

A novel biopolymer based coating additive. Performance the natural way

Nuovo additivo per rivestimenti a base di un nuovo biopolimero. La prestazione delle risorse naturali

Petra Lenz*, Dr. Marc Hans, Dr. Hendrik Luttkhedde - BYK Chemie GmbH



P. Lenz

A novel micronized additive based on a renewable raw material provides excellent matting properties. Further beneficial effects, such as a pleasant surface touch and good mechanical properties are observed. The best results were achieved in UV systems, but the additive is suitable for solvent-free, solvent-borne and water-borne coatings.

The increased public awareness concerning sustainability and the preservation of nature leads to a high demand in eco-friendly products and even to new regulatory rules. Thus, the need for innovative and so called “green” solutions is greater than ever before and challenges all the components of a coating formulation, even if used in small quantities only. Biotechnology opened the door to an entirely new matting additive with a so far unprecedented combination of properties compared to conventional matting agents, such as waxes and silica’s. The new additive is based on a biopolymer, which is obtained by bacterial fermentation from sugars. The biopolymer based product originates from renewable resources, is fully biodegradable and GMO free (Figure 1).

MATting OF COATINGS

Silica matting agents are very common and efficient in most coating systems. The amount of silica needed in solvent-free systems, especially for deep mat coatings, is significantly higher than in other coatings. Standard silica matting agents often cause a strong increase in viscosity and add additional thixotropy. Thus higher amounts of reactive diluents are needed or specially designed wetting and dispersing agents have to be used in order to reduce the viscosity, to give a newtonian flow behaviour and to provide anti settlement properties. There are also many organic modified silica matting agents available which do not influence the viscosity significantly, but these are less efficient in gloss reduction

Un nuovo additivo micronizzato a base di materie prime rinnovabili fornisce eccellenti proprietà opacizzanti. Sono stati riscontrati altri effetti vantaggiosi, quali la levigatezza al tatto e le buone proprietà meccaniche. I risultati migliori sono stati ottenuti nei sistemi UV, ma l’additivo è adatto anche a rivestimenti esenti da solventi, a base solvente e a base acquosa. La crescente sensibilità al tema della sostenibilità e della conservazione dell’ambiente ha determinato un’alta domanda di prodotti ecocompatibili ma anche l’emanazione di nuove normative. Quindi, la necessità di trovare nuove soluzioni, cosiddette “verdi” è sempre più impellente e tale da rimettere in discussione tutti i componenti di una formulazione di rivestimento, anche se utilizzati in quantità molto ridotte. La biotecnologia ha prodotto un additivo opacizzante del tutto nuovo, dotato di una serie di proprietà combinate rispetto a quelle degli opacizzanti convenzionali come le cere e i prodotti a base di silice. Il nuovo additivo è costituito

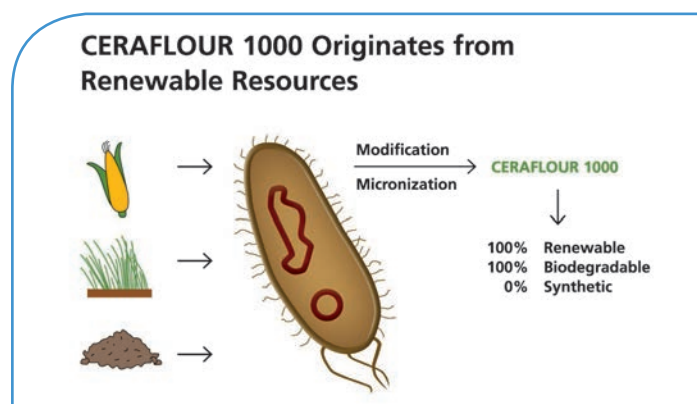


Fig. 1 New matting additive by biotechnology
Nuovo additivo opacizzante sviluppato con la biotecnologia

and often exhibit foam stabilization and less transparency. In general, wax additives do not influence viscosity as much as silica, but they are not efficient enough to achieve low gloss surfaces. With some amide waxes negative side effects like foam stabilization and haziness are observed as well. The benefit of using wax additives like modified HDPE are improved film properties, like e.g. mechanical resistance. Often wax additives are used in combination with silica because of improved film properties like scratch- and abrasion resistance. Furthermore, polymer matting agents are likely to be used, because of easy incorporation and little influence on viscosity. Nevertheless, they often don't achieve the desired performance. In the following results obtained with the bio-based matting agent are presented.

