

Novel sugar-based neutralizing agent for ecolabel certified paints

Nuovo additivo neutralizzante a base di zucchero idoneo per pitture ecosostenibili

Silvia Ziebold, Jörg Rüger, CLARIANT INTERNATIONAL



There are various neutralizing agents available to the paint industry. The most common neutralizing agents on the market are standard products such as caustic soda (NaOH) and ammonia or the multifunctional additive 2-Amino-2-methylpropan-1-ol (AMP). Clariant recently introduced a novel, sugar-based specialty amine developed specifically for use as a multifunctional performance additive in eco-friendly, water-based paints. In order to create a comprehensive assessment of these neutralizing agents, this article considers environmental, health and safety aspects with the comparison of performance characteristics.

HOW SUSTAINABLE ARE NEUTRALIZING AGENTS?

Environmental, health and safety attributes are increasing factors in the selection of suitable ingredients. To fully assess a product's sustainability profile, a variety of aspects need to be taken into consideration. Some of them are listed in table 1. Due to their hazardous substance labeling and the VOC/SVOC content, many common neutralizing agents have limitations when used in a modern and environmentally-conscious formulation. Moreover, regulatory factors are important to take into account to ensure freedom



Vi sono diversi agenti neutralizzanti disponibili per il settore delle vernici. Quelli di più comune impiego sul mercato sono tipicamente la soda caustica (NaOH), l'ammoniaca oppure l'additivo multifunzionale 2-ammino-2-metilpropan-1-olo (AMP). Clariant ha presentato recentemente un nuovo additivo amminico, basato su uno zucchero, sviluppato appositamente per migliorare la performance su vernici a base acquosa e a basso impatto ambientale. Allo scopo di realizzare una valutazione completa di questi agenti neutralizzanti questo articolo prende in considerazione gli aspetti relativi ad ambiente, salute e sicurezza, confrontando le caratteristiche prestazionali.

Tab. 1 Evaluation of neutralizing agents based on environmental, health and safety aspects

Neutralizing agent	Renewable raw materials	VOC-free*	SVOC-free*	Suitable for eco-labeling	Labeling (GHS)	Water hazard class
Glucamine	✓	✓	✓	✓	none	1 ✓
AMP	✗	✗	✓	✓	! (GHS07)	1 ✓
NaOH	✗	✓	✓	✓	! (GHS05)	1 ✓
Ammonia	✗	✓	✓	✓	! (GHS02), ! (GHS03), ! (GHS05)	2 ✗

*VOC/SVOC-content below the determination limit (ISO 11890-2, ISO 16000-9)

✓ Usable/favorable
 ✓ Usable with limitations
 ✗ Not usable/unfavorable

Tab. 1 Valutazione degli agenti neutralizzanti relativamente ad aspetti di ambiente, salute e sicurezza

GLI AGENTI NEUTRALIZZANTI POSSONO ESSERE CONSIDERATI SOSTENIBILI?

Gli attributi relativi ad ambiente, salute e sicurezza sono fattori sempre più importanti nella selezione degli ingredienti idonei. Sono stati presi in considerazione differenti aspetti per valutare in modo esaustivo il profilo di sostenibilità del prodotto. Alcuni di essi sono riportati nella Tabella 1. Gli agenti neutralizzanti comunemente impiegati nelle formulazioni, a causa dell'etichettatura come sostanza pericolosa e del contenuto di VOC / SVOC, hanno



of operation and long-term use of a raw material.

Matters such as labeling or VOCs play an important role, especially in light of eco-labels. It is no easy task for a paint formulator to develop a high-quality paint that fulfills stringent ecolabel criteria. The VOC/SVOC-limits of the German Blue Angel for example represent a real challenge. Even by using low VOC/SVOC ingredients, the formulation might already exceed the limit of 1 g/L for indoor paints or 2 wt.% for lacquers.

In the evaluation of the neutralizing agents' suitability for ecolabels, glucamine as a multifunctional neutralizing agent stands out as it is the only one that can be used in unlimited amount in paints which are certified with the German Blue Angel, Scandinavian Nordic Swan, French Décret, EU Ecoflower, US GreenSeal and the Chinese Ten Ring . Although the renewable content is not yet a criteria for ecolabels, another advantage of glucamine is that it consists of up to 75% glucose and is therefore very much in line with the trend of renewable raw materials.

