei vari processi produttivi, sono stati analizzati gli additivi bagnanti e disperdenti per applicazioni di rivestimenti a base acquosa. I copolimeri a innesto con struttura a pettine, prodotti mediante polimerizzazione con radicali liberi, sono stati analizzati comparativamente con quelli realizzati con CRP. L'additivo scelto per la comparazione era un additivo disperdente copolimerico convenzionale che può essere considerato lo standard sul mercato per applicazioni industriali dei prodotti a base acquosa.

Lo scopo di questo studio era fornire un additivo bagnante e disperdente dotato della migliore efficienza possibile in termini di proprietà coloristiche e di resistenza alla corrosione.

GLI ADDITIVI BAGNANTI E DISPERDENTI OGGETTO DELL'ATTIVITÀ DI RICERCA

MS – standard del mercato: additivo disperdente copolimerico convenzionale prodotto per polimerizzazione con radicali liberi (distribuzione statistica dei comonomeri)

CRP – additivo disperdente copolimerico a innesto, prodotto per polimeriz-

zazione radicalica controllata (composizione identica a FRP1) (struttura rigorosamente alternata)

FRP1 – additivo disperdente copolimerico a innesto, prodotto per polimerizzazione con radicali liberi (distribuzione statistica dei comonomeri)

FRP2 – additivo disperdente copolimerico a innesto, prodotto per polimerizzazione con radicali liberi (composizione ottimizzata).

PRODUZIONE DEI CONCENTRATI DI PIGMENTO

Pigmenti presi in esame: PR 101, ossido di ferro rosso; PB 15:4, blu ftalocianina; formulazioni dei concentrati di pigmento come da tab. 1; attrezzature per la macinazione; miscelatore Skandex; corpo macinante: vetro, 200 g (ø 2,5-2,8 mm); tempo di macinazione: 1 h PR 101, 2 h PB 15:4.

RIVESTIMENTI SCELTI PER COMPIERE IL TEST

In questo studio discuteremo i risultati colorimetrici e di resistenza alla nebbia salina eseguiti su un rivestimento industriale bicomponente a base

| Materie prime / Raw materials | PR 101 | PB 15:4 |
|--|--------------|--------------|
| Acqua deionizzata / Deionized water | 17.4 | 33.9 |
| Additivo disperdente / Dispersing additive | 21.0 | 25.0 |
| TEGO® Foamex 810 | 1.0 | 1.0 |
| Pigmento / Pigment | 60.0 | 40.0 |
| Aerosil 200 | 0.5 | - |
| Biocida / Biocide | 0.1 | 0.1 |
| Totale [g] / Total [g] | 100.0 | 100.0 |
| Contenuto solido dell'additivo rispetto al pigmento / Additive solids on pigment | 14% | 25% |

Tab. 1 Formulazioni dei concentrati di pigmento
Formulations of the pigment concentrates

acquosa e reticolato a temperatura ambiente a cui è stato aggiunto il concentrato di pigmento corrispondente (PR 101: 8%, PB 15:4 4%).

I risultati di questo studio sono stati confermati da altre formulazioni, ad esempio da un sistema smalto da forno a base acqua poliestere-melamina. Dal momento che i risultati si sono rivelati simili, essi non vengono presi in esame in questo articolo.

Il sistema scelto per compiere il test è stato un acrilico monocomponente caricato con il rispettivo concentrato PR 101 secondo un rapporto 7:3.

METODI DI TEST

Le proprietà reologiche sono state studiate in base alla norma DIN EN ISO 3219 (reometro RotoVisco 1, Thermo Electron, cono/piatto (CP 35/2°), D=0–1000 s⁻¹). Per eseguire la ricerca spettro fotometrica sulle proprietà coloristiche, il sistema bicomponente PU scelto per il test è stato applicato su cartoncino Leneta (spessore umido 150 µm) (X-Rite, tipo SP62). Il test della nebbia salina è stato eseguito in base alla norma DIN EN ISO 9227 (1200 h) su lastre d'acciaio (rivestimenti 2K PU). L'analisi gravimetrica dell'assorbimento dell'acqua è stata eseguita in relazione

the best possible efficiency in terms of colorimetric properties and corrosion resistance behavior.