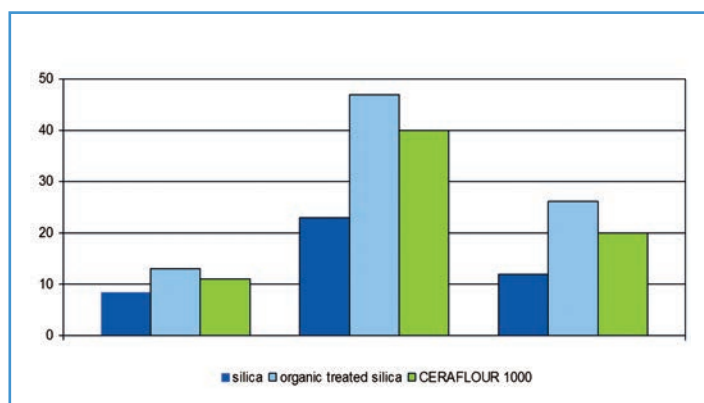


Fig. 2 Gloss reduction of 3 selected additives in 3 common 100% UV-systems (additive dosage 7,5%, 20 m dry film thickness)
Riduzione della brillantezza di 3 additivi selezionati per 3 comuni sistemi 100% a UV (quantità di additivo aggiunto 7,5%, spessore del film 20 mm)

MATting EFFICIENCY

The matting performance of the new bio based product was tested in three different solvent-free UV systems: a polyester acrylate, a polyurethane acrylate and an epoxy acrylate containing a photo initiator and DPGDA as reactive diluent. Untreated and treated silica were tested for comparison. The matting agents were incorporated in the formulations with a dissolver and after 24 hours the formulations were applied with a bar applicator on contrast cards and cured with a mercury vapour lamp (120W/cm, belt speed: 5m/min). The gloss of the cured films was measured with a micro-Tri-gloss form BYK-Gardner at an angle of 60°.

The matting efficiency of the novel micronized biopolymer, which was commercially launched as Ceraflour 1000, shows excellent matting with no detrimental influence on viscosity. E.g. an amount of 7,5% biopolymer in comparison to 7,5%

da biopolimeri ed è ottenuto dalla fermentazione dei batteri dello zucchero. Il prodotto a base di biopolimeri ha origine da risorse rinnovabili, è completamente biodegradabile ed esente da GMO (Figura 1).

OPACIZZAZIONE DEI RIVESTIMENTI

Gli agenti opacizzanti silicici sono molto comuni ed efficaci nella maggior parte dei sistemi di rivestimento. La quantità di silice richiesta nei sistemi esenti da solvente, specialmente i rivestimenti ad alta opacizzazione è molto più elevata rispetto ad altri prodotti di rivestimento. Gli opacizzanti silicici standard spesso causano un notevole aumento della viscosità e superiori proprietà tissotropiche. Di conseguenza, sono richieste quantità elevate di diluenti reattivi oppure agenti disperdenti e bagnanti per ridurre la viscosità per determinare una risposta di flusso newtoniana e proprietà anti sedimentazione. Esistono inoltre molti agenti opacizzanti a modificazione silicica che non influiscono in modo significativo sulla viscosità, ma essi presentano una riduzione della brillantezza meno efficace e spesso determinano stabilizzazione della schiuma e una minore trasparenza.