The multifunctional AMP on the other hand is only allowed to be used at <1% in lacquers and <0.07% in interior paints



limiti di impiego severi se utilizzati in formulazioni moderne e rispettose dell'ambiente. È inoltre importante tenere in considerazione i fattori normativi al fine di garantire libertà di azione e uso a lungo termine di una materia prima. Le questioni riguardanti l'etichettatura e/o i VOC giocano un ruolo importante sulla possibilità di ottenere una formulazione finita con certificazione, per esempio, Ecolabel. Lo sviluppo di vernici di alta qualità che soddisfino i sempre più stringenti criteri di ecosostenibilità non rappresenta una sfida facile per i formulatori di pitture. I limiti di VOC/SVOC della normativa tedesca Blue Angel rappresentano, per esempio, una vera sfida. Anche impiegando ingredienti a basso contenuto di VOC/SVOC, la composizione potrebbe già superare il limite di 1 g/l per le pitture per interni o 2% in peso per le lacche.

La glucamina Genamin Gluco 50, nella valutazione dell'idoneità nell'impiego di prodotti con certificazione ecologica, offre il vantaggio di essere l'unica sostanza che può essere impiegata in quantità illimitata nelle pitture aventi la certificazione Blue Angel, Scandinavian Nordic Swan, French Décret, EU Ecoflower, US GreenSeal e Ten Ring (Cina). Sebbene il contenuto rinnovabile non sia ancora incluso nei

