



Multifunctional additive for easier handling of preservative-free paints



Additivo multifunzionale per una formulazione più semplice delle pitture senza conservanti

Carsten Schaefer, Jörg Rüger, Jesus Pitarch Lopez - CLARIANT GmbH



On average the typical westerner will spend more than 90 percent of their life indoors^[1], therefore the safety profile of the paints we use is paramount.

The growing desire of consumers to live in a healthier environment is also reflected in stricter regulations. One example is the current debate over awarding the “Blue Angel” eco-label to matte white interior wall paints containing methyl or chloro-methyl isothiazolinone (MIT/CIT) for in-can preservation^[2], as these substances are potential allergens. A revised procurement directive as a basic criterion for awarding the German “Blue Angel” ecolabel to “low-emission interior wall paints” (RAL-UZ 102) was already adopted in December 2018

Such regulatory changes introduce new challenges for formulators of interior wall paints. While biocides must normally be used as preservatives in widely common dispersion paints, mineral paints are self-preserving and require no addition of biocides because of their high pH values. The current statistics of silicate paint production volumes in Germany^[3] show a clear trend: compared to the volume of manufactured dispersion paints for interior use, which showed a 43 percent year on year decrease in 2017 silicate paints recorded a very strong growth of 36.7 percent. The high pH values of these mineral paints result from the use of waterglass as an inorganic binding agent. As hybrids between silicate and dispersion paints, organo-silicate paints are a compromise between the two paint types. Thanks to their waterglass content, they reach pH values as high



L'uomo occidentale tipo trascorre mediamente oltre il 90 percento della propria vita al chiuso^[1], quindi il profilo di sicurezza delle pitture che utilizziamo riveste un'importanza fondamentale.

Il desiderio dei consumatori di vivere in ambienti più salubri si riflette altresì in normative più stringenti. Un esempio di ciò è il dibattito in corso circa il riconoscimento della certificazione ambientale “Blue Angel” per le pitture da interno bianco opache che contengono metil o cloro-metil isotiazolinone (MIT/CIT) per la conservazione in barattolo^[2], stante il potenziale allergenico di tali sostanze. Già nel dicembre 2018 fu revisionata la Direttiva quale criterio di base per il riconoscimento della certificazione ambientale tedesca “Blue Angel” riguardo le “pitture da interni a basse emissioni” (RAL-UZ 102).

Tale modifica regolamentare introduce nuove sfide per i produttori di pitture opache da interno. Mentre i biocidi devono normalmente essere utilizzati come conservanti nelle più comuni pitture a dispersione, le pitture minerali sono autoconservanti e non richiedono aggiunta di biocidi stante l'elevato valore di pH.

Le attuali statistiche relative ai volumi di vernici base silicati in Germania^[3] mostrano una chiara tendenza: mentre le pitture a dispersione per interno hanno mostrato nell'anno 2017 una flessione del 4.3 percento, le vernici ai silicati hanno fatto segnare un importante aumento del 36.7 percento.

L'elevato valore di pH delle pitture minerali è il risultato



as 11.5, while their high alkalinity and buffering action eliminates the need for biocides to preserve the paint. Moreover, the higher organic binder content accommodates the requirement of wet abrasion resistance classes 1 to 3 according to DIN EN ISO 190. As opposed to silicate paints with 5 percent of organic content, the lower waterglass content of organo-silicate paints facilitates their stabilization. However, their rheological properties and long term stability are generally inferior to dispersion paints. The challenge in formulating preservative-free mineral paints therefore, lies in achieving the outstanding application properties of dispersion paints.

LIMITED AVAILABILITY OF ADDITIVES FOR MINERAL PAINTS

The choice of commercially-available additives for these still quite special mineral paint systems – organo-silicate and silicate paints – is rather limited if compared to the multitude of additives for standard dispersion paint systems in the market today.

