

Selecting the right dispersant via HSP

■ Veli Kilpeläinen (Mondo Minerals), Alejandro Gutierrez and Sander van Loon (VLCI)



INTRODUCTION

Selecting a suitable dispersant for a filler or a pigment (solid particle) is not an easy task, considering:

- The variety and amount of dispersants available.
- The surface modification and/or the nature of the particle.

An effective dispersant performs the role of a protective buffer – with one portion specifically attracted to the particle (e.g. a hydrophobic tail adhering to the surface of the particle) and another portion specifically attracted to the solvent medium (e.g. a hydrophilic head for water compatibility).

To match the dispersant with the particle in order to develop a stable dispersion in the solvent, more should be known about the nature of the

dispersant, particle and the solvent. This can be obtained by the Hansen Solubility Parameter (HSP) of the products with sample preparation via High Throughput screening. Hansen solubility parameters (HSPs) are used to define the attractive forces Hydrogen bonding, Polar forces and Dispersion forces^[1] within solvents or solvent blends, or to map the interactions of those with other materials. By the principle of like-seeks-like, solvents and solutes with more similar solubility parameters are more likely to form stable solutions. The net difference between the parameters of two materials can be quantified using the HSP distance, which is given by:

$$Dist = \sqrt{(4(\delta D_1 - \delta D_2)^2) + (\delta P_1 - \delta P_2)^2 + (\delta H_1 - \delta H_2)^2} \quad \text{Equation 1}$$

Thus, the smaller the HSP distance between two materials, the more likely it is that the two will be favorably associated.

This has frequently been applied for interactions between dispersants and particles, so once the HSPs of these match, a stable dispersion can be formed. Furthermore, the HSP method was verified by the Optimal Dispersant Content (ODC) method^[2], a classical method to determine the right dispersant in a trial and error manner. These methods will be described and compared in this article to make the selection of the best water based dispersant to disperse the hydrophobic talc product Finntalc M15 in a water based coating.

EXPERIMENTAL

Finntalc M15 and a broad selection of dispersants with different chemistries were studied according to HSP and ODC. In order to speed up and to be more precise, samples were made via the High Throughput (HT) equipment Formax from Chemspeed technologies.

HSP

A sedimentation time method in different solvents with different HSP's was used to establish the HSPs of the talc product. Fast sedimentation means no compatibility with the solvents and slower sedimentation means better to good solvents. Good solvents are rated as 1, bad solvents as a 6 and the rest are in between. Based on this rating, a distinction can be made in the HSP space. The

Selezionare il disperdente idoneo con HSP

■ Veli Kilpeläinen (Mondo Minerals), Alejandro Gutierrez e Sander van Loon (VLCI)

INTRODUZIONE

Scegliere il disperdente idoneo per un riempitivo o un pigmento (particella solida) non è un compito semplice, considerate:

- La varietà e la quantità di disperdenti disponibili
- La modificazione superficiale e/o la natura della particella.

Un disperdente efficace funge da tampone protettivo con una parte che tende specificatamente verso la particella (ad esempio una coda idrofoba che aderisce alla superficie della particella) e un'altra parte che tende specificatamente verso il veicolo solvente (ad esempio una testa idrofila per la compatibilità con l'acqua).

Per abbinare il disperdente alla particella e sviluppare una dispersione stabile nel solvente, si dovrebbe sapere di più sulla natura del disperdente, della

particella e del solvente.

Ciò è ottenibile con i Parametri della Solubilità Hansen (HSP) dei prodotti insieme alla preparazione del campione mediante lo screening della potenzialità produttiva. I parametri della solubilità Hansen (HSPs) vengono utilizzati per definire le forze di attrazione dei legami all'idrogeno, le forze polari e di dispersione^[1] all'interno dei solventi o delle miscele di solvente oppure per configurare le interazioni di quelle con altri materiali. In virtù del principio dell'affinità, i solventi e le sostanze solute con parametri della solubilità più simili tendono a formare soluzioni stabili. La chiara differenza fra i parametri dei due materiali può essere quantificata con la distanza HSP, che è data da:

$$Dist = \sqrt{(4(\delta D_1 - \delta D_2)^2) + (\delta P_1 - \delta P_2)^2 + (\delta H_1 - \delta H_2)^2} \quad \text{Equazione 1}$$