INVESTIGATED WETTING AND DISPERSING ADDITIVES

MS – Market standard: conventional copolymeric dispersing additive produced by free radical polymerization (statistical distribution of the comonomers)

CRP – Graft copolymeric dispersing additive produced by controlled radical polymerization (identical composition to FRP1) (strictly alternating structure)

FRP1 – Graft copolymeric dispersing additive produced by free radical polymerization (statistical distribution of the comonomers)

FRP2 – Graft copolymeric dispersing additive produced by free radical polymerization (optimized composition).

PRODUCTION OF THE PIGMENT CONCENTRATES

Pigments examined: PR 101, red iron oxide; PB 15:4, phthalocyanine blue; formulations of the pigment concentrates according to Tab. 1.; grinding equipment: Skandex shaker; grinding media: glass, 200 g (ø 2.5-2.8 mm); dispersing time: 1 h PR 101, 2 h PB 15:4.

TEST COATINGS

In this study, we will discuss the colorimetric and salt spray results of a room temperature curing, aqueous, 2K industrial coating to which the corresponding pigment concentrate was added (PR 101: 8%, PB 15:4: 4%). The results of the investigation were confirmed in other formulations, such as an aqueous polyester-melamine

baking enamel system.

Because of similar results, they will not be discussed here. The test system for the investigation was a 1K, acrylate-based filler that was mixed with the respective PR 101 concentrate in a ratio of 7:3.

TEST METHODS

The rheological properties were investigated on the basis of DIN EN ISO 3219 (rheometer type RotoVisco1, Thermo Electron, cone/plate (CP 35/2°), D=0–1000 s⁻¹). For the spectral photometric investigation of the coloristic properties, the 2K, PU test coating was applied to Leneta cards (wet: 150 µm) (X-Rite, Type SP62). The salt spray test was carried out according to DIN EN ISO 9227 (1200 h) on steel plates (2K, PU test coatings). The gravimetric investigation of water

absorption was done in relation to the starting value using a 1K filler on aluminum after the sheets were stored in a water bath for 24 h at room temperature.

DISCUSSION OF THE RESULTS RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE PIGMENT CONCENTRATES

Fig. 4 shows the dynamic viscosities of the different pigment concentrates before and after storage. The research dispersing additives (CRP, FRP1, FRP2) all produced a very good and stable viscosity profile.

There is no significant difference between the measurement results of the different research products. In a trend, the viscosity-reducing effect of the optimized wetting and dispersing additive (FRP2) is more pronounced. The viscosity of the blue pigment



al valore iniziale usando un riempitivo 1K su alluminio dopo aver stoccato i laminati immersi in acqua per 24 ore a temperatura ambiente.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI PROPRIETÀ REOLOGICHE DEI CONCENTRATI DI PIGMENTO

La fig. 4 mostra le viscosità dinamiche dei vari concentrati di pigmento prima e dopo la fase di stoccaggio. Gli additivi disperdenti dello studio (CRP, FRP1, FRP2) hanno fornito tutti un profilo della viscosità molto soddisfacente e stabile. Non si sono riscontrate differenze significative fra i risultati della misura dei diversi prodotti investigati. Tendenzialmente, l'effetto di riduzione della viscosità dell'additivo bagnante e disperdente ottimizzato (FRP2) è più pronunciato. La viscosità del concentrato di pigmento blu, basato sullo standard di mercato (MS) è risultata leggermente inferiore dopo lo stoccaggio. Ciò può essere spiegato da una successiva bagnatura del pigmento dando indicazione di un processo di bagnatura più lento. Nel caso del concentrato PR 101 con MS, l'incremento della viscosità dopo lo stoccaggio può es-

| | PR 101 | | | | PB 15:4 | | | |
|-----------------------------------|--------|-----|------|------|---------|-----|------|------|
| | MS | CRP | FRP1 | FRP2 | MS | CRP | FRP1 | FRP2 |
| Forza Colore / Color strength (F) | 476 | 485 | 485 | 500 | 710 | 740 | 740 | 745 |
| Velatura / Haze | 50 | 30 | 35 | 20 | 90 | 85 | 85 | 85 |
| Brillantezza 20° / Gloss 20° | 79 | 81 | 83 | 83 | 89 | 90 | 89 | 90 |