In generale, gli additivi a base di cera non influiscono sulla viscosità tanto quanto la silice, ma non sono sufficientemente efficaci da dare superfici meno brillanti. Con alcune cere amidiche si osservano effetti collaterali quali la stabilizzazione della schiuma e la velatura. I vantaggi offerti dagli additivi a base di cera come gli HDPE sono rappresentati dalle superiori proprietà del film, quali, ad esempio, la resistenza meccanica. Spesso questi additivi sono utilizzati in combinazione con la silice proprio in vista delle migliori proprietà del film come la resistenza alla scalfittura e all'abrasione da essi offerte. Inoltre, gli agenti opacizzanti silicici sono favorevolmente selezionati per la loro facile incorporazione e il loro ridotto influsso sulla viscosità. Nonostante tutto questo, essi di frequente non offrono la prestazione desiderata. Nel prossimo paragrafo sono presentati i risultati ottenuti dagli agenti opacizzanti di origine naturale.

EFFICACIA OPACIZZANTE

La prestazione opacizzante dei nuovi prodotti di origine naturale è stata esaminata in tre differenti sistemi a UV esenti da solventi: una acrilata poliesteri, una acrilata poliuretana e una acrilata epossidica, contenenti un fotoiniziatore e DPGDA come diluente reattivo. Le silici trattate e non trattate sono state esaminate comparativamente. Gli agenti opacizzanti sono stati poi incorporati nelle formulazioni con un solvente e, dopo 24 ore, queste sono state applicate con un applicatore ad asta su schede di contrasto per poi essere reticolate con una lampada al vapore di mercurio (120W/

non-treated silica occurred an increase of viscosity from 500 to 550 mPa.s in contrary to 500 to 3000 mPa.s in a polyester acrylate system. In comparison to treated silica the matting efficiency of the biopolymer is higher or equal in common UV-systems (Figure 2). In polyester acrylate and urethane acrylate systems the gloss could be reduced to 10-20% at an angle of 60° with 7,5% of added biopolymer based additive. This is comparable to non treated silica and better than treated silica. The incorporation of the biopolymer based additive is easy; no high shear force is needed. During incorporation dust- and foam stabilization were not observed.

In UV systems a uniform gloss is commonly a big challenge. Small variances in film thickness can already generate gloss differences. In contrast to other matting agents, as for example treated and non-treated silica, wax and organic polymer,

cm, velocità della cinghia 5 m/min). La brillantezza dei film reticolati è stata misurata con il dispositivo micro-Tri-gloss BYK-Gardner ad una angolazione di 60°.

L'efficacia opacizzante del nuovo biopolimero micronizzato, lanciato sul mercato con la denominazione di Ceraflour 1000, risulta eccellente senza effetti negativi sulla viscosità; ad esempio, una quantità di biopolimero al 7,5% nel confronto con il 7,5% di silice non trattata ha determinato un aumento della viscosità variabile da 500 a 550 mPas contro i valori variabili da 500 a 3000 mPas di un sistema acrilato poliestere. Rispetto alla silice trattata l'efficacia opacizzante del biopolimero è superiore o uguale nei sistemi a UV comuni (Figura 2). Nei sistemi acrilati poliestere e acrilati uretanici è stato possibile ridurre la brillantezza fino al 10-20% con una angolazione di 60° e il 7,5% di additivo aggiunto, a base di biopolimero. Questo è comparabile alla silice non trattata e migliore della silice trattata.

L'incorporazione dell'additivo a base di biopolimeri è facile e non richiede nessuna forza di taglio particolarmente elevata. Durante l'incorporazione non è stata osservata la stabilizzazione di polvere e schiuma. Nei sistemi a UV la brillantezza uniforme è solitamente una grande sfida e piccole variazioni dello spessore del film possono già dar luogo a differenze nel grado di brillantezza. Diversamente da altri agenti opacizzanti, come per esempio la silice trattata e non, la cera e il polimero organico, si è osservato che con il nuovo additivo, il grado di brillantezza è per lo più indipendente dallo spessore del film.