Clariant's latest innovation for the paints industry is a multifunctional additive taking the role of a dispersing agent



dell'utilizzo di silicato di sodio o potassio quale agente legante inorganico. Le pitture base organo-silicati sono prodotti ibridi a metà strada tra le pitture ai silicati e quelle a dispersione, dunque rappresentano un compromesso tra i due tipi di vernici. In virtù del loro contenuto in silicati, esse raggiungono valori di pH fino a 11.5 e nel contempo la loro alcalinità ed il potere tamponante eliminano la necessità di biocidi per la conservazione della pittura. Inoltre, il maggior contenuto in leganti organici permette di ottenere una migliorata resistenza all'abrasione ad umido conforme alle classi da 1 a 3, Norma DIN EN ISO 13300. Le pitture base organo-silicati, considerato un contenuto organico inferiore (5%) rispetto alle pitture base silicati, sono di più facile stabilizzazione. Tuttavia, le proprietà reologiche e la stabilità a lungo termine sono generalmente inferiori rispetto alle pitture a dispersione. La sfida nella formulazione di pitture minerali senza conservanti, pertanto, sta nell'ottenere le straordinarie proprietà applicative delle pitture a dispersione.

DISPONIBILITÀ LIMITATA DEGLI ADDITIVI PER PITTURE MINERALI

La scelta di additivi disponibili sul mercato per tali e ancora



as well as that of a stabilizer in mineral paints. The new additive is also sustainable, VOC/SVOC-free, and requires no hazard labeling, which makes it an ideal ingredient for environmentally certified interior paints. The following formulation examples underline that this additive enables the production of paints with optimized rheology, which are biocide-free and therefore suitable for people with allergies.

ORGANO-SILICATE PAINTS IN COMPARISON TESTING WITH DISPERSION PAINTS

For a comparison of formulation properties such as ageing stability as well as physical characteristics of essential importance during the actual application process, Clariant evaluated various high-priced dispersion paints sold in different DIY stores. These dispersion paints all shared a similar rheological profile, so that one of them was determined to serve as reference standard for that property. The formulation details of a standard organo-silicate paint and one prepared using the new Dispersogen SP Plus additive are listed in Table 1. In order to characterize the flowability of the samples, their viscosity change was examined after 7 to 28 days of ageing at room temperature and at 50°C. The results upon storage of a sample for 28 days at 6° C have been chosen because they are comparable to the results usually obtained after 2 years storage under ambient conditions. Prior to measuring the rheological profiles, the samples were removed from the vessels, pre-sheared on a rheometer and given a certain structural recovery period, if necessary. This was meant to ensure that all samples have the same history and would provide comparable measuring results.

The viscosity curves for describing the flow profiles based on measured data were established by recording the rotational upward and downward ramps at a predefined shear rate between 0.1 and 1000 1/s at 20°C. The curves were then evaluated by reading the viscosity at a shear rate of 6 1/s (upward ramp) and determining the thixotropy from the hysteresis area between the upward and downward ramps. Furthermore, the rheological evaluations also covered the structure of the paints in quiescent condition.

The yield stress was determined by measuring the rotation at a predefined shear stress between 0.1 and 100 Pa. The yield stress represents the minimum force required for breaking the quiescent structure and allowing the paint to flow. Typically, low yield stresses are desirable for dispersion paints to ensure good processability and a good flow profile. The visco-elastic properties of the samples were determined by means of oscillation measurements under predefined deformation at a constant frequency of 15.92 Hz.

The plateau value of the G' storage modulus is a characteristic



particolari, sistemi di verniciatura - pitture base organo-silicati e silicati - è piuttosto limitata se comparata con la moltitudine di additivi disponibili oggi per i sistemi a dispersione standard.

La più recente innovazione di Clariant in tale ambito è rappresentata da un additivo multifunzionale che svolge la funzione di agente disperdente e al contempo stabilizzante nelle vernici minerali. Tale nuovo additivo è altresì sostenibile, privo di VOC/SVOC ed esente da etichettatura di pericolo: ciò lo rende un ingrediente ideale per pitture da interno dotate di certificazione ambientale. I seguenti esempi di formulazione dimostrano come tale additivo permetta la produzione di pitture con reologia ottimizzata, senza biocidi e pertanto adatte a persone con allergie.

