

Properly packaged becoming an all-rounder

Julia Mörk, Benjamin Pohl, Nils Kottner - MUNZING

Modern functional additives are indispensable in high-quality coatings as they effectively impact the properties even if involving only small quantities^[1]. Additives can be subdivided categorically according to their application^[2]. Processing additives as defoamers, dispersants, wetting agents and rheology modifiers exercise a strong influence on the production of coatings. Functional additives are mainly responsible for the final coating's surface properties. Gloss, pleasing haptics, an improved cleanability or an enhanced scratch resistance are examples demonstrating this^[3]. Functional polysiloxanes are often the preferred base material. Property modifications can be achieved via chemical functionalization of the polymeric base body. By linking hydrophilic and hydrophobic domains in the form of sidechains to the siloxane backbone, three main structures underlying an increasing steric complexity are obtainable. ABA polymers, so α - ω -substituted linear siloxanes, represent the simplest form. Orango modifications attached in-chain result in graft polymers, an augmentation to networks is possible here^[4]. With three different polysiloxane structures, it is to be demonstrated which qualities can be combined in modern multi-function additives.

NEW WETTING AGENT – HIGHLY DYNAMIC AND DEFORMING

Effective substrate wetting agents like functional polysiloxanes can ensure a good wetting only if several criteria are fulfilled. First of all, it is essential that the surface energy of the substrate is above the surface tension of the coating material. For a considerable reduction of the surface tension, the polysiloxane content is significantly responsible^[5]. The quality of the wetting improves with increasing accordance of the polar and disperse content of the surface energy and surface tension, respectively, of the substrate and the coating material. In the case of particular application techniques such as spray coating, it is additionally necessary to reduce the surface tension to the required level in no time. Therefore, the wetting agent has to exert influence also on the dynamic behaviour of the surface tension. However, as surface-active substances, the organically modified

Composizione adeguata per una soluzione universale

I moderni additivi funzionali sono indispensabili per rivestimenti di alta qualità in quanto essi influiscono positivamente sulle proprietà anche in quantità limitate^[1]. Gli additivi possono essere classificati in categorie in base alla loro applicazione^[2]. Il trattamento degli additivi come antischiuma, disperdenti, bagnanti e modificatori di reologia esercita un forte influsso sulla produzione dei rivestimenti. Dagli additivi funzionali dipendono principalmente le proprietà superficiali finali del rivestimento. La brillantezza, le proprietà tattili gradevoli, una superiore ripulibilità o la superiore resistenza alla scalfittura sono esempi che dimostrano quanto affermato sopra^[3]. I polisilossani funzionali sono spesso il materiale di base scelto. Le modificazioni delle proprietà sono ottenibili mediante funzionalizzazione chimica della base polimerica. Legando i gruppi idrofilici e idrofobici nella forma di catene laterali alla catena silossanica, è possibile ottenere tre strutture principali che si caratterizzano per la maggiore complessità sterica. I polimeri ABA, i silossani lineari α - ω -sostituiti, rappresentano la forma più semplice. Le modificazioni organiche nella catena producono polimeri d'innesto da cui deriva la possibilità di un'estensione ai reticoli^[4]. Con tre differenti strutture polisilossane si dimostra quali qualità possono essere combinate nei moderni additivi plurifunzionali.

NUOVI AGENTI BAGNANTI – DINAMICI E ANTISCHIUMA

Gli agenti bagnanti efficaci come i polisilossani funzionali possono garantire una bagnabilità soddisfacente soltanto se vengono soddisfatti diversi criteri. Prima di tutto, è fondamentale che l'energia superficiale del substrato sia al di sopra della tensione superficiale del materiale di rivestimento. Il contenuto di polisilossano è significativamente responsabile di una riduzione consistente della tensione superficiale^[5]. La qualità della bagnabilità migliora proporzionalmente al contenuto polare e di dispersione dell'energia superficiale e della tensione superficiale rispettivamente del substrato e del materiale di rivestimento. Nel caso di particolari tecniche di applicazione, quali la spruzzatura, si rivela ancora più importante ridurre la tensione superficiale al livello richiesto in breve tempo. Quindi, l'agente bagnante deve influire anche sulla risposta dinamica della tensione superficiale.

polysiloxanes can enable foam formation and stabilization. Often, the introduction of additional defoamers to the formulation is the consequence. There is a risk that both additives, the wetting agent and the defoamer, mutually counteract their positive effects or even disturb each other.