Fig. 1 Storage stability – syneresis, sedimentation, pH and viscosity

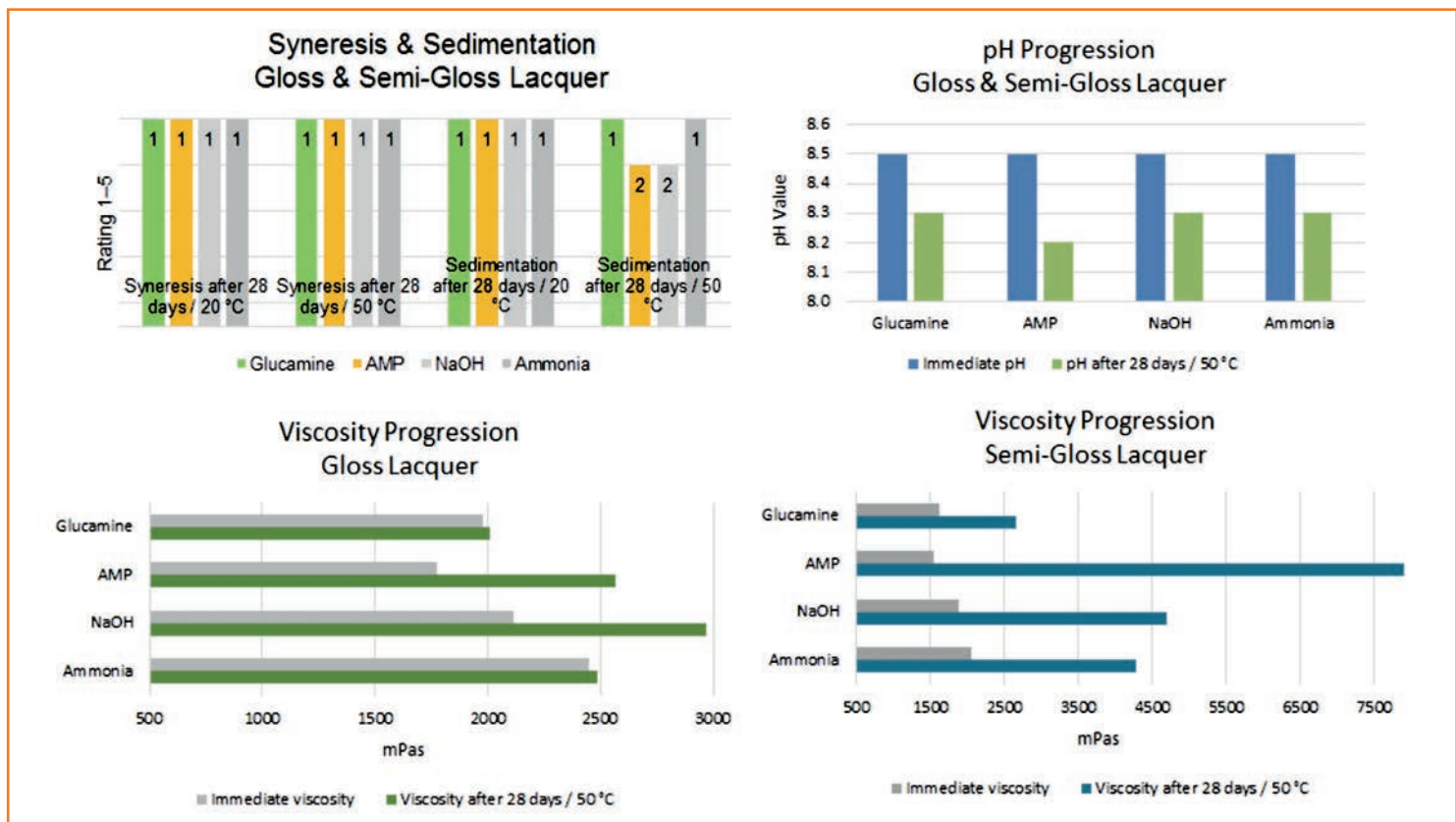


Fig. 1 Stabilità allo stoccaggio – sineresi, sedimentazione, pH e viscosità



labeled with the Blue Angel. The standard neutralizing agents present a varied picture. Ammonia cannot be used at all in indoor paints with the Blue Angel seal or is limited to <1% for lacquers. Caustic soda on the other hand can be used in unlimited concentrations for the EU Ecoflower, but is also limited for the Blue Angel lacquers to <1% and for the Nordic Swan to <2% due to the labeling.

NEUTRALIZING AGENTS PUT TO THE TEST

In addition to the environmental, health and safety aspects, the performance of the products was also evaluated. Hereby, the neutralizing agents were formulated into standard acrylic gloss and semi-gloss lacquers, both low PVC paints, as well as in high PVC indoor and outdoor paints, and in pigment preparations. The following graphs depict mainly the results

Fig. 2 Storage stability – frost resistance

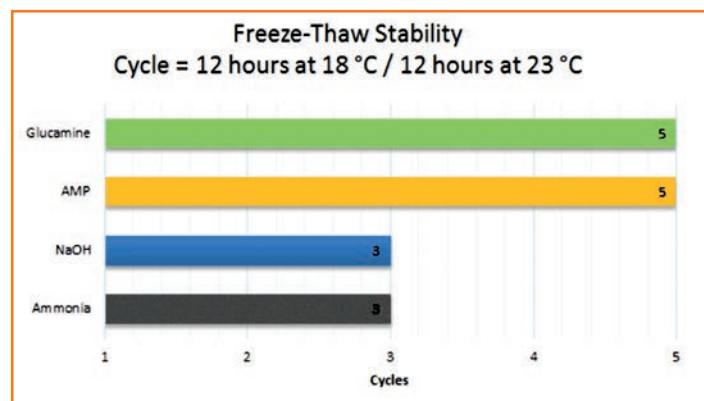


Fig. 2 Stabilità allo stoccaggio – resistenza al gelo

for the low PVC acrylic lacquers, as it is here that the influence of the various neutralizing agents is most pronounced. The influence of the neutralizing agents was studied on both the liquid paint and on the dried paint film that was applied.

STORAGE STABILITY

Figure 1 shows that it is possible to formulate stable paints with all neutralizing agents.

When stored for 28 days at 50°C, which corresponds to 2 years' shelf life at room temperature in the Central European climate, none of the lacquers showed the appearance of syneresis or more pronounced sedimentation. Likewise, the pH level remained stable. With regard to rheology, there are clear differences, especially in the semi-gloss system. Immediately after manufacturing the lacquers, the viscosity remained nearly the same between the different neutralization agents. However, after 28 days warm storage, the viscosity of the Genamin Gluco 50-containing lacquers increased only



criteri per avere certificazioni di eco sostenibilità, un altro vantaggio del Genamin Gluco 50 è di essere composto per il 75% da glucosio. Ciò è completamente in sintonia con la tendenza a usare materie prime rinnovabili. Un confronto diretto con l'AMP mostra che è permesso solo in quantità <1% nelle lacche e <0,07% nelle vernici per interni certificate Blue Angel. Gli agenti neutralizzanti standard presentano un'immagine diversificata. L'ammoniaca non può essere usata in alcun caso nelle vernici per interni con marchio Blue Angel e il suo contenuto deve essere limitato a <1% per le lacche. La soda caustica può essere utilizzata senza limiti di concentrazione per la certificazione EU Ecoflower, deve però essere <1% per il Blue Angel e <2% per il Nordic Swan.