Di conseguenza, quanto più è limitata la distanza HSP fra i due materiali, tanto maggiore è la probabilità che i due si associno in modo favorevole. Questo principio è frequentemente applicato alle interazioni fra i disperdenti e le particelle, quindi una volta uguali gli HSPs, è possibile formare una dispersione stabile. Inoltre, il metodo HSP è stato verificato con la tecnica del Contenuto di Disperdente Ottimale (ODC)^[2], un metodo classico per determinare il disperdente idoneo secondo la modalità del tentativo per prove ed errori. Queste metodologie sono descritte e comparate in questo articolo per selezionare il migliore disperdente a base acquosa per la dispersione del talco idrofobo Finntalc M15 in un rivestimento a base acquosa.

PARTE SPERIMENTALE

Finntalc M15 e un'ampia selezione di disperdenti basati su processi chimici differenti sono stati studiati in base a HSP ed ODC. Per accelerare il procedimento ed essere più precisi, i campioni sono stati realizzati con l'ausilio delle attrezzature ad alta potenzialità produttiva (HT) Formax, derivate dalle tecnologie Chemspeed.

HSP

La tecnica dei tempi di sedimentazione in vari solventi con differenti HSP è stata utilizzata al fine di fissare gli HSP del talco. Una sedimentazione veloce implica la non compatibilità con i solventi e la sedimentazione più lenta è associata a solventi migliori o buoni. I solventi soddisfacenti sono classificati con il valore 1, i solventi non buoni con 6 e gli altri si collocano fra questi due

HSP can then be calculated via the HSPiP software version 4.0.05, by introducing this rating. All ratings are relative for each of the products. For the surfactants, the normal HSP method was applied, meaning rating solvents on good and bad solubility, again between ranking 1 and 6. Samples of the products with the different solvent are made via the HT system, as it requires quite an amount of samples for each product.

ODC

An effective dispersant for water-based applications performs the role of this protective buffer – with its hydrophobic ‘tail’ adhering to the surface of the particle and its hydrophilic ‘head’ bonding favorably into the solvent medium. In addition to ionic repulsions between the particles, the dispersant-rich region that forms – should two particles happen to come together – is subject to osmotic pressure from the surrounding solvent, which tends to force the particles apart again.

As a dispersant is introduced into a

pigment dispersion, there is a dramatic reduction in the viscosity of the paste or slurry, as the particles become more mobilized in the solvent. The extent of the viscosity reduction is dependent on the amount of dispersant added, however the amount must often be minimized in order to reduce costs or to prevent other deleterious effects which might arise from using high proportions. If the amount of dispersant used is too small, the full benefits will not be realized. Clearly then, for each system studied there is an optimum dispersant concentration (ODC).

Many factors affect the ODC, including the chemistries of the dispersant, solvent and pigment and especially the surface area of the pigment to be tested. The ODC is the concentration of dispersant at which where a plateau is reached in the pigmented viscosity curve and can be tested in order to adjust the

final formulation. This experiment can be performed easily with HT screening, on a wide range of pigments and dispersants.

High Throughput formulation

High throughput (HT) is a valuable tool to automatically prepare formulations in parallel with high precision. In order to be flexible in various formulation preparations as in this project, the HT system, Formax, was used. This HT system can add liquids, viscous and solids materials on a weight basis whilst processing, which is an unique feature. On the HT platform, different

processing methods can be handled, like mixing by horizontal shaking of glass tubes in a rack and dispersing with a Cowles disk in a temperature controlled reactor. In this HT system, the raw materials are thus brought to these glass tubes and reactors, in order to not disturb the processing, as required to make proper formulations. For this project, the HT system prepared the dispersions of talc in water via the HT reactors and the HSP and ODC samples in glass tubes present in the HT stirring rack. See for an overview of the Formax including the tools, fig. 1.