In order to find a way of avoiding precisely these problems, a new polysiloxane-based wetting agent was developed, which effectively overcomes negative impacts like incompatibility and foam stabilization. Figure 2 shows the comparison between the newly developed, low-foaming wetting agent additive, one conventional highly surface-active wetting agent and one which is less surface-active but highly compatible in lacquer systems. When comparing the effectiveness and general performance in a water-based solution, it stands out that the compatible standard wetting agent acts extremely low-foaming, but the reduction of the static and also the dynamic surface tension is much less efficient. In contrast, comparable, low surface tensions and contact angles can be implemented with the highly surface-active standard wetting agent and the newly developed additive. However, the foam tendencies during the dissolver test (three-minute stirring at 2800 rpm) show clear differences. With the highly surface-active standard wetting agent, a foam volume of 300 vol.-% (based on the initial volume) forms and is very persistent (i.e., stable). The new wetting agent, however, features a foam formation of only 10 vol.-%, which quickly collapses. Similar results are found when testing the wetting agents in water-based binder systems. As shown in Figure 2, the tendencies are consistent across systems. The new wetting agent scores the lowest surface tension in polyurethane and hybrid dispersions, an anti-corrosion varnish, and an epoxy binder. In all cases weakly formed foam collapses within no time and, therefore, does not disturb the final coating. The obtained values are also confirmed by a defect free application. The wetting agent has, besides its primary function of reducing the surface tension, the additional secondary function of a defoamer. The result is a defect free surface. These synergistic effects are possible due to the special composition of the new wetting agent. One of the polysiloxane components features a Gemini-structure, in which the two surfactant-like molecule parts are linked close to their hydrophilic head group per siloxane spacer. This gives the wetting agent not only an unusually high surface activity but also makes it significantly more efficient and economical regarding its required dosage.

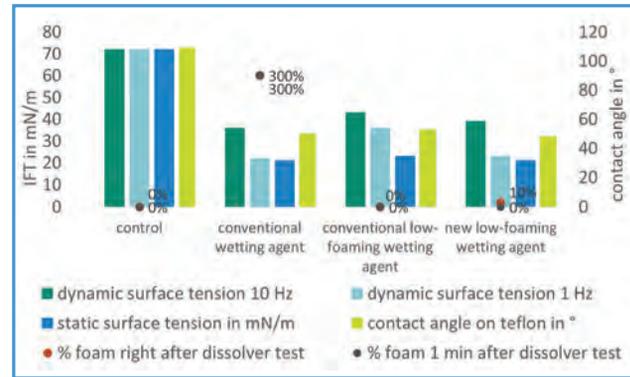


Fig. 1 Comparison of the wetting agents in aqueous solution with respect to the surface tension (IFT), the contact angle to Teflon (based on DIN55660) and the foaming behavior

Analisi comparata fra gli agenti bagnanti in soluzione acquosa in relazione alla tensione superficiale (IFT), l'angolo di contatto al Teflon (basato su DIN55660) e il comportamento di formazione della schiuma