L'additivo è stato esaminato anche in altri sistemi rispetto ai sistemi 100% a UV. Nei sistemi a base acquosa mono-bicomponenti a UV, si osserva una buona efficacia opacizzante. Nella maggior parte dei casi si ottengono risultati simili con gli agenti opacizzanti convenzionali. Nei sistemi a base solvente le proprietà di opacizzazione sono migliori rispetto a quelle degli additivi a base di cera e in alcuni casi uguali a quelle della silice. Sono inoltre possibili le combinazioni del biopolimero con la silice, degli agenti opacizzanti polimerici e degli additivi cera.

TRASPARENZA

Nei sistemi 100% UV e nei rivestimenti a base solvente e acquosa è stata osservata anche una elevata trasparenza. L'orientamento delle particelle era molto omogeneo in tutti i sistemi. La quadrettatura dei film, realizzata con l'applicazione su carte di contrasto e il sopradescritto sistema bi-

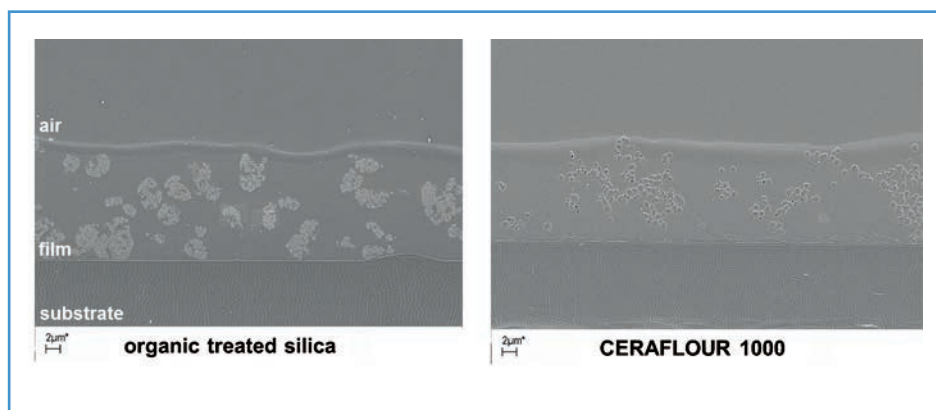


Fig. 3 Cross-section SEM images of coatings containing organic treated silica and Ceraflour 1000
Immagini SEM della sezione quadrettata dei rivestimenti contenenti silice organica trattata e Ceraflour 1000

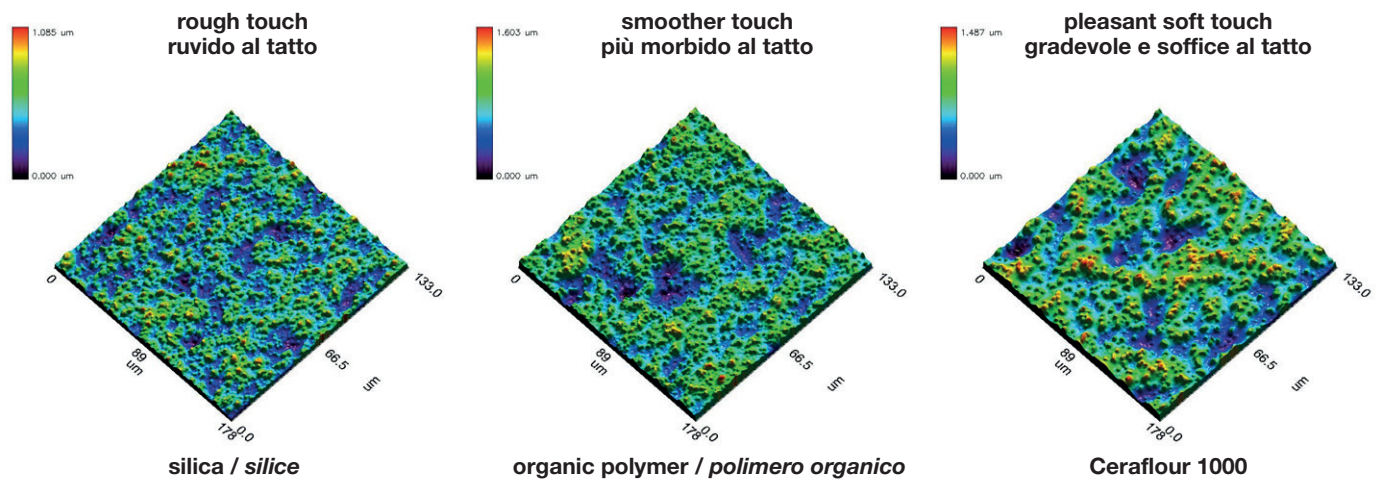
it was observed that with the novel additive, the gloss level is fairly independent from film thickness.