Fig. 1
Overview
HT system
Prospetto del
sistema HT



valori. In base a questa classificazione, è possibile operare una distinzione nello spazio HSP. L'HSP può quindi essere calcolato con l'ausilio del software HSPiP, versione 4.0.05 immettendo questi valori. Tutte le classificazioni sono relative per ciascuno dei prodotti. Per quanto riguarda i tensioattivi, è stata applicata la tecnica usuale dell'HSP, valutando i solventi relativamente alla buona o non buona solubilità, anche in questo caso su una scala da 1 a 6.

I campioni di prodotti con vari solventi sono realizzati con il sistema HT, dal momento che è richiesta una certa quantità di campioni per ogni prodotto.

ODC

Un disperdente efficace per applicazioni a base acquosa funge da tampone protettivo con la coda idrofoba che aderisce alla superficie della particella e con la testa idrofila che si lega al veicolo solvente. Oltre alla repulsione ionica fra le particelle, l'area ricca di disperdente che si forma – due particelle che si uniscono – è soggetta alla pressione osmotica da parte del solvente circostante che tende a separare le particelle.

Non appena un disperdente viene introdotto nella dispersione del pigmento, ha luogo una riduzione notevole della viscosità della pasta o fango, in quanto le particelle acquistano una superiore mobilità nel solvente. La misura della riduzione della viscosità dipende dalla quantità di disperdente aggiunto, tuttavia la quantità deve spesso essere ridotta al minimo ai fini di un risparmio dei costi oppure per prevenire gli effetti negativi che potrebbero derivare dall'impiego di alte quantità proporzionali. Se la quantità di disperdente utilizzata è troppo ridotta, non si ottengono tutti i vantaggi possibili. Quindi, chiaramente, per ogni sistema preso in esame si ha una concentrazione ottimale di disperdente (ODC).

Sono numerosi i fattori che influiscono sull'ODC, compresi i processi chimici del disperdente, del solvente e del pigmento, e in particolare l'area superficiale del pigmento da analizzare. L'ODC è la concentrazione del disperdente dove è raggiungibile un plateau della curva della viscosità del materiale

pigmentato e che può essere analizzata al fine di regolare la formulazione finale. Questo esperimento può essere eseguito facilmente con lo screening HT, su una vasta gamma di pigmenti e di dispersanti.

Formulazione ad alta potenzialità produttiva

L'alta potenzialità produttiva (HT) è uno strumento valido per preparare le formulazioni in parallelo e con un alto grado di precisione. Per essere flessibili nelle varie preparazioni della formulazione, come nel caso di questo progetto, è stato utilizzato il sistema HT Formax. Questo sistema HT può includere l'aggiunta di liquidi, materiali viscosi e solidi in base al peso durante il processo, il che è una caratteristica unica. Sulla piattaforma HT, è possibile gestire varie tecniche di produzione quali la miscelazione con agitazione

orizzontale di tubi di vetro su un supporto e la dispersione con il disco Cowles in un reattore a temperatura controllata. In questo sistema HT, le materie prime sono introdotte nei tubi di vetro e reattori in modo da non alterare il processo e ottenere formulazioni idonee. Per realizzare questo progetto, il sistema HT prevede la preparazione delle dispersioni del talco in acqua mediante i reattori HT e i campioni HSP e ODC nei tubi di vetro presenti nel supporto di miscelazione HT. In fig. 1 è presentato il prospetto di Formax e delle attrezzature.

RISULTATI

ODC

In una prima fase di lavoro, è stata eseguita l'analisi ODC di Finntalc M15 nel contesto operativo della selezione

RESULTS

ODC

In a first step, the ODC analysis on Finntalc M15 was performed, with regards to a selection of water-based dispersants. The method for each dispersant was to prepare tubes containing 30% of talc in distilled water, which was then thoroughly mixed to a paste. The viscosity of the paste was then recorded.

After the viscosity has been measured, a small amount of a dispersant was weighed into the tube, which was then thoroughly mixed. Again the viscosity was measured and this process was repeated over and over until the viscosity values had plateaued, and then a little further.