sviluppato un nuovo agente bagnante a base di polisilossani, che risolve efficacemente l'impatto negativo dell'incompatibilità e della stabilizzazione della schiuma. In Figura 2 è rappresentata l'analisi comparata fra il nuovo additivo bagnante a bassa formazione di schiuma recentemente sviluppato, un agente bagnante ad attivazione superficiale convenzionale ed uno che è meno attivo in superficie ma altamente compatibile con i sistemi a smalto. Nel confrontare l'efficacia e la prestazione globale nella soluzione a base acquosa, si è osservato che il bagnante compatibile standard forma una quantità minima di schiuma, ma la riduzione della tensione superficiale statica e anche dinamica è molto meno efficace. Per contro, è possibile ottenere una tensione superficiale e angoli di contatto minimi e comparabilmente equivalenti con il bagnante standard ad alta attivazione superficiale e l'additivo recentemente messo a punto. Tuttavia, le tendenze alla formazione di schiuma durante il test della dissoluzione (tre minuti di agitazione a 2800 rpm) mostrano chiare differenze. Con il bagnante standard ad alta attivazione superficiale, si forma un volume della schiuma di 300 vol.-% (in base al volume iniziale), che è molto persistente (cioè stabile). Il nuovo agente bagnante,

Tuttavia, come sostanze di attivazione superficiale i polisilossani a modificazione organica possono dar luogo alla formazione di schiuma e alla stabilizzazione. Spesso, la conseguenza è l'aggiunta di antischiuma supplementari nella formulazione. Si presenta il rischio che entrambi gli additivi, l'agente bagnante e l'antischiuma, contrastino il loro effetto positivo se non addirittura che interferiscano gli uni con gli altri.

Per trovare il modo di evitare l'insorgere di questi problemi, è stato

società mineraria
baritina



da 125 anni

QUARZO e BARITE MICRONIZZATI

per pitture e vernici, materie plastiche, polimeri, pvc, poliuretani, elastomeri, gomme.

MICRONIZED QUARTZ AND BARITE

for paints and coatings, plastics, polymers, pvc, polyurethanes, elastomers, rubbers.



Sede: Via Tosio, 15
25121 Brescia
Tel. +39 030 2400413
commerciale@baritina.it
www.baritina.it

NEW SLIP ADDITIVE – EXCELLENT ALL-ROUNDER

Once the defect-free surface is achieved, more requirements quickly arise. By equipping a coating with suitable additives, properties like gloss, scratch resistance, smoothness or hydrophobicity are attainable.

The used binder is significantly determining the coating's hardness. However, with a suitable surface-oriented additive, an effective reduction of the coefficient of friction can emerge, consequently improving the resistance against mechanical abrasion. For an active surface orientation of the additive, it requires structural modification to that effect. With an increasing polysiloxane chain-length, the targeted incompatibility and migration tendency towards the surface increase. A precise adjustment of the additive's structural composition via lipophilic and hydrophilic side chains is therefore needed. When the new slip additive is incorporated into a radiation-curing epoxy varnish, it fulfils its primary purpose and reduces the dynamic frictional force F_D to under 5% of the original value. The resulting low friction surface correlates directly with an improved abrasion resistance. Although the new slip agent doesn't meet the conventional surfactant properties, it still counterbalances the surface tension gradients over the entire coating surface area. This results in a well levelled surface with significantly increased gloss (Fig. 3).

Besides the extra function as levelling promoter, the new slip additive generates another, unexpected benefit. While conventional slip agents tend to form or stabilize foam, the new slip agent can even make a defoamer addition unnecessary. In the dissolver test, the foam formation was as little as it usually is the case with a combination of a conventional product

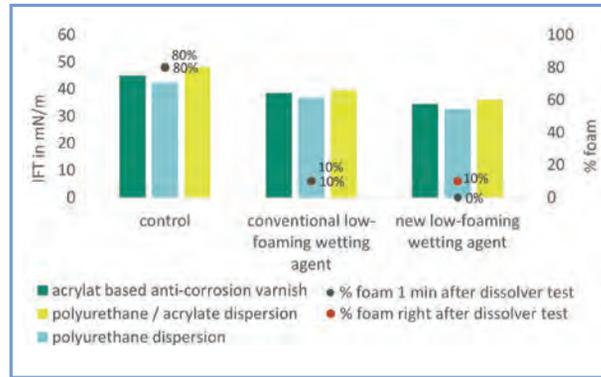


Fig. 2 Comparison of the investigated wetting agents in various aqueous binders with respect to surface tension (IFT), the contact angle on Teflon and the foaming behavior in a polyurethane dispersion