TEST DI COMPARAZIONE TRA PITTURE BASE ORGANICO-SILICATI E PITTURE A DISPERSIONE

Al fine di comparare proprietà quali la stabilità nel tempo e le caratteristiche fisiche importanti durante il processo applicativo, Clariant ha preso in esame svariate pitture a dispersione di fascia elevata vendute presso differenti negozi di prodotti fai-da-te.

Tali pitture condividevano analoghi profili reologici e pertanto una di queste è stata presa come riferimento standard per tale proprietà. In Tabella 1 vengono riportate le specifiche di formulazione di una pittura base organo-silicati standard ed una preparata con l'utilizzo del nuovo additivo Dispersogen SP Plus.

Al fine di caratterizzare la fluidità dei campioni, i cambiamenti di viscosità sono stati esaminati dopo un periodo di stoccaggio da 7 a 28 giorni a temperatura ambiente ed a 50°C. Sono quindi stati scelti i campioni stoccati per 28 giorni a 50°C poiché comparabili con quanto normalmente ottenuto dopo due anni di conservazione a temperatura ambiente. Prima di procedere alla misurazione dei profili reologici, i campioni sono stati rimossi dai contenitori, premiscolati con reometro assegnando loro un determinato periodo di recupero strutturale, ove necessario. Ciò al fine di garantire che tutti i campioni avessero la medesima storia e potessero così fornire misurazioni comparabili.

Le curve di viscosità sono state determinate analizzando rampe rotazionali verso l'alto e verso il basso ad una predefinita velocità di taglio compresa tra 0.1 e 1,000 1/s a 20°C.

Le curve sono state quindi esaminate mediante lettura della viscosità ad una velocità di taglio di 60 1/s (rampa ascendente) e determinando la tixotropia dall'area di isteresi tra la rampa ascendente e quella discendente.

Inoltre, le valutazioni reologiche hanno riguardato la struttura delle pitture in condizione di quiescenza. Il limite

Tab. 1 Formulation examples of a standard organo-silicate paint and an organo-silicate paint prepared with the new Dispersogen SP Plus additive

POS	Ingredients <i>Ingredienti</i>	Ingredients <i>Ingredienti</i>	Standard Organo-Silicate paint <i>Pittura standard organo-silicato</i>	Organo-Silicate Paint Formulated with New Additive <i>Pittura organo-silicato formulato con il nuovo additivo</i>
			Stabilizer 1 (16% active) <i>Stabilizzatore 1 (16% attivo)</i> Stabilizer 2 (50% active) <i>Stabilizzatore 2 (50% attivo)</i>	New Additive (50% active) <i>Nuovo additivo (50% attivo)</i>
1	Solvent / <i>Solvente</i>	Water / <i>Acqua</i>	160% -2100%	160% -2100%
2	Thickener / <i>Addensante</i>	Polyurethane Thickener <i>Addensante poliuretanico</i>	06%	06%
3	Thickener / <i>Addensante</i>	Cellulose Thickener <i>Addensante per cellulosa</i>	00%	00%
4	Dispersing Agent <i>Agente disperdente</i>	Polyacrylate / <i>Poliacrilato</i>	06%	—
5	Stabilizer 1 / <i>Stabilizzatore 1</i>	Quaternary Compound <i>Composto quaternario</i>	1.00%2.00%	—
4+5+18	New Additive <i>Nuovo additivo</i>	Polymeric Additive <i>Additivo polimerico</i>	—	02% -06%
6	Defoaming Agent <i>Agente antischiuma</i>	Polymeric Defoamer <i>Antischiuma polimerico</i>	040%	040%
7	Open Time mod.	Surfactant Blend <i>Miscela tensioattiva</i>	200%	200%
8	Titanium Dioxide	Rutile Grade / <i>Grado del rutilo</i>	100%	100%
9	Talcum / <i>Talco</i>	d6% = 10 µm	60%	60%
10-12	Calcium Carbonate <i>Carbonato di calcio</i>	GCC d6% = 1- 5µ m	200%	200%
11	Binder / <i>Legante</i>	VAE Grade / <i>Grado VAE</i>	1000% -2000%	1000% -2000%
12	Solvent / <i>Solvente</i>	Water / <i>Acqua</i>	100%	100%
13	Thickener / <i>Addensante</i>	Polyurethane Thickener <i>Addensante poliuretanico</i>	06%	06%
14	Water Glass / <i>Bicchiera d'acqua</i>	Potassium Waterglass 28% <i>Vetro di potassio 28%</i>	100% -60%	100% -60%
15	Stabilizer 2 / <i>Stabilizzatore 2</i>	Amine Derivative <i>Derivato di ammine</i>	0.40%0.8%	—
16	Defoaming Agent <i>Agente antischiuma</i>	Polymeric Defoamer <i>Antischiuma polimerico</i>	01%	01%
17	Solvent / <i>Solvente</i>	Water / <i>Acqua</i>	ad 100%	ad 100%
			10000%	10000%