Tab. 2 Proprietà coloristiche dei rivestimenti 2K PU a base dei concentrati di pigmento PR 101 e PB 15:4 contenenti diversi additivi disperdenti a tinta piena
Coloristic properties of the 2K PU coatings based on pigment concentrates PR 101 and PB 15:4 with different dispersing additives in full tone

sere valutata negativamente. In generale, i prodotti con una distribuzione del peso molecolare più stretta sono prodotti con l'ausilio della tecnologia della polimerizzazione controllata. Se è vero che ciò può esercitare un effetto positivo nei rivestimenti a base solvente, nei preparati di pigmento a base acquosa, non si riscontrano vantaggi, in quanto la viscosità nella dispersione non dipende dal peso molecolare dei polimeri^[9].

PROPRIETÀ COLORISTICHE AI MASSIMI LIVELLI

I prodotti presi in esame hanno dimostrato di possedere proprietà coloristiche simili, come dimostrato in tab. 2. FRP2 tende a fornire una più elevata forza colore e maggiore compatibilità (velatura). La comparazione con lo standard di mercato mostra che

con il pigmento organico blu, i prodotti in esame (CRP, FRP1, FRP2) forniscono una forza colore leggermente superiore. Per quanto concerne i pigmenti inorganici rossi, essi mostrano una maggiore compatibilità rispetto allo standard del mercato dimostrando maggiore forza colore (fino al 5%). Sembra che con gli additivi disperdenti copolimerici a innesto a base acquosa, la distribuzione dei monomeri nel polimero sia meno critica (confronto fra CRP e FRP1). D'altronde, la composizione è essenziale come indicato dalla comparazione fra FRP1 e FRP2.

NUOVO PUNTO DI RIFERIMENTO PER LA RESISTENZA ALLA CORROSIONE

La fig. 5 mostra sistemi bicomponenti PU per industria a base acquosa dopo aver eseguito il test della nebbia salina. Sia con il blu ftalocianina organico e l'ossido di ferro rosso inorganico, i rivestimenti contenenti l'additivo disperdente standard (MS) presentano il più alto livello di deterioramento. Sono visibili bolle e screpolature da corrosione, le quali evidenziano una protezione inadeguata. I rivestimenti contenenti i due additivi disperdenti di uguale composizione, con polimerizzazione con radicali liberi (FRP1) e radicalica controllata (CRP) presentano lo stesso grado di qualità. In particolare, la formazione di bolle con questi due copolimeri si rivela meno pronunciata rispetto allo standard del mercato. I rivestimenti contenenti l'additivo disperdente ottimizzato (FRP2) hanno fornito invece risultati eccellenti. Il rivestimento ha mantenuto l'integrità per tutta la durata del test della nebbia salina.

bia salina. Sia con il blu ftalocianina organico e l'ossido di ferro rosso inorganico, i rivestimenti contenenti l'additivo disperdente standard (MS) presentano il più alto livello di deterioramento. Sono visibili bolle e screpolature da corrosione, le quali evidenziano una protezione inadeguata.

I rivestimenti contenenti i due additivi disperdenti di uguale composizione, con polimerizzazione con radicali liberi (FRP1) e radicalica controllata (CRP) presentano lo stesso grado di qualità. In particolare, la formazione di bolle con questi due copolimeri si rivela meno pronunciata rispetto allo standard del mercato.