PROVE COMPARATIVE DEGLI AGENTI NEUTRALIZZANTI

Oltre agli aspetti concernenti l'ambiente, salute e sicurezza, sono state valutate anche le prestazioni dei prodotti. A questo scopo gli agenti neutralizzanti sono stati formulati in lacche acriliche lucide e semi-lucide, in vernici a basso contenuto di PVC, in vernici ad alto contenuto di PVC sia per interni sia per esterni e nelle preparazioni di pigmenti. I grafici seguenti illustrano principalmente i risultati per le lacche acriliche a basso contenuto di PVC, poiché in esse è più chiara l'influenza dei vari agenti neutralizzanti. L'effetto degli agenti neutralizzanti è stato valutato sia sulla vernice liquida sia sullo strato asciutto.

STABILITÀ ALLO STOCCAGGIO

La Figura 1 mostra che è possibile realizzare vernici stabili con tutti gli agenti neutralizzanti. Dopo uno stoccaggio di 28 giorni a 50 °C (corrispondente a circa 2 anni di stoccaggio a temperatura ambiente), nessuna delle lacche ha mostrato un effetto di sineresi o di sedimentazioni marcate. Allo stesso modo è rimasto stabile il livello del pH. Ci sono chiare differenze per quanto riguarda la reologia, specialmente nel sistema semi-lucido. La viscosità delle lacche, indipendentemente dall'agente neutralizzante impiegato, non mostra differenze degne di nota a preparazione fresca. Dopo lo stoccaggio di 28 giorni al caldo, la viscosità delle lacche contenenti il Genamin Gluco 50 è aumentata in modo marginale in confronto con le altre. Oltre allo stoccaggio a temperatura ambiente e al caldo, il gelo è un altro fattore che può avere un impatto sulle vernici e, nel peggiore dei casi, renderle inutilizzabili. Per valutare la stabilità al gelo-disgelo, inizialmente le vernici sono state congelate per 12 ore a -18°C e poi sgelate a temperatura ambiente per 12 ore. Successivamente è stato valutato se le vernici erano ancora perfette dal punto di vista tecnico.

La Figura 2 mostra come le vernici preparate sia con il Genamin Gluco 50 sia con l'AMP hanno resistito il numero massimo di 5 cicli e hanno dato come contributo proprietà



slightly compared to the other neutralization agents. In addition to storage at room temperature and in heat, frost is a further factor that can affect paints and, in

Fig. 3 Flash rust

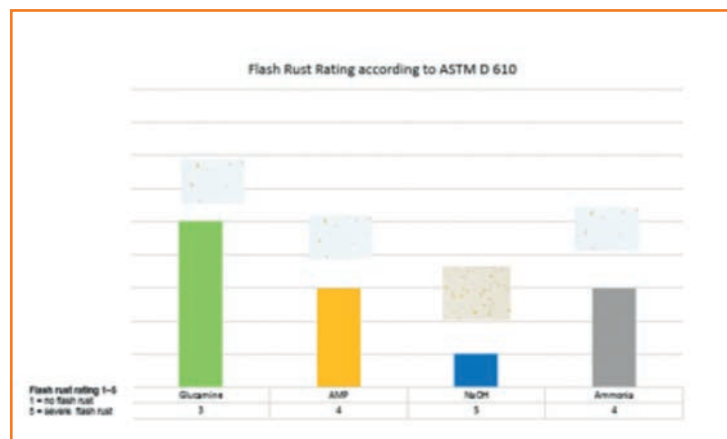


Fig. 3 Flash rust

the worst case, make them unusable.

To assess the freeze-thaw stability, the paints were first frozen for 12 hours at -18°C and then thawed at room temperature for 12 hours. Then it was evaluated whether the paints were still technically flawless. Figure 2 shows that both glucamine and AMP have withstood the maximum number of 5 cycles and contributed additional stabilizing properties to the paints. The coatings with the standard neutralizing agents NaOH and ammonia were unstable after 3 cycles.

FLASH RUST

Regarding the drying behavior on metallic substrates, the neutralizing agents show different behavior in the rust formation and discoloration of the paint.

A 120 µm thin wet film was applied on a metal plate (Q-Panel type S-46) and then immediately stored at 23°C and 50% relative humidity for 24 hours for drying. As shown in Figures 3 and 4, the rust film appears as brown rust spots and the discoloration appears over the entire paint film.

