

Reduction of cuprous oxide through structure- modified silica

Riduzione dell'ossido rameoso mediante silice a struttura modificata

Julia Foth – EVONIK

ANTI-FOULING COATINGS

Maritime transport is the first preference for cargo; nearly 90 percent of all goods transported worldwide are carried by more than 50,000 ships.¹

The commercial viability of the global merchant fleet depends heavily on the shell of the vessels. Biofouling, caused by plant and animal growth on the hull under the waterline, is a particular cause for concern.

Besides the esthetic and damaging impact on the coatings, it tremendously increases the drag and therefore the energy requirement, which results in a higher CO₂ output. Even a thin biofilm gives rise to CO₂ emissions of more than 270 million metric tons every year.

The most effective method known so far for protecting the hull is to use a coating that contains a biocide, with cuprous oxide being the main biocide on the market. This toxic substance leaches out of the coating matrix to form a kind of biocide cloud around the ship thereby killing microorganisms before they can settle on the hull. An estimated 4 tons of coating material per vessel contains approx. 40% cuprous oxide.

Taking into account the coating's service life of five years on a fleet of ~50,000 ships, about 16,000 tons of cuprous oxide are released to the oceans annually. This results in extensive damage to marine life and invaluable resources sinking to the bottom of the sea.

Criticism is increasing with regard to the environmental impact of this biocide. The very high loadings of copper oxide, 50 weight-% or more for full performance, are a particular cause of concern.

In addition, new regulations are established regionally, and the future will bring even more restrictions to the use of biocides in the marine environment.

For instance, Sweden regulates the use of biocides for

PITTURE ANTIVEGETATIVE

Il trasporto marittimo è la principale modalità di trasporto delle merci; il trasporto nei continenti di quasi il 90% di tutte le merci è effettuato da più di 50.000 navi¹. La fattibilità commerciale globale delle flotte mercantili nel mondo dipende molto dalla struttura delle navi. La riproduzione microrganica, causata dalla crescita di vegetali ed animali sulla carena sommersa desta una particolare preoccupazione. Oltre all'impatto estetico e al danneggiamento dei rivestimenti, essa incrementa in modo notevole la resistenza all'avanzamento e quindi il fabbisogno energetico, da cui deriva una superiore emissione di CO₂. Anche un film di microrganismi dallo spessore molto ridotto dà luogo a un aumento delle emissioni di CO₂, pari a più di 270 milioni di tonnellate metriche ogni anno. Il metodo più efficace utilizzato finora per proteggere la carena è stato l'utilizzo di un rivestimento che contiene un biocida, con ossido rameoso, che è il principale biocida presente sul mercato.

Questa sostanza tossica viene rilasciata dalla matrice del rivestimento per formare uno strato avvolgente di biocida attorno alla nave che stermina i microrganismi prima che possano insediarsi sulla carena. E' stato stimato che 4 tonnellate di materiale di rivestimento per nave, contiene circa il 40% di ossido rameoso. Se si prende in considerazione la vita utile del rivestimento, pari a cinque anni su una flotta di 50.000 navi mercantili, ogni anno vengono rilasciate negli oceani circa 16000 tonnellate di ossido rameoso. Questo dà luogo ad un intenso danneggiamento agli organismi acquatici e allo scarico di innumerevoli risorse nel fondo del mare.

Le criticità sono sempre più evidenti relativamente all'impatto ambientale di questo biocida. Gli elevati carichi di ossido di rame, 50% in peso o più a prestazione piena, costituiscono un motivo di grande preoccupazione.

Oltre a questo, sono state fissate nuove normative a livello

leisure boats.

In parts of the Baltic Sea, the use of products with reduced levels of cuprous oxide is allowed.²

INTRODUCING VP 4200

One solution to decrease the amount of cuprous oxide in a formulation involves incorporating a novel structure modified synthetic silica, without weakening the desired anti-fouling properties.

Coating properties such as hardness, viscosity and storage stability were tested. It was proved that an addition of 4-6% VP 4200 by weight led to an increased hardness of the coating layer film, and improved surface resistance.

The influence of VP 4200 on rheology is low compared with fumed silica, however, it improves storage stability



regionale e il futuro porterà ulteriori restrizioni sull'uso dei biocidi in ambiente marino. Ad esempio, la Svezia regola l'uso dei biocidi per le imbarcazioni da diporto e in una parte del Mar Baltico, è consentito l'uso dei prodotti con livelli ridotti di ossido rameoso.

INTRODUZIONE DI VP 4200

Una soluzione per ridurre la quantità di ossido rameoso in

una formulazione implica l'introduzione di una nuova struttura di silice sintetica modificata, senza indebolire le proprietà antivegetative desiderate.

Le proprietà del rivestimento quali la durezza, la viscosità e la stabilità allo stoccaggio sono state esaminate ed è stato dimostrato che un'aggiunta del 4-6% di VP 4200 in peso, determina un aumento della durezza del film di rivestimento e una superiore resistenza superficiale.

and pigment and filler sagging. To demonstrate the performance of the structure modified silica, seawater exposure testing was performed in both cold and warm water.

VP 4200 was formulated in different types of anti-fouling coatings.

However, the same anti-fouling performance was achieved using just one third of the biocide.

Figure 1 shows a coated sample after 10 months of immersion in Singapore.

The immersed coating was a silyl acrylic formulation with cuprous oxide as the main biocide and copper pyrithione as a cobiocide.