I rivestimenti contenenti l'additivo disperdente ottimizzato (FRP2) hanno fornito invece risultati eccellenti. Il rivestimento ha mantenuto l'integrità per tutta la durata del test della nebbia salina.

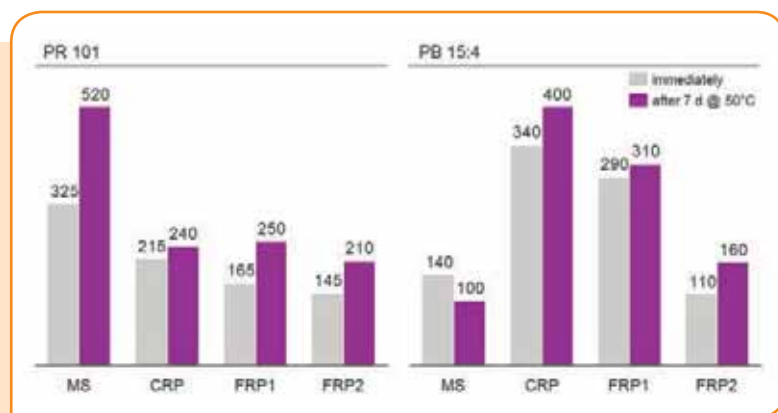


Fig. 4 Viscosità dinamica ($D = 100 \text{ s}^{-1}$) dei concentrati di pigmento contenenti vari additivi disperdenti a base dei pigmenti PR 101 e PB 15:4 prima e dopo lo stoccaggio a 50°C per 7 giorni
Dynamic viscosity ($D = 100 \text{ s}^{-1}$) of the pigment concentrates with various dispersing additives based on pigments PR 101 and PB 15:4 before and after storage at 50°C for 7 days

concentrate based on the market standard (MS) was slightly lower after storage. This can be explained by a subsequent wetting of the pigment and suggests slower wetting. In the case of the PR 101 concentrate with MS, the

viscosity increase after storage can be assessed negatively. In general, products with a narrower molecular weight distribution are produced with controlled polymerization technology.

While this can have a positive effect in solvent-borne coatings, in aqueous pigment preparations, it has no advantage as the viscosity in dispersions is not depending on the molecular weight of the polymers^[9].

COLORISTIC PROPERTIES AT THE HIGHEST LEVEL

The tested research products largely produced similar coloristic properties as demonstrated in Table 2. FRP2 tends to produce higher color strength with better compatibility (Haze). The comparison with the market standard shows that within the organic blue pigment the research products (CRP, FRP1, FRP2) provide slightly higher color strengths. Within the inorganic red pigment, they show improved compatibility versus the market standard and demonstrate significantly

higher color strength (up to 5%). It would appear that with aqueous graft copolymer dispersing additives, the distribution of the monomers throughout the polymer is less critical (comparison between CRP and FRP1). On the other hand, the composition is crucial as the comparison between FRP1 and FRP2 indicates.

A NEW BENCHMARK FOR CORROSION RESISTANCE

Figure 5 shows multiple aqueous 2K, PU industrial coatings after the salt spray test. With both, the organic phthalocyanine blue and the inorganic red iron oxide, the coatings with the standard dispersing additive (MS) exhibit the highest level of damage. Bubble formation and corrosion creep can be seen suggesting inadequate protection.