The viscosity of the Finntalc M15 paste with every dispersant and its concentration can be seen in figure 2. The results of this ODC study are shown in table 1.

Dispersant Disperdente	Performance Prestazione	ODC (wt %) ODC (peso %)	Viscosity reduction (%) Riduzione della viscosità (%)
BYK 154	--	5.0%	26%
Disperbyk 190	+	7.0%	70%
Schwego Fluor 6536	--	9.0%	30%
Efka 4580	++	5.0%	85%
Anti-Terra 250	++	4.5%	87%
BYK 348	++	1.5%	83%
Silco Sperse HLD-5	+	4.5%	75%
Lopon 895	-	9.9%	42%

Tab. 1
ODC analysis for Finntalc M15
Prospetto dei risultati ODC per Finntalc M15

The profiles of the dispersants showed some interesting characteristics; the best of the dispersants displayed clear and large reductions in viscosity that remained even at low concentrations of the dispersants. These 'step-changes'

in viscosity varied in their slopes and in the mass-efficacy of each dispersant, but they all showed approximately the same relative viscosity changes of around 80% reduction relative to the original talc-water paste. The dispersants which showed this behavior most clearly were as follows:

- BYK 348
- Anti-terra 250
- EFKA 4580

Besides these, Silco Sperse HLD-5 can also be good, but is slightly less than the ones mentioned above.

HSP

Because talc doesn't show solubility but dispersion characteristics in a solvent, resulting in sedimentation, the sedimentation time of talc in the different solvents with known HSPs was measured. The rating of each solvent was entered in the HSPiP software 4.0.05, resulting in the HSP data and sphere for the talc as shown in figure 3.

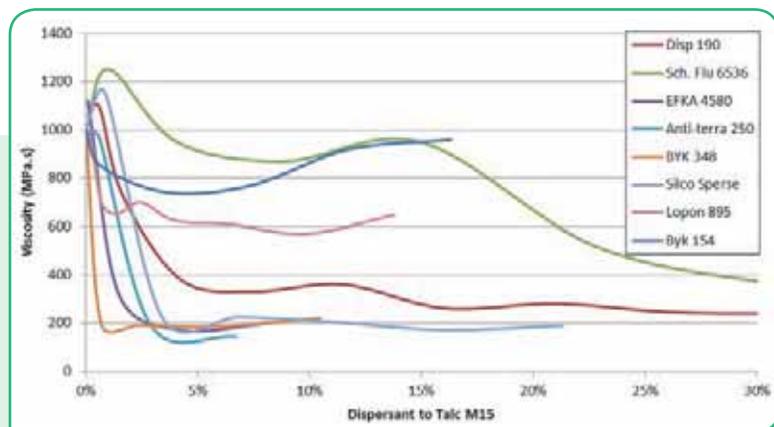


Fig. 2
ODC analysis for Finntalc M15
Analisi ODC per Finntalc M15

dei disperdenti a base acquosa. La tecnica per ogni disperdente è consistita nel preparare tubi contenenti il 30% di talco in acqua distillata, accuratamente miscelato per formare una pasta. La viscosità della pasta è stata quindi registrata.

Dopo aver misurato la viscosità, è stata pesata una piccola quantità di disperdente nel tubo, successivamente miscelata con cura. La viscosità è stata misurata nuovamente e questo processo ripetuto svariate volte fino a raggiungere i valori di plateau della viscosità, continuando il procedimento.

La viscosità della pasta Finntalc M15 con ogni disperdente e la concentrazione sono riportati in fig. 2. I risultati di questo studio ODC sono riportati in tab. 1.

I profili dei disperdenti hanno messo in luce caratteristiche interessanti; i disperdenti migliori presentavano riduzioni evidenti e notevoli della viscosità, che si mantengono stabili a basse concentrazioni di disperdenti. Queste "variazioni di fase" della viscosità variano nelle curve e nell'efficacia della massa del materiale di ogni disperdente, pur presentando tutti le medesime variazioni della viscosità relativa, pari a circa l'80% in relazione alla pasta originale di talco-acqua. I disperdenti che danno in modo evidente questa

risposta sono:

- Byk 348
- Anti-terra 250
- Efka 4580

Oltre a questi, anche Silco Sperse HLD-5 è un prodotto soddisfacente, anche se lo è meno rispetto a quelli menzionati sopra.