Analisi comparata fra gli agenti bagnanti studiati in vari leganti acquosi in relazione alla tensione superficiale (IFT), l'angolo di contatto al Teflon e il comportamento di formazione della schiuma in una dispersione PU

tuttavia, dà luogo ad una formazione di schiuma pari a soltanto 10 vol - %, che si estingue velocemente. Risultati simili sono stati riscontrati nei test dei bagnanti nei sistemi leganti a base acquosa. Come si evince in Figura 2 le tendenze sono lineari in tutti i sistemi testati. Il nuovo bagnante fornisce la minima tensione superficiale nelle dispersioni poliuretaniche e ibride, nella vernice anticorrosione e nel legante epossidico. In tutti i casi la schiuma che si forma si estingue in breve tempo, quindi, senza interferire nel rivestimento finale. I valori ottenuti sono confermati anche da applicazioni prive di difetti. L'agente bagnante, oltre alla sua funzione primaria di ridurre la tensione superficiale, espleta anche la funzione aggiuntiva di antischiama. Il risultato è una superficie priva di difetti. Questi effetti sinergici sono possibili grazie alla composizione speciale del nuovo agente bagnante. Uno dei componenti polisilossani si caratterizza per una struttura Gemini, in e due parti della molecola simili al tensioattivo sono legate strettamente al loro gruppo principale idrofilo come distanziatore silossano. Ciò conferisce al bagnante non solo una insolita attività superficiale molto accentuata, ma anche una superiore efficacia anche in termini quantitativi nel dosaggio richiesto.

NUOVO ADDITIVO DI SLITTAMENTO – SOLUZIONE UNIVERSALE ECCELLENTE

La durezza del rivestimento è definita in modo significativo dal legante utilizzato. Eppure, con l'additivo idoneo orientato sulla superficie, il coefficiente di attrito può essere efficacemente ridotto, migliorando di conseguenza la resistenza all'abrasione meccanica. Per gestire l'orientamento efficace dell'additivo sulla superficie della pittura, l'additivo deve essere modificato in modo strutturale per ottenere quell'effetto. Con una lunghezza superiore della catena polisilossano, aumentano la tendenza a migrare verso la superficie e l'incompatibilità con il sistema di rivestimento. Per risolvere questo problema, è richiesta una composizione strutturale dell'additivo con una regolazione precisa delle catene laterali lipofila e idrofila.



Fig. 3 Multifunctional properties of the new slip additive using the example of an epoxy overprint varnish. Shown is the foam behavior and the assessment of the appearance (reflectometric measurement at 20° angle according to DIN 67530: 1982-01 and crater surface density (> 5/cm² rating "a lot")

Proprietà multifunzionali del nuovo additivo di slittamento con l'utilizzo di una vernice epossidica da sovrastampa. Risposta alla formazione di schiuma e valutazione delle proprietà estetiche (misura riflettometrica con angolo di 20° in base a DIN 67530: 1982-01 e densità della superficie del cratere (> 5/cm² valutazione "Molto")

and a suitable defoamer (Fig. 3). The cause of this defoaming effect is the dispersal of the graft-polyethersiloxane at the liquid/gas-interface. There, it spreads and supplants the present surfactant molecules and, thereby, acts against a foam stabilization. The slip additive structured that way does not only make an impact in the overprint varnish presented here, but also demonstrates its positive effect in a wide range of water- and solvent-based systems. The variety goes from two-component systems to dispersion paints, which are the base of industrial coatings and paints up to printing inks.