Tab. 1 Esempi di formulazione di una pittura base organo-silicato standard e una organo-silicatici preparata con il nuovo additivo Dispersogen SP Plus



indicator of quiescent structure stability. Table 2 summarizes the results.

NEW MULTIFUNCTIONAL ADDITIVE HELPS OPTIMIZE THE RHEOLOGY OF PRESERVATIVE-FREE PAINTS

From the rheological characterization of the samples (Tab. 2), it can be seen that the innovative Dispersogen® SP Plus additive provides very efficient stabilization of the viscosity during storage. Initial and final viscosity are nearly the same, whereas a viscosity rise of 40 percent occurs during ageing in the standard organo-silicate paint. Moreover, the use of



di elasticità è stato determinato misurando la rotazione ad una predefinita sollecitazione di taglio compresa tra 0.1 e 100 Pa. Il limite di elasticità indica la forza minima necessaria per rompere la struttura e permettere così alla pittura di fluire.

Tipicamente, bassi limiti di elasticità sono preferibili per le pitture a dispersione al fine di garantire una buona processabilità ed un buon profilo di scorrevolezza. Le proprietà visco-elastiche dei campioni sono state determinate mediante misurazioni dell'oscillazione sotto deformazione predefinita ad una frequenza costante di 1.592 Hz. Il valore di base del modulo G' stoccaggio è considerato un indicatore

Tab. 2 Rheological characteristics of tested paints

	Standard Dispersion Paint <i>Pittura standard in dispersione</i>	Standard Organo-Silicate Paint <i>Pittura standard a base di organo-silicati</i>	Organo-Silicate Paint Formulated with Dispersogen SP Plus <i>Pittura a base di organo-silicati formula con Dispersogen SP Plus</i>
Viscosity (mPas) at 60 1/ s after preparation in laboratory <i>Viscosità (mPas) a 60 1/s dopo la preparazione in laboratorio</i>	165 (at date of purchase) <i>(alla data di acquisto)</i>	198	115
Viscosity (mPas) at 60 1/ s after 28 days of ageing at 50° C <i>Viscosità (mPas) a 60 1/s dopo 28 giorni di invecchiamento a 50°C</i>	1,626	293	1194
Thixotropy after 28 days of ageing at 50° C <i>Tixotropia dopo 28 giorni di invecchiamento a 50°C</i>	2490	440	29220
Yield Stress (Pa) after 28 days of ageing at 50° C <i>Limite di elasticità (Pa) dopo 28 giorni di invecchiamento a 50°C</i>	17	21	12
G' Plateau Value (Pa) after 28 days of ageing at 50° C <i>Valore massimo (Pa) di G' dopo 28 giorni di invecchiamento a 50° C</i>	0	125	113

Tab. 1 Caratteristiche reologiche delle pitture testate



Dispersogen SP Plus results in a clearly lower final viscosity, which opens a wider window for organo-silicate paint manufacturers to optimize their formulations. Compared to the standard dispersion paint, the organo-silicate paint formulated using Dispersogen SP Plus exhibits a very similar thixotropy, although the standard organo-silicate paint appears to have a significantly higher thixotropy (Fig. 1).