HSP

Dal momento che il talco non presenta solubilità, ma le caratteristiche di dispersione in un solvente, da cui deriva la sedimentazione, sono stati misurati i tempi di sedimentazione del talco nei vari solventi con HSP noti. La valutazione di ogni solvente è stata immessa nel software HSPiP 4.0.05, da cui sono stati ricavati i dati HSP e le caratteristiche del talco, come da fig. 3.

Per eguagliare l'HSP del talco al disperdente, è stato determinato l'HSP dei disperdenti. È possibile ampliare i test convenzionali HSP per calcolare i parametri dei tensioattivi e dei disperdenti. In questo caso, si classifica la solubilità nei vari solventi. In tab. 2 sono rappresentati i parametri

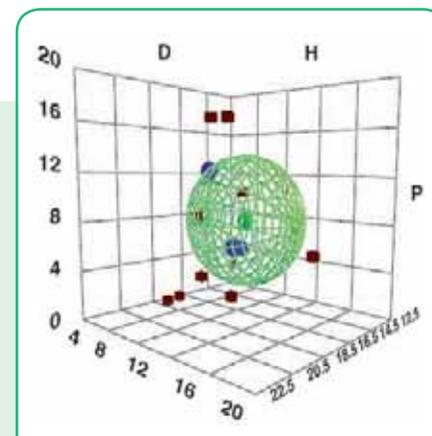


Fig. 3
HSP data Finntalc M15
Dati HSP per Finntalc M15

sperimentali HSP per i disperdenti precedentemente analizzati nel corso degli studi ODC, fra cui la distanza dal talco (equazione 1). Nonostante la distanza HSP fra i due materiali sia utile in sé, è possibile ottenere ulteriori dati conoscitivi includendo nell'analisi la misura del raggio delle sfere della solubilità. In fig. 4 sono descritte le modalità con cui la distanza HSP fra i centri delle due sfere è correlata ai raggi di quelle due sfere e alla distanza minima che separa le loro superfici, con l'equazione.

Dispersant Disperdente	dD	dP	dH	Radius Raggio	FinnTalc Distance Distanza FinnTal	Dist _{sep}
BYK 348	18.1	11.48	11.14	15.6	3.65	-17.25
BYK 154	22.8	19.83	32.81	18.6	25.79	3.19
Disp. 190	12.16	17.04	12.99	14.9	13.70	-6.60
Efka 4580	19.6	13.26	10.73	8	6.56	-6.84
Silco Sperse HLD-5	17.07	20.35	37.12	11	5.10	-3.10
Anti-terra 250	20.36	13.4	25.86	19.35	16.83	-7.37
Lopon 895	23.08	13.23	35.62	17.75	25.59	4.49

Tab. 2
HSP data for a selection
of the dispersants tested
Dati HSP per la selezione
dei disperdenti analizzati

In order to match the HSP of the talc with a dispersant, the HSP of dispersants was determined. The conventional HSP tests can also be extended to calculating the parameters of surfactants and dispersants. In this case, the solubility in the different solvents is rated. Table 2 shows the experimental HSP parameters for the dispersants tested previously in the ODC studies, including the distance from the talc (equation 1). Although the HSP distance between two materials is useful in itself, more understanding can be gained when the radii of the

solubility spheres are also employed in our analysis. Figure 4 describes how the HSP distance between the centres of two spheres is related to the radii of those two spheres and the minimum distance that separates their surfaces, including the equation. In table 2 these separation distances are also given (Dist_{sep}), which means the lower the better. These data can be depicted nicely by plotting them on a 3D grid, along with the positions and radii of the sphere for the talc, as from figure 5. Based on the HSPs and distance data, it can be seen that the best performing dispersants from the ODC study indeed

are inside the HSP sphere of the talc and the bad ones are far away. In this case, Silco Sperse HLD-5 is very much away from the HSP of talc, but is much closer to water than the other dispersants. This might be a reason that Silco Sperse HLD-5 is a good dispersant for water based systems and therefore showing a good result from the ODC study.