The glucamine showed the lowest tendency to initiate rust and create discoloration in the film.



aggiuntive di stabilizzazione alle vernici. Le vernici preparate con soda caustica e ammoniaca sono risultati instabili dopo tre cicli.

Fig. 4 Rust discolorations

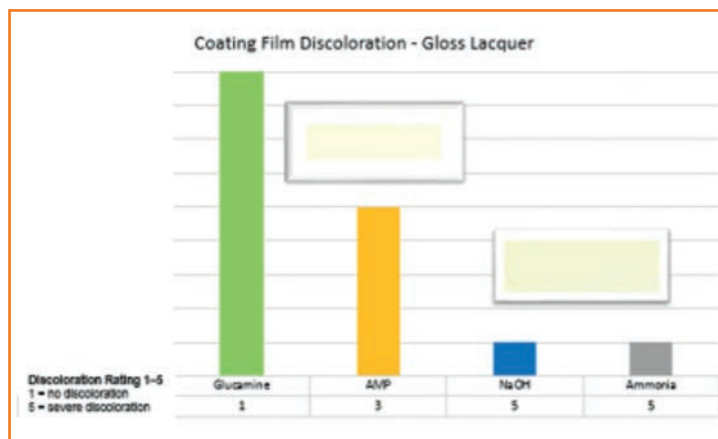


Fig. 4 Scolorimento da ruggine

FLASH RUST

Relativamente al comportamento di essiccazione su substrati metallici, gli agenti neutralizzanti mostrano un comportamento differente nella formazione della ruggine e nello scolorimento della vernice.

Uno strato umido sottile di 120 µm è stato applicato su una lamiera di metallo (pannello Q tipo S-46) e poi immediatamente immagazzinato a 23 °C e 50% di umidità relativa per 24 ore per l'essiccazione. Come mostrato nelle Figure 3 e 4, lo strato di ruggine appare come punti di ruggine marrone e lo scolorimento è visibile sull'intera superficie. La glucamina ha mostrato la minor tendenza a promuovere la formazione di ruggine e a creare uno scolorimento dello strato.

Fig. 5 Shift of Shades

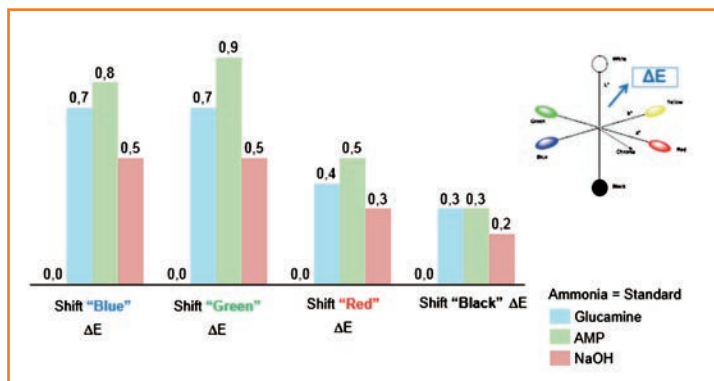


Fig. 5 Deviazione delle tonalità

SPOSTAMENTO DELLE TONALITÀ NEI SISTEMI TINTI

L'effetto dei differenti agenti neutralizzanti sulla colorazione è stato esaminato allo scopo di valutare le prestazioni nei sistemi pigmentati.

Come standard sono stati presi rivestimenti acrilici lucidi neutralizzati con ammoniaca nelle tonalità di blu, verde, rosso e nero. Questi sono stati confrontati con alternative. La



SHIFT OF SHADES IN TINTED SYSTEMS

The effect of the neutralizing agents on coloring was evaluated in order to assess performance in tinted systems. Acrylic gloss coatings neutralized with ammonia tinted in blue, green, red and black shades were set as a standard and compared to the alternatives. Figure 5 shows that the multifunctional neutralizing agents AMP and glucamine demonstrate a comparable shift of shades in the L and +b axis for all pigment pastes used and therefore allows these products to be interchangeable in mixing systems. (Note: a shift of shade of 0.1–0.2 is not evaluated as a significant deviation since it is still in the measurement tolerance).

PIGMENT COMPATIBILITY

For this test, a standard low VOC emulsion paint with various neutralizing agents was adjusted to a pH-value of 8.5 and subsequently tinted with a water-based iron oxide red pigment paste (3% each). After the homogenization using a paint shaker, the paints were stored for 24 hours; then 200 µm was applied and subjected to a rub-out test.