The rheological examination of the quiescent structure of the samples furnished no major differences. All three paints show a slight gel structure. Interestingly, the use of the Dispersogen SP Plus additive in the organo-silicate paint results in the softest structure, as illustrated by the low yield stress value vs. that of the standard organo-silicate paint (Fig. 2) and by the G' storage modulus measured in the amplitude sweep (Fig. 3).



caratteristico di stabilità strutturale quiescente. I risultati sono riportati nella Tabella 2.

IL NUOVO ADDITIVO MULTIFUNZIONALE AIUTA AD OTTIMIZZARE LA REOLOGIA DELLE PITTURE ESENTI DA CONSERVANTI

La caratterizzazione reologica dei campioni (Tab. 2) ha dimostrato come l'innovativo additivo Dispersogen® Plus garantisca una stabilizzazione efficiente della viscosità durante lo stoccaggio. La viscosità iniziale e quella finale sono quasi identiche, a fronte di un aumento del 40% di viscosità rilevato durante la stabilizzazione di pittura organo-silicato standard. Inoltre, l'utilizzo di Dispersogen SP Plus determina un livello chiaramente inferiore di viscosità finale, che offre nuove opportunità ai produttori di pitture base

Fig. 1 Comparison of flow curves for standard silicate paint, standard organo-silicate paint and organo-silicate paint with Dispersogen SP Plus after 28 days of ageing at 50°C

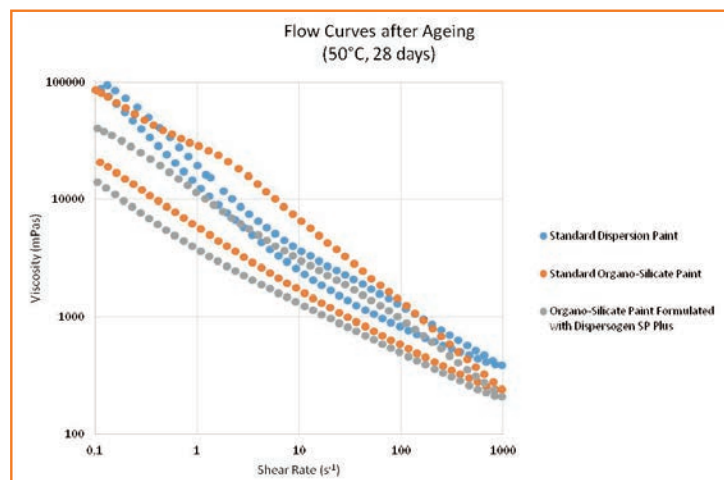


Fig. 1 - Confronto delle curve di flusso per la pittura standard a base di silicati, pittura standard a base organo-silicati e pittura a base di organo-silicati con Dispersogen SP Plus dopo 28 giorni di invecchiamento a 50°C



This effect indicates an efficient stabilization of the components in this paint formulation.

SUMMARY

The Dispersogen SP Plus additive for production of preservative-free organo-silicate paints simultaneously functions both as a dispersing agent and as a stabilizer, greatly reducing the complexity of the procurement chain. Moreover, the new additive is free of VOC and SVOC (below the detection limit

Fig. 2 Yield stress of standard silicate paint, standard organo-silicate paint and organo-silicate paint with Dispersogen SP Plus after 28 days of ageing at 50°C

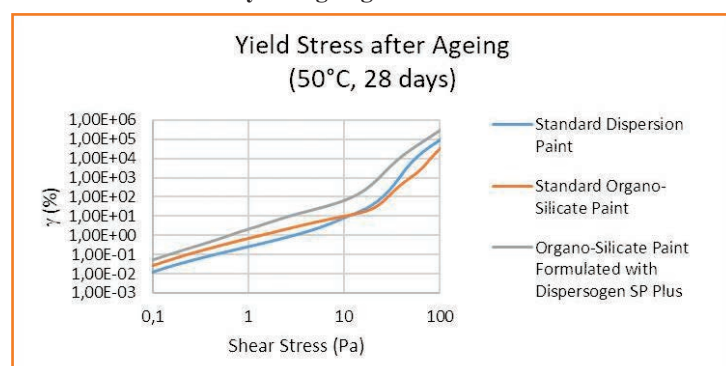


Fig. 2 Punto di scorrimento di pittura standard a base di silicati, pittura standard base organo-silicati e pittura a base organo-silicati con Dispersogen SP Plus dopo 28 giorni di invecchiamento a 50°C

acc. to DIN EN 11890-2), requires no hazard labeling and can be used without constraints for eco-labeled paints, such as matte interior paints in compliance with the recently finalized RAL-UZ 102 criteria for the German “Blue Angel” ecolabel.