NEW EASY-TO-CLEAN ADDITIVE – PERMANENCE AND SURFACE QUALITY

But even more possibilities for surface functionalization can open up for the user, e.g. by specially incorporated easy-to-clean additives. They effectuate either a prevention of the coating surface’s contamination or facilitate the dirt removal significantly. The challenge hereby is not to remove the additive during cleaning, guaranteeing permanent surface functionality. This can be implemented via medium chain length polysiloxanes, incorporated into a reactive superstructure (Fig. 4). The structure’s increased tendency to migrate towards the coating surface takes effect before it comes to the permanent crosslinking in the binder film. By surface-orientation of the molecule’s polysiloxane entity, the surface is provided with hydrophobic and oleophobic properties. Via contact angle measurements with several liquids representing contaminations of different polarities, it is possible to determine the surface modification’s quality. As shown in Figure 5 for a 2K PU topcoat, the new siloxane-based easy-to-clean additive lowers the surface

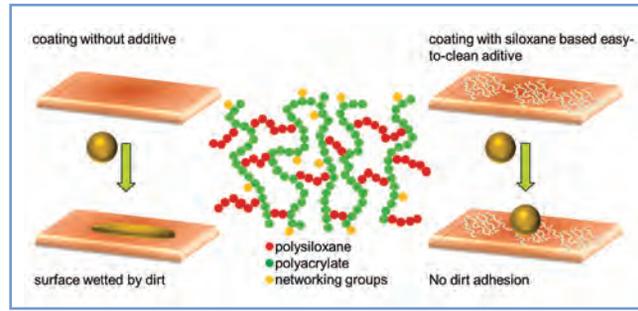


Fig. 4 Schematic representation of the dirt repellency of the Easy-to-Clean additive and the permanence of the effect by anchoring via reactive groups (yellow) in a suitable binder matrix

Schema delle proprietà di repellenza delle impurità dell’additivo facile da ripulire e stabilità dell’effetto mediante ancoraggio dei gruppi reattivi (gialli) in una matrice legante adatta

Quando l’additivo di slittamento viene incorporato nella vernice per sovrastampa epossidica reticolata a UV, esso espleta la sua funzione primaria di ridurre la forza di attrito dinamica F_D fino al 5% del valore originale della vernice senza additivo. La superficie risultante a basso attrito si correla direttamente alla superiore resistenza all’abrasione. Sebbene il nuovo agente di slittamento non sia dotato delle proprietà tensioattive convenzionali, è in grado ugualmente di

eliminare efficacemente le differenze nella tensione superficiale su tutta la superficie del rivestimento. Ciò si traduce in una superficie ben livellata con un miglior gloss (Fig. 3). Oltre alla funzione complementare come livellante, il nuovo additivo di slittamento offre un altro vantaggio inaspettato. Mentre gli agenti di slittamento convenzionali tendono a formare o a stabilizzare la schiuma, il nuovo agente può rendere superflua l’aggiunta dell’antischiuma. Nel test della dissoluzione, la formazione di schiuma è risultata minima come succede con la combinazione di un prodotto convenzionale e di un antischiuma adatto (Fig. 4). La causa di questo effetto antischiuma è la dispersione del polieteresilossano in innesto nell’interfaccia liquido/gas. In questo caso, esso si propaga rimpiazzando le molecole tensioattive presenti e, quindi agendo contro la stabilizzazione della schiuma. L’additivo di slittamento

così strutturato non solo produce un effetto nella vernice da sovrastampa di cui si parla, ma dimostra anche l’effetto positivo in una vasta gamma di sistemi a base acquosa e solvente.