HSP and ODC results combined

As shown, both the HSP and ODC study result in the same selection of good and bad dispersants for the talc. As now a couple of dispersant HSPs are known, next time it is a matter of

measuring the HSP of a particle and plotting the dispersants in HSP space to see if there is a match or not. The best dispersants can then be selected and tested via ODC in order to obtain the right amount of the dispersant for the particle. HSP can reveal the best matching dispersant, so this one should have in principle the best interaction thus the lowest amount required with the highest viscosity reduction, but needs the ODC method to obtain the data. The strong point of using this HSP method in the first place is that it requires less effort than performing a whole dispersant study for a particle via ODC.

CONCLUSIONS

Table 3 summarizes the data for Finntalc M15, obtained from ODC test and HSP experiments and highlights in green the best performing dispersants. The data collected for the ODC and the HSP study both show the same best-suited dispersants. In terms of the minimization of their addition

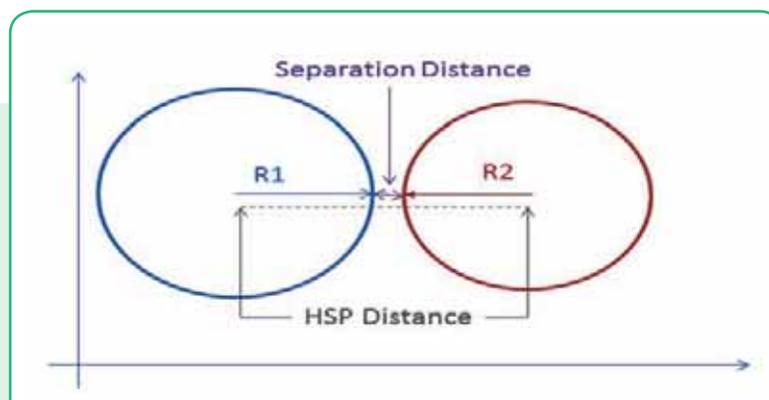


Fig. 4
HSP distance including radii
Distanza HSP comprendente
i raggi



In tab. 2 sono riportate anche le distanze (Dist_{sep}), utili a comprendere che quanto minore essa è, tanto più favorevole è l'esito.

Questi dati possono essere rappresentati chiaramente riportandoli su una griglia 3D, insieme alle posizioni e ai raggi della sfera per quanto concerne il talco (fig. 5).

In base ad HSP e ai dati della distanza, si osserva che i disperdenti che offrono la prestazione migliore dallo studio ODC, si collocano effettivamente nella sfera HSP del talco e i peggiori lontano da questa. In questo caso, Silco Sperse HLD-5 si trova a una grande distanza dall'HSP del talco, ma più vicino all'acqua rispetto ad altri disperdenti. Ciò può spiegare il motivo per cui Silco Sperse HLD-5 è un disperdente soddisfacente per i sistemi a base acquosa fornendo quindi buoni risultati dallo studio ODC.

I risultati combinati HSP e ODC
Come dimostrato, lo studio di HSP e ODC fornisce la stessa selezione di disperdenti soddisfacenti e non per il talco. Poiché si è ormai a conoscenza

dei disperdenti HSP, il prossimo passo consisterà nel misurare l'HSP di una particella e di rappresentare graficamente i disperdenti nello spazio HSP per verificare se vi è la combinazione idonea o meno. I disperdenti migliori possono