The additive has also been tested in other systems than 100% UV. In waterborne 1K, 2K and UV systems good matting efficiencies are observed. In most cases similar results as with conventional matting agents are obtained. In solvent-borne systems the matting properties are better than with wax additives and in some cases like silica. Combinations of the biopolymer with silica, polymer matting agents and wax additives are possible.

TRANSPARENCY

High transparency was also observed in 100% UV systems and in water- and solvent-based coatings. The orientation of the particles was very homogeneous in all systems.

Fig. 4 3D microscope images of selected surfaces / *Immagini al microscopio delle superfici selezionate*



The cross section of films, prepared with a draw down on contrast cards with the above described 2K solvent based polyurethane system, was investigated by scanning electron microscopy. The images show a uniform distribution of the

componente poliuretano a base solvente è stata studiata eseguendo la microscopia a scansione elettronica. Le immagini mostrano una distribuzione uniforme delle particelle in tutta la sezione quadrettata del rivestimento finale (Figura 4).

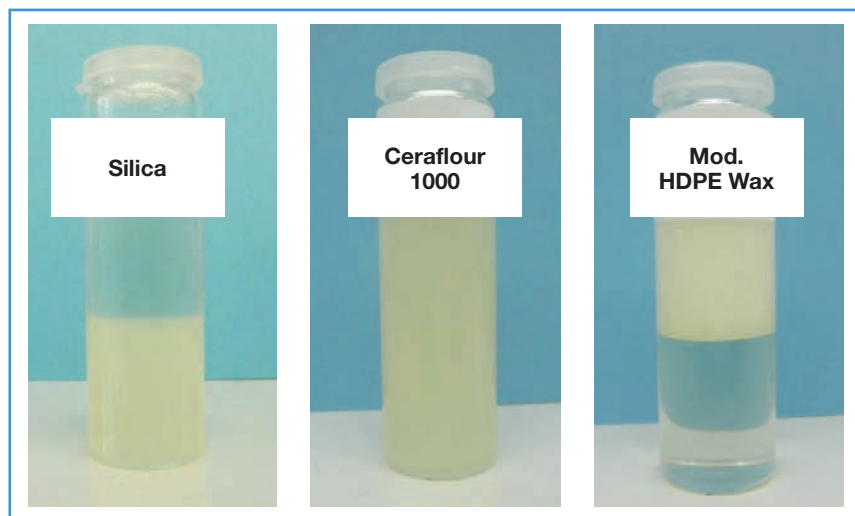


Fig. 5 Storage stabilities of three additives in a 100% UV system after 4 weeks
Stabilità allo stoccaggio di tre additivi in un sistema 100%UV dopo 4 settimane

particles throughout the cross-section of the final coating (Figure 3).

HAPTIC PROPERTIES AND PLEASANT SOFT TOUCH

The haptic properties of an object describe the sense of feeling and are a popular field in research. Good haptic is in our definition a smooth surface with a soft touch effect. In order to test the haptic properties several samples based on polyester acrylate binder containing a photo initiator and DPGDA as reactive diluent were prepared.