As can be seen in Figure 6, the product increases the tinting strength in the water-based paint system by more than 50%.

CONCLUSION

Neutralizing agents are only used in small quantities in water-based paints. However, their effect is of significant importance. Not only do they regulate the pH-value, they also interact with paint ingredients and influence the stability of the paint during storage. This article compares the new Glucamine with the most frequently used neutralizing agents available to the paints and coatings industry - caustic soda, ammonia and AMP. The product consists of up to 75% renewable raw materials, does not require labeling and is VOC/SVOC free.

In assessing the performance attributes, glucamine as a multifunctional additive is shown to improve the storage and freeze-thaw stability, reduce flash-rust discoloration and enhance the compatibility with pigments. These properties can be achieved in low PVC acrylic paints and high PVC indoor and outdoor emulsion paints. Such multifunctionality can help to reduce the number of components in the paint formulation and contribute to process and logistics cost savings.



Figura 5 mostra come gli agenti neutralizzanti AMP e la glucammina mostrano uno spostamento delle tonalità comparabile sugli assi L e +b per tutte le preparazioni pigmentarie impiegate e ciò pertanto permette a tali prodotti di essere intercambiabili nei sistemi di miscelazione. (Nota: uno spostamento delle tonalità di 0,1–0,2 non è considerato una deviazione significativa, poiché si trova ancora entro i limiti della tolleranza di misurazione).

Fig. 6 Pigment compatibility in a water-based system

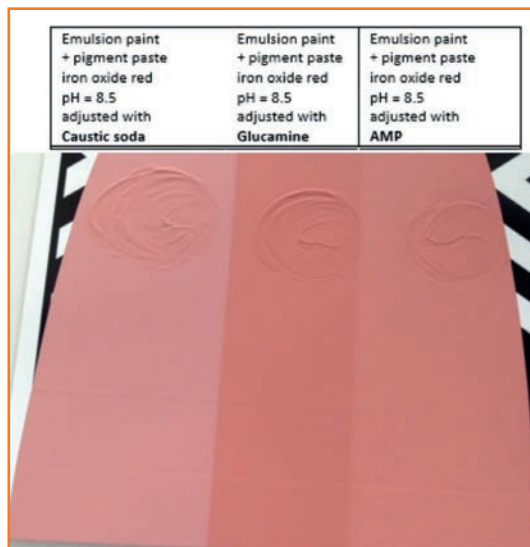


Fig. 6 Compatibilità con i pigmenti nei sistemi a base acqua

COMPATIBILITÀ CON I PIGMENTI

Per questa prova, una vernice in emulsione standard a basso contenuto di VOC/SVOC con vari agenti neutralizzanti è stata regolata su un valore di pH pari a 8,5 e successivamente tinta con una pasta di pigmento rosso di ossido di ferro a base acquosa (3% ognuno). Dopo l'omogeneizzazione con un miscelatore per vernice, le vernici sono state immagazzinate per 24 ore, poi 200 µm sono stati applicati e sottoposti a una prova di rimozione. Come si osserva nella figura 6, il prodotto aumenta di più del 50% il potere colorante nei sistemi di vernice a base acquosa.

CONCLUSIONI

Gli agenti neutralizzanti sono impiegati solo in piccole quantità nelle vernici a base acquosa. La loro azione, tuttavia, assume un'importanza significativa. Non solo regolano il valore del pH, ma interagiscono anche con gli ingredienti della vernice e esercitano un impatto sulla sua stabilità durante lo stoccaggio. Questo articolo confronta la nuova glucammina con i più comuni agenti neutralizzanti impiegati nell'industria delle vernici e dei rivestimenti: soda caustica, ammoniacca e AMP. Il prodotto è composto per il 75% da materie prime rinnovabili, è label free e non contiene VOC/SVOC.

Nella valutazione delle performance, la glucammina, in qualità di additivo multifunzionale, ha mostrato di migliorare la stabilità di conservazione, la resistenza al gelo-disgelo, ridurre lo scolorimento da flash rust e aumentare la compatibilità con i pigmenti. Queste proprietà possono essere ottenute in vernici acriliche a basso contenuto di PVC e in vernici a emulsione per interni ed esterni ad alto contenuto di PVC. Un additivo multifunzionale del genere aiuta a ridurre il numero di componenti nelle formulazioni delle vernici e contribuisce all'abbassamento dei costi di processo e di logistica.