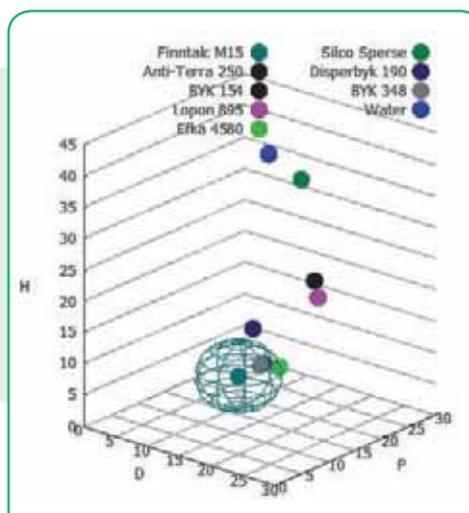


Fig. 5
HSP plot for talc and dispersants
Grafico HSP per talco e disperdenti

quindi essere selezionati ed analizzati mediante ODC al fine di ottenere la quantità idonea di disperdente per la particella. HSP può rivelare la migliore combinazione del disperdente in modo che questo presenti intrinsecamente la migliore interazione, in condizioni di quantità minime e di massima riduzione della viscosità; per ottenere i dati è richiesta l'implementazione della tecnica ODC. L'aspetto determinante della tecnica HSP, in primo luogo è che essa richiede meno sforzi rispetto allo studio globale del disperdente per una particella mediante ODC.

CONCLUSIONI

Nella tab. 3 sono riportati i dati di Finntalc M15, ottenuti dal test ODC e dagli esperimenti HSP evidenziando in verde i disperdenti che forniscono la prestazione migliore. I dati raccolti di ODC e HSP presentano gli stessi disperdenti idonei. Per spiegare la riduzione al minimo dei livelli di aggiunta e l'efficacia della riduzione della viscosità ottenuta da ODC, sono

levels and the efficacy of viscosity reduction obtained from ODC, also low HSP distances from Finntalc M15 are exhibited.

This leads to an interesting and innovative method to select the right type and amount of dispersant to use with a solid particle:

First, use the HSP method to obtain the HSP of the particle and then select the dispersants with matching HSPs.

Then, use the ODC study with these best dispersants to obtain the optimal amount of dispersant for the particle.

REFERENCES

- [1] S. Abbott, C Hansen & H Yamamoto, Hansen Solubility Parameters in Practice – software, eBook and datasets. www.hansen-solubility.com
- [2] Bieleman, J. in Additives for Coatings 65 (Wiley-VCH, 2000)

Tab. 3

Dispersant <i>Disperdente</i>	Talc Distance <i>Distanza talco</i>	Particle-Dispersant Separation <i>Separazione particella-disperdente</i>	ODC (wt%)	Viscosity reduction (%) <i>Riduzione della viscosità (%)</i>
Silco Sperse HLD-5	29.37	-3.10	4.5%	75%
Anti-terra 250	4.25	-7.37	4.5%	87%
Efka 4580	6.77	-6.84	5.0%	85%
BYK 154	17.11	3.19	5.0%	26%
Lopon 895	15.92	4.49	9.9%	42%
BYK 348	3.65	-17.25	1.5%	83%
Disperbyk 190	13.77	-6.60	7.0%	70%
Schwego Fluor 6536	—	—	9.0%	30%



rappresentate anche le distanze HSP di Finntalc M15.

Si è descritto un metodo interessante e innovativo per selezionare la variante e la quantità adatta di dispersante da utilizzare con una particella solida:

- in primo luogo, si adotta la tecnica HSP per ottenere l'HSP della particella per poi selezionare i dispersanti e corrispondenti HSP

- in seguito si utilizza lo studio ODC insieme a questi dispersanti migliori per ottenere la quantità ottimale di dispersante per la particella.

curriculum vitae

Sander van Loon

- Graduated (BSc, MSc) in Organic Chemistry at the Vrije Universiteit in Amsterdam, Netherlands in 2001
- Certificate Coating Technology (PTN Eindhoven, Netherlands) in 2003
- 7 years work experience in the laboratory of Sigma Coatings / PPG from 2001-2008
- Founder of VLCl in November 2008, and currently CEO of VLCl.

Sander van Loon

- Laureato (BSc, MSc) in Chimica Organica presso la Vrije Universiteit di Amsterdam, Paesi Bassi nel 2001
- Certificate Coating Technology (PT Eindhoven, Paesi Bassi) nel 2003
- 7 anni di esperienza nel laboratorio di Sigma Coatings/PPG dal 2001 al 2008
- fondatore di VLCl nel novembre 2008 e allo stato attuale CEO di VLCl.