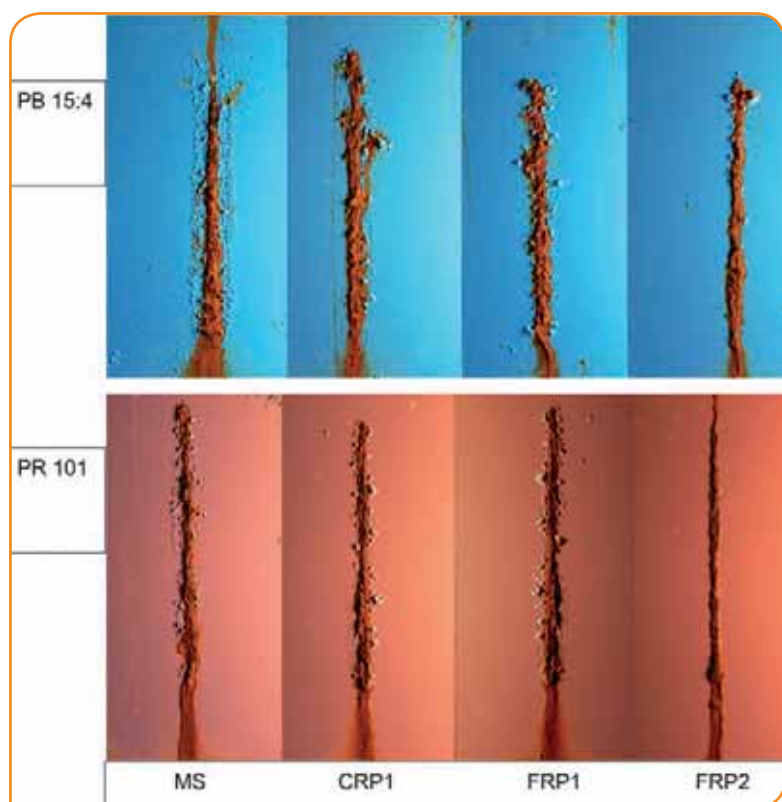


Fig. 5 Rivestimento industriale PU 2K a base di pigmenti PB 15:4 (in alto) e PR 101 (in basso) dopo il test della nebbia salina (DIN EN ISO 9227; 1200 h) su lastre d'acciaio (da sinistra usando vari additivi disperdenti: MS, CRP, FRP1, FRP2)
Aqueous 2K, PU industrial coating based on pigments PB 15:4 (top) and PR 101 (bottom) after the salt spray test (DIN EN ISO 9227; 1200 h) on steel plates (from the left using the different dispersing additives: MS, CRP, FRP1, FRP2)

MINORE ASSORBIMENTO DI ACQUA PER UNA SUPERIORE RESISTENZA

Le prove sull'assorbimento di acqua hanno confermato i risultati del test della nebbia salina (fig. 6). L'additivo disperdente standard presenta il massimo assorbimento dell'acqua. I rivestimenti a base dei due additivi disperdenti con uguale composizione, ma prodotti con tecniche differenti (CRP, FRP1) hanno fornito risultati simili. Il rivestimento contenente l'additivo disperdente ottimizzato, variante FRP2, ha dato il più basso assorbimento di acqua. In pratica, un minore assorbimento di acqua garantisce migliori resistenze meccaniche durante le sollecitazioni esercitate dall'acqua in quanto il rigonfiamento è ridotto al minimo ottenendo film più morbidi e più plasmabili. Infine, con la variante ottimizzata FRP2, non si sono osservate variazioni delle proprietà estetiche, ad esempio lo sbiancamento.



CONCLUSIONI

In questo studio, condotto da Evonik, sono stati analizzati comparativamente gli additivi bagnanti e disperdenti per concentrati di pigmento a base acquosa realizzati per polimerizzazione controllata e con radicali liberi. Si è dimostrato che la tecnica di produzione non influisce molto sulle proprietà coloristiche e reologiche dei concentrati di pigmento a base acquosa. Inoltre, non sono state osservate differenze significative in merito alla corrosione o alla resistenza all'acqua nelle varie tecniche produttive. Quindi, sia che i monomeri siano rigorosamente alternati (CRP) o distribuiti statisticamente (FRP1) in tutto il copolimero a innesto, ciò non influisce sulle proprietà prese in esame. Rispetto allo standard in commercio, gli additivi bagnanti e disperdenti valutati presentano uno spettro prestazionale superiore, il quale può essere migliorato ottimizzando la composizione, FRP2^[9].