LITERATURE

- [1] Neil E. Klepeis et al., The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): a resource for assessing exposure to environmental pollutants, *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 2001, pp.23- 23.
- [2] https://www.blauer-engel.de/sites/default/files/moratoriumi_sothiazolinonef_inale_englishpdf.
- [3] Christoph Mayer, Verband der deutschen Lack-und Druckfarbenindustrie e.V., Rundschreiben Nr.25/18, Produktionsstatistik: Korrigiertes Jahresergebnis 2017 30. April 2018 [Corrected 2017 Production Statistics Bulletin 25 18 of the Association of the German Paints and Printing Inks Industry].

"The article has been published also in EJ Journal".



organo-silicati per l'ottimizzazione delle rispettive formulazioni. Rispetto alla pittura a dispersione standard, la pittura base organo-silicati formulata con l'utilizzo di Dispersogen SP Plus rivela una tixotropia molto simile, laddove invece la pittura standard mostra una tixotropia significativamente più elevata (Fig. 1).

L'esame reologico della struttura quiescente dei campioni non ha mostrato differenze significative. Le tre pitture hanno mostrato una debole gelificazione.

È interessante notare che l'utilizzo dell'additivo Dispersogen SP Plus determina una struttura più morbida, come dimostrato dal basso valore del limite di elasticità rispetto a quello della pittura base organo-silicati standard (Fig. 2) e dal modulo G' misurato (Fig. 3). Tale effetto dimostra una efficiente stabilizzazione dei componenti in questa formulazione.

SINTESI

L'additivo Dispersogen SP Plus per la produzione di pitture base organo-silicati prive di conservanti agisce, allo stesso tempo, da agente disperdente e da stabilizzante, riducendo significativamente la complessità della catena di approvvigionamento.

In aggiunta, il nuovo additivo è privo di VOC e SVOC (al di sotto dei limiti di rilevazione ai sensi della norma DIN EN 11890-2), non richiede etichettatura di pericolo e può essere utilizzata senza restrizioni per pitture con certificazione ambientale, quali le pitture opache da interni in conformità ai recenti criteri RAL-UZ 102 finalizzati alla certificazione ambientale tedesca “Blue Angel”.

Fig. 3 Amplitude sweep measurement of G' storage and G'' loss modulus for organo-silicate paint with Dispersogen SP Plus

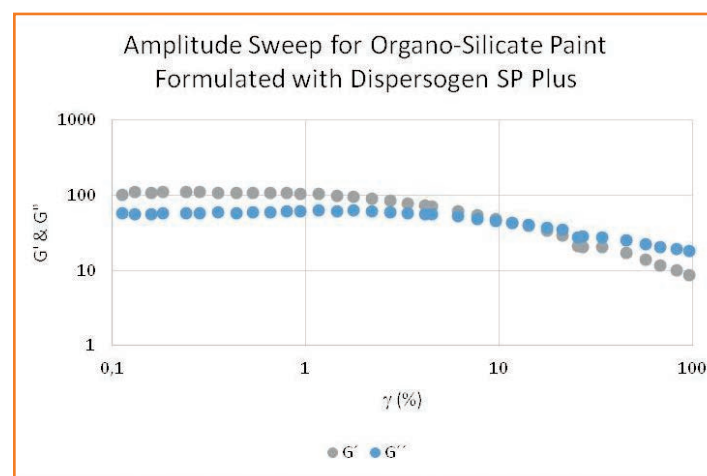


Fig. 3 Misurazione dell'ampiezza del modulo di conservazione G' e del modulo di conservazione G'' di una pittura a base organo-silicati con Dispersogen SP Plus