NUOVO ADDITIVO FACILE DA RIPULIRE – STABILITÀ E QUALITÀ SUPERFICIALE

Sono disponibili per l’utente nuove soluzioni per la funzionalizzazione superficiale specialmente gli additivi facili da ripulire, incorporati in modo specifico. Questi dimostrano che la contaminazione della superficie del rivestimento può essere evitata oppure che la rimozione delle impurità è facilitata in modo consistente. La sfida non consiste nel rimuovere l’additivo durante le operazioni di pulizia, ma assicurare una certa stabilità della sua funzione. Ciò è possibile grazie

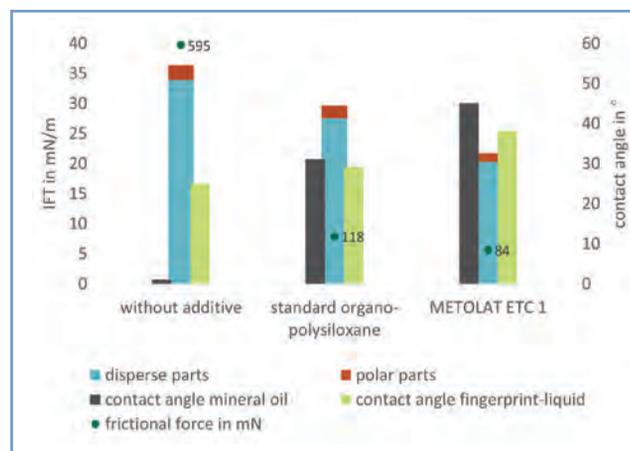


Fig. 5 Surface energy and contact angle measurement with test liquids on a two-component polyurethane topcoat (Q-panel, 1% additive). In addition, the sliding friction force is specified on the unpolluted application

Energia superficiale e misura dell’angolo di contatto con i liquidi test su una finitura PU bicomponente (Q-panel, 1% di additivo). Inoltre, la forza di attrito per scorrimento è specificata in una applicazione non contaminata

energy to 60%. The lower the surface energy of the coating, the less likely is its pollution. Even with mineral oil or a special „fingerprint-liquid“, the measured contact angles and thus the repellency are the highest^[6]. Repeated measurements of the surface energy after cleaning cycles in the form of wet abrasion linear tests using water, isopropanol and acetone showed identical results, so no washing-off of the additive takes place. Yet even more demonstrative is a direct soiling with permanent markers and spray paints. Figure 6 shows either no wetting of the marker ink or a poor adhesion. Further, even minimal mechanical stress, as shown in the carried out tape-release-test, is enough for a complete spray paint removal. Optical impairments of clear coat films such as turbidity are avoided by the integration of the polysiloxane into the polyacrylate superstructure. Simultaneously, the coating interface is getting equipped with a highly compatible, permanent lubricating film; thus, the low dynamic frictional force shown in Figure 6 isn't surprising. In summary, the presented additives can take on multifunctional assignments and substantially simplify formulations by equipping the systems with a variety of additional properties.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to express our thanks to our colleagues in the PCA Technology Team and, in particular, for the support from Ms Carlotta Euler, Dr Ernest Galgoci and Dr Hans-Erich Dunker.

Literature
 [1] Brock, T.; Groteklaes, M.; Mischke, P.: Lehrbuch der Lacktechnologie, Vicentz Verlag Hannover, 1998.
 [2] Bielemann, J.: Lackadditive, Wiley-VCH Weinheim, 1998.
 [3] Müller, B.; Poth, U.: Lackformulierung und Lackrezeptur, Vincentz Verlag Hannover, 2005.
 [4] Marciniac, B.(ed.), Hydrosilylation, Advances in Silicon Science, Springer Science +Business Media B.V. 2009.
 [5] Tadros, T. F.: Applied Surfactants, Wiley VCH Weinheim, 2005, S. 13.
 [6] Wu, L. Y., Ngian, S., Chen, Z., Xuan, D. (2011). Applied Surface Science, 257 (7), 2965-2969.