The standard formulation containing 32% cuprous oxide shows good performance with slight slime formation (left). The formulation with only 12% Cu_2O and 4% VP 4200 shows very good performance, even slightly better than the standard. The blank (right) is highly fouled.

Generally, anti-fouling coatings are formulated

by dry-volume parameters with a 3:1:1 ratio of Cu_2O :ZnO: cobiocide as the standard starting point. A ratio of approx. 1:1:1:1 has proven beneficial for formulations with VP 4200.

From SEM pictures (Fig. 2 and 3), the structure-modified silica gathers on the surface of the cuprous oxide particles.

It forms a protective layer and reduces the amount of Cu_2O released at a time.

CONCLUSION

VP 4200 offers a new way of formulating marine anti-fouling coatings with dramatically reduced biocide content without compromising the properties. Lowering the environmental impact of these performance coatings makes them ready for the future.



Fig. 1 Standard 32% Cu_2O . Fig. 1B VP 4200 : Cu_2O 4% :12%. Fig. 1C Blank (PVC Reference)
32% standard Cu_2O . Fig. 1B VP 4200: Cu_2O 4%; 12%. Fig. 1C campione bianco (riferimento PVC)

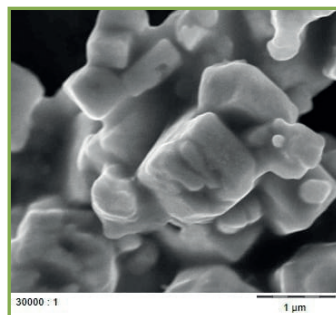


Fig. 2 Cu_2O disp. without VP 4200
Dispersione di Cu_2O senza VP 4200

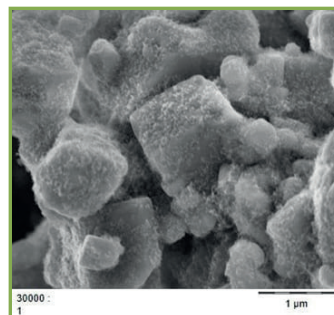


Fig. 3 Cu_2O disp. with VP 4200
Dispersione di Cu_2O con VP 4200

utilizzando solo un terzo del biocida.

In Figura 1 è rappresentato un campione verniciato dopo un'immersione della durata di 10 mesi a Singapore. Il rivestimento immerso era una

formulazione silil-acrilica con ossido rameoso come principale biocida e rame piritione come co-biocida.

La formulazione standard contenente il 32% di ossido rameoso offre una prestazione soddisfacente con formazione trascurabile di calce (Fig. 1A).

La formulazione contenente soltanto il 12% di Cu_2O e il 4% di VP 4200 fornisce una prestazione molto soddi-

sfacente, anche migliore di quella standard. Il campione in bianco è molto contaminato (Fig. 1C).

In generale, le pitture vegetative vengono formulate seguendo i parametri del volume secco con un rapporto di 3:1:1 di Cu_2O :ZnO: co-biocida come punto iniziale standard. Un rapporto pari a circa 1:1:1:1 si è dimostrato vantaggioso per le formulazioni con VP 4200.

Dalle immagini SEM (Fig. 2 e 3), la silice a struttura modificata si accumula sulla superficie delle particelle di ossido rameoso. Essa forma uno strato protettivo e riduce la quantità di Cu_2O rilasciata di volta in volta.

CONCLUSIONI

VP 4200 offre l'opportunità di formulare in modo innovativo le pitture antivegetative con un contenuto di biocida notevolmente ridotto senza comprometterne le proprietà.

BENEFITS OF VP 4200:

- Controlled release of the biocide – less biocide needed
- Tailor-made for environmentally friendly formulations
- Reinforcement of bulk paint matrix
- Fulfills regulatory restrictions.

REFERENCES

1 Elements, October 2017 #60

2 hintergrund // juni

2018 Sind kupferhaltige Antifouling-Anstriche ein Problem für unsere Gewässer? Umweltbundesamt.

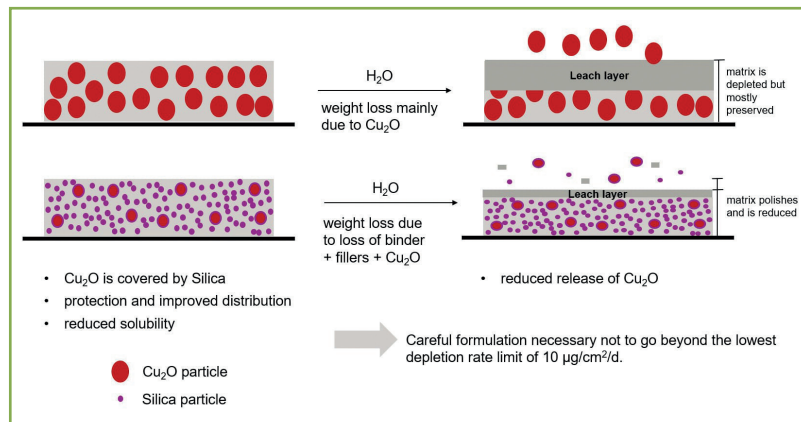


Fig. 4 Hypothesis for mode of action
Ipotesi di meccanismo di azione

La diminuzione dell'impatto ambientale di questi rivestimenti di alta prestazione li rende i prodotti ideali per il futuro.

I VANTAGGI DI VP 4200

- Rilascio controllato del biocida – richiesta di quantità inferiori di biocida.
- Prodotto specifico in base alle esigenze per formulazioni eco-compatibili.
- Rinforzo della matrice

della pittura in volume.

- Soddisfa le restrizioni legislative.