Silica, organic treated silica, amide wax, modified HDPE wax and the new bio based additive were used as matting agents. The coating was applied with a bar applicator to give a dry film with a thickness of 20 μm . There is, however, no equipment for testing haptic properties of coated samples. A number of individuals was asked to evaluate the samples by feeling them. The bio based additive containing coating was consistently judged as the smoothest and most pleasant, thus the biopolymer based additive improves the haptic of coatings. It is noteworthy to say, that the improved haptic doesn't generate slip increase. The CoF (Coefficient of Friction) of the coating with and without the biopolymer is similar. Coating surfaces were examined in more detail using a confocal 3D microscope (MicroSpy Topo DT from FRT GmbH). Representative images reveal differences in surface roughness and structure (Figure 4). The coating containing silica, which has the roughest touch, has a regular distribution of fine elevations at the surface. On the other hand, the coating containing the biopolymer based additive, which has the

PROPRIETÀ TATTILI E PIACEVOLE SENSAZIONE AL TATTO

Le proprietà tattili di un oggetto descrivono la sensazione al tatto e rappresentano un campo di ricerca molto attivo. Una buona proprietà tattile è secondo la nostra definizione, una superficie levigata con un buon effetto al tatto. Per analizzare le proprietà tattili, sono stati predisposti diversi campioni a base del legante poliestere acrilato contenente un fotoiniziatore e DPGDA come diluente reattivo. La silice, la silice trattata con materiale organico, la cera amidica, la cera modificata HDPE e il nuovo additivo a base naturale sono stati usati come agenti opacizzanti. Il rivestimento è stato applicato con un applicatore ad asta per ottenere un film essiccato con uno spessore di 20 μm . Tuttavia, non sono disponibili le attrezzature per l'analisi delle proprietà tattili dei campioni rivestiti. A un certo numero di individui è stato chiesto di valutare i campioni provandone

la sensazione al tatto. Il rivestimento contenente l'additivo di origine naturale è stato valutato in generale come il più levigato e piacevole, quindi l'additivo a base di biopolimeri migliora le proprietà tattili dei rivestimenti. È importante notare che le migliori proprietà tattili non danno luogo a superiori proprietà di slittamento. Il CoF (coefficiente di attrito) del rivestimento contenente o no il biopolimero è risultato simile.

I rivestimenti superficiali sono stati esaminati in dettaglio con l'ausilio di un microscopio confocale 3D (MicroSpy Topo DT di FRT GmbH). Le immagini rivelano differenze nella rugosità superficiale e nella struttura (Figura 4). Il rivestimento contenente silice, che ha una superficie molto ruvida al tatto, presenta una distribuzione regolare dei rilievi sulla superficie. D'altronde, il rivestimento contenente l'additivo a base di biopolimero, che presenta una pronunciata levigatezza al tatto è caratterizzato da una distribuzione regolare di rilievi molto grossolani.

FACILE INCORPORAZIONE E STABILITÀ ALLO STOCCAGGIO

Come già accennato sopra per il sistema acrilato poliestere, l'additivo a base di biopolimeri è in generale facilmente incorporabile in tutte le tipologie di formulazioni di rivestimento e non produce polvere o stabilizzazione della schiuma. Inoltre, la buona stabilità allo stoccaggio è stata osservata in tutti i tipi di sistema. A tal riguardo, l'additivo di origine naturale è stato aggiunto nella formulazione del rivestimento e stoccato per 4 settimane ad alte temperature. I materiali applicati prima e dopo lo stoccaggio hanno fornito i medesimi valori ridotti di brillantezza, e non sono stati osservati né grumi

most pleasant touch, is characterized by regular distribution of coarse elevations.

EASY INCORPORATION AND STORAGE STABILITY

As already indicated above for the polyester acrylate system, the biopolymer based additive is in general easy to incorporate into all types of coating formulations without the formation of dust or the stabilization of foam. Additionally, good storage stability was observed in all kind of systems. In this respect, the bio based additive was added to a coating formulation and stored for 4 weeks at elevated temperatures. Applied coatings before and after storage presented the same low gloss values, nor seeds neither hard settlement could be observed. In 100% UV systems the biopolymer based additive homogeneous in-can distribution, also after storage. In comparison, silica tends to settle and wax to cream as shown for a 100% urethane acrylate system (Figure 5).