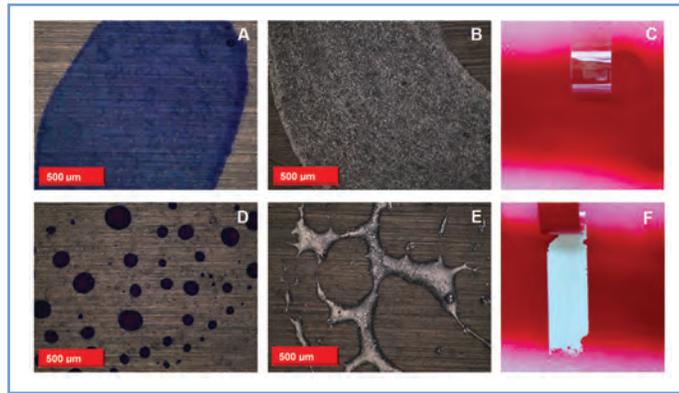


Fig. 6 Marker test and spray paint release without additive (top) and with 1% Easy-to-Clean additive (bottom). Left and center: 2-component automotive topcoat on Q-panel with permanent marker (left) and silver paint marker (middle), magnified three times. Right: White pigmented 2-component Polyurethane industrial paint, recoated with an acrylic resin deco spray paint, followed by a tape release test

Test dell'evidenziatore e distacco della pittura applicata a spruzzo senza additivo (in alto) e con l'1% di additivo facile da ripulire (in basso). A sinistra al centro: finitura per automobili bicomponente su Q-panel con evidenziatore permanente (a sinistra) ed evidenziatore di pittura color argento (al centro), ingranditi tre volte. A destra: pittura d'uso industriale PU bicomponente pigmentata di bianco, riverniciata con pittura deco spray a base di resina acrilica, a cui fa seguito il test del distacco del nastro

ai polisilossani a catena di lunghezza media, che vengono incorporati in una sovrastruttura reattiva (Fig. 4). Grazie all'interazione del legante e di questa struttura specifica, si ottiene l'incompatibilità e una superiore tendenza alla migrazione verso la superficie del rivestimento, prima che abbia luogo la reticolazione permanente nel film del legante. Con l'allineamento orientato verso la superficie della parte polisilossano, l'additivo conferisce alla superficie proprietà idrofobe e oleofobe. Con la misura dell'angolo di contatto con diversi liquidi che rappresentano contaminazioni delle differenti polarità, è possibile determinare la qualità della modificazione superficiale realizzata. Come si osserva in Figura 5 per la finitura PU bicomponente,

il nuovo additivo a base di silossani facile da ripulire riduce l'energia superficiale fino al 60%. Quanto più bassa è l'energia superficiale del rivestimento, tanto meno probabile è la contaminazione. Anche con l'olio minerale o uno speciale "liquido a impronta digitale", gli angoli di contatto misurati con l'additivo incorporato, a base di silossani facile da ripulire, sono risultati i più elevati^[6]. Per testare la stabilità dell'additivo, sono stati simulati cicli di pulizia nella forma di abrasione su bagnato con il tester dell'abrasione lineare usando acqua, isopropanolo ed acetone. Misure ripetute dell'energia superficiale dopo i cicli di pulizia hanno fornito risultati identici. Ciò dimostra che non ha luogo lisciviazione o dilavamento dell'additivo. Ancora più evidente è la contaminazione diretta con un evidenziatore permanente e la pittura applicata a spruzzo. In Figura 6 si osserva che non ha luogo bagnabilità dell'inchiostro dell'evidenziatore né scarsa adesione. Anche la minima sollecitazione meccanica, come quella esercitata nel test del distacco del nastro è sufficiente a rimuovere completamente la pittura applicata a spruzzo dalla superficie del rivestimento. L'integrazione del polisilossano nella sovrastruttura poliaccrilata rende l'additivo facile da ripulire del tutto compatibile anche nei rivestimenti trasparenti. La qualità ottica del rivestimento non è limitata né dalla velatura né dalla variazione della tinta. Allo stesso tempo, un film bagnante permanente, ad alta compatibilità si orienta nell'interfaccia del rivestimento grazie a questa modificazione superficiale; di conseguenza, non sorprende la ridotta forza di attrito dinamico mostrata in Figura 6. Per concludere, i nuovi additivi presentati non solo semplificano la formulazione dello smalto, ma integrano nel sistema nuove proprietà aggiuntive.