Fig. 6

Assorbimento di acqua (%) di un riempitivo acrilico 1K con concentrato di pigmento PR 101 a base di vari additivi disperdenti; substrato: alluminio, dopo lo stoccaggio in acqua per 24 ore a temperatura ambiente
Water absorption (%) of a 1K acrylate filler with the PR 101 pigment concentrate based on different dispersing additives; substrate: aluminum, after being stored in water or 24 h at room temperature

The coatings containing two dispersing additives of the same composition via controlled (CRP) and free radical polymerization (FRP1) have the same degree of quality. In particular, bubble formation with these two copolymer forms is slightly better than with the market standard. The coatings with the optimized dispersing additive (FRP2) produced outstanding results. The coating remained largely unchanged throughout the entire salt spray test.

different methods (CRP, FRP1) provide similar results. The coating with the optimized dispersing additive, variant FRP2, has the lowest water absorption. Practically speaking, lower water absorption results in higher mechanical resistance during water stress as swelling is minimized which often produces softer and more susceptible films. Lastly, changes in appearance, e.g. blushing, are not observed with the optimized variant, FRP2.

REDUCED WATER ABSORPTION IMPROVES RESISTANCE

The investigation of the water absorption confirms the results of the salt spray test (Fig. 6). The market standard dispersing additive results in the most water absorption. The coatings containing the two dispersing additives of the same composition but produced by

SUMMARY

In this study, made by Evonik, wetting and dispersing additives for aqueous pigment concentrates produced by controlled and free radical polymerization methods were compared. It was shown that the production method does not have much effect on the coloristic or rheological properties of aqueous pig-

ment concentrates. Also, no significant differences with regard to corrosion or water resistance were found in the varying of production methods. Therefore, whether the monomers are strictly alternating (CRP) or statistically (FRP1) distributed throughout the graft copolymer, it does not appear to effect the evaluated properties. Compared to the market standard, the evaluated wetting and dispersing additives have a higher performance spectrum. This performance spectrum could be increased even further by optimizing composition, FRP2^[9].

AT A GLANCE

- Graft copolymers were produced by free radical and controlled radical polymerization.

- Their capabilities as wetting and dispersing additives for aqueous pigment concentrates and industrial coatings, in terms of rheological, coloristic, and corrosion resistance properties, were investigated.

- It was shown that both polymerization technologies produce a similar performance profile.

- Consequently, wetting and dispersing additives could be provided that fulfill the highest requirements for rheological and coloristic properties while providing the highest degree of corrosion resistance.

REFERENCES

- [1] Evonik Industries AG "The Big TEGO", edition 4, 2012, Essen, Germany
- [2] Heilen et al., "Additives for

**IN BREVE**

- I copolimeri a innesto sono stati prodotti mediante polimerizzazione con radicali liberi e radicalica controllata
- È stata studiata la loro funzionalità come additivi bagnanti e disperdenti per concentrati di pigmento a base acquosa e per rivestimenti d'uso industriale, in termini di reologia, coloristici e di resistenza alla corrosione
- È stato dimostrato che entrambe le tecnologie di polimerizzazione producono lo stesso profilo prestazionale.
- Di conseguenza, gli additivi bagnanti e disperdenti soddisfano i requisiti più alti in quanto a proprietà reologiche e coloristiche, oltre a fornire il massimo grado di resistenza alla corrosione.

- waterborne coatings*", Vincentz Network, Hannover, Germany, 2009
- [3] Glöckner, Kleinsteinberg, Bauer, Reuter, "The star performer", *European Coatings Journal*, 05 (2010), 26-31
- [4] Odian, "Principles of Polymerization" 3rd Edition, Wiley Interscience, New York, 1991
- [5] Metz, Nadine, "Synthese von komplexen Polymerarchitekturen durch die kontrollierte Polymerisation von Reaktivester-Monomeren", *Dissertation, Mainz, 2009*
- [6] Wittmann, Gabriele, "Aufbau definierter Polymerarchitekturen durch Radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (ATRP)", *Dissertation, Darmstadt, 2003*
- [7] Glöckner, Ritter, *Macromolecular Rapid Communications*, 20 (1999), 602-605
- [8] Glöckner, "Derökologische Umbau einer Produktpalette" in "Wässrige Kunststoffdispersionen und ihre Anwendung", 71. FH Texte, Aachen, January 2005, 9-20
- [9] www.tego.de, *Technical data sheet TEGO® Dispers 757 W.*