CONCLUSIONS

An innovative biopolymer based additive with an excellent combination of properties was developed. The product is 100% based on renewable resources and is completely biodegradable under normal conditions, like e.g. in landfills, with zero toxic waste as it is ultimately converted into carbon dioxide and water. The key benefits are excellent matting efficiency, especially in UV systems, combined with high transparency and a warm smooth haptic without influence on slip. It can be used in solvent free, solvent- and water-borne systems without detrimental influence on viscosity. Easy incorporation without dust formation and foam stabilization is combined with good storage stability of the coating systems.

RESULTS AT A GLANCE

- An innovative biopolymer based coating additive is introduced.
- The polymer is truly based on renewable resources and is fully biodegradable.
- Normal addition levels afford excellent matting combined with a pleasant soft touch.
- The matting efficiency, especially in UV coatings, is independent on film thickness.
- The coatings show outstanding transparency.
- The biopolymer shows excellent storage stability in coating systems.

né sedimentazioni dure. Nei sistemi 100% UV, l'additivo a base di biopolimeri presenta una distribuzione omogenea in barattolo, anche a seguito dello stoccaggio. Nell'analisi comparata la silice tende a sedimentarsi e ad assumere la consistenza della cera o cremosa, come mostrato dal sistema 100% acrilato-uretanico (Figura 5).

CONCLUSIONI

E' stato sviluppato un additivo innovativo a base di un biopolimero, dotato di un'eccellente combinazione di proprietà. Il prodotto è a base di risorse 100% rinnovabili ed è completamente biodegradabile in condizioni normali, ad esempio nelle discariche, in assenza di scarti tossici perché esso viene totalmente trasformato in biossido di carbonio e acqua. I vantaggi chiave sono l'eccellente efficacia opacizzante, in particolare nei sistemi a UV, insieme ad un'alta trasparenza e un effetto morbido al tatto senza incremento della scivolosità. Può essere utilizzato in sistemi esenti da solvente e a base solvente o acquosa senza influire negativamente sulla viscosità. La facile incorporazione senza formazione di polvere e di stabilizzazione della schiuma si unisce alla soddisfacente stabilità allo stoccaggio dei sistemi di rivestimento.

RISULTATI A PRIMA VISTA

- Presentazione di un additivo per rivestimento a base di un copolimero innovativo.
- Il polimero è effettivamente costituito da risorse rinnovabili ed è completamente biodegradabile.
- Le usuali quantità in aggiunta consentono una opacizzazione eccellente insieme ad un effetto morbido al tatto.
- L'efficacia opacizzante, in particolare nei rivestimenti a UV è indipendente dallo spessore del film.
- I rivestimenti presentano una trasparenza sorprendente.
- Il biopolimero presenta un'eccellente stabilità allo stoccaggio nei rivestimenti.



Petra Lenz, Technical Support Manager Paint Additives. In the course of her career, Petra Lenz has gained a wealth of experience at a leading chemical company in the development and marketing of binders for a wide variety of coating applications. In 2002 she began working at BYK in the paint additives department and for several years headed the technical service laboratory for wood and furniture coatings. Since October 2012 she has been employed in the sales department as Technical Support Manager Paint Additives.

Petra Lenz, Responsabile del Supporto tecnico degli additivi per vernici. Nel corso della sua carriera, Petra Lenz ha maturato una grande esperienza in una società chimica leader nello sviluppo e nella commercializzazione di leganti per una vasta gamma di applicazioni nei prodotti vernicianti. Nel 2002 ha iniziato a lavorare presso BYK nel reparto additivi per vernici e per molti anni ha diretto il laboratorio di assistenza tecnica per vernici per legno e mobili. Dal mese di ottobre 2012 è impiegata nel reparto vendite in qualità di responsabile dell'Assistenza tecnica per gli additivi per prodotti vernicianti.