curriculum vitae

Patrick Glöckner è a capo del settore Innovation Management Resins & Sealants della divisione Coatings & Additives di Evonik Industries AG. Dopo essere stato assunto nel 2001 ha rivestito la carica di Direttore Assistenza Tecnica dell'ex Evonik Tego Chemie GmbH lavorando come responsabile per lo sviluppo delle resine di specialità per pitture e inchiostri da stampa. Prima di intraprendere gli studi di Chimica nelle Università di Wuppertal e Mainz, ha lavorato come tecnico di laboratorio presso un produttore di rivestimenti per il settore automobilistico. Nel 2001 ha conseguito il dottorato nel campo della chimica dei polimeri.

Patrick Glöckner is Head of Innovation Management Resins & Sealants in the Coatings & Additives business unit of Evonik Industries AG. Since joining the company in 2001, he has held positions as Director Technical Service in the former Evonik Tego Chemie GmbH and served as the group leader of product development of speciality resins for paints and printing inks. Before studying chemistry at Wuppertal and Mainz Universities, Patrick worked as a laboratory technician for an automotive coating manufacturer. In 2001, he earned his doctorate degree in the field of polymer chemistry.

Frank Kleinsteinberg è il responsabile del segmento di mercato dei concentrati di pigmento della Divisione Coatings & Additives di Evonik Industries AG. Prima di intraprendere gli studi di ingegneria nel campo delle tecnologie per pitture e rivestimenti presso l'Università Niederrhein, ha lavorato come tecnico di laboratorio, nel settore pitture per edilizia di Evonik Tego Chemie GmbH.

Frank Kleinsteinberg is Market Segment Manager of the Pigment Concentrate Department in the Coating Additives unit of Evonik Industries AG. Before beginning his engineering studies in the field of paint and coating technology at Niederrhein University, Frank first worked in the paint industry as a laboratory technician in the construction paint area of Evonik Tego Chemie GmbH.

Katrin Roland ha studiato chimica presso l'Università di Marburg e Colonia, dove ha conseguito nel 2006 il suo dottorato nel campo degli organocatalizzatori. Dopo un periodo trascorso a Stoccolma, Svezia, nel 2008 entra a far parte del team "Sintesi dei co-leganti" di Evonik Industries AG. Attualmente si occupa di sviluppo di additivi bagnanti e disperdenti per vernici e inchiostri da stampa nel team dedicato.

Katrin Roland studied chemistry at the Universities of Marburg and Cologne where she earned her doctorate degree in the field of organocatalysis in 2006. After spending some post-doc time in Stockholm, Sweden, she joined the Synthesis of Co-Binders team of Evonik Industries AG in 2008. She currently develops wetting and dispersing additives for paints and printing inks together with her laboratory group.

Philippe Favresse riveste la carica di Senior Manager del laboratorio di sintesi della Divisione Coatings & Additives di Evonik Industries AG. Nel 1999 consegue il dottorato nel campo dei processi chimici polimerici presso l'Università Cattolica di Louvain (Belgium). Intraprende la sua carriera con Goldschmidt AG, come responsabile R&S, occupandosi della ricerca e sviluppo di nuovi polimeri organici.

Philippe Favresse is Senior Manager of the synthesis laboratory of Coating Additives at Evonik Industries AG. In 1999, he earned his doctorate degree in the field of polymer chemistry at Université Catholique de Louvain (Belgium). Shortly thereafter, he began with the former Goldschmidt AG as group leader in R&D where he was responsible for research and development of new organic polymers.