

Future labelling-free anticorrosive pigments for ecological paint recipes

Thomas Sowade – HEUBACH COLOR

Looking into history of anticorrosive pigments (ACO-pigments), the driving innovation factors always were performance and legislation in combination with costs. The toxic behavior of red lead or chromates opened already 30 years ago the door to non-toxic alternatives.

The stepwise ongoing stricter handling of e.g. the Cr6+ ended up in an almost completely ban in Europe for the benefit of all consumers: Chrome-based pigments are SVHC's (Substances of very high concern) in the European Union.

The sunset date January 2019 for e.g. Strontiumchromate and Zinctetraoxychromate already passed by. These pigments show an excellent cost/performance ratio. Nevertheless due to their toxicity for more than 30 years alternatives like zinc phosphates make their way. Standard products with universal applicability significantly reduced the consumption of chromates, however not always reaching the performance due to a different working mechanism. All phosphate pigments have in common, that they build an anodic passivation via precipitation of phosphate complex layers in combination with metal hydroxide barriers while Cr6+Ions additionally act cathodically.

Therefore standard zinc phosphate has been improved by 2 major steps: First step was the modification of standard zinc phosphate changing e.g. pH, solubility, add synergistic values etc.. Second one was the introduction of polyphosphates for higher sophisticated applications like coil coatings, aircraft primers etc., which can also be supported by the use of silica based ion-exchange pigments.

All improved products are highly linked to specific binder systems, therefore more universal zinc- containing pigments have been developed as "wide-spectrum-anticorrosives" combining the different improvement factors into a single pigment or even develop different modifications.

I pigmenti anticorrosione del futuro esenti da etichettatura per formulazioni di pitture ecologiche

Se si analizza la storia dei pigmenti anticorrosione (pigmenti ACO), i fattori trainanti dell'innovazione sono sempre stati la prestazione e la legislazione abbinate ai costi. La risposta alla tossicità del piombo rosso o dei cromati ha aperto le porte alle alternative atossiche già 30 anni fa. La gestione sempre più rigorosa, ad esempio del Cr6+, è poi terminata nel bando quasi totale in Europa, provvedimento favorevole a tutti i consumatori: i pigmenti a base di cromo sono SVHC (sostanze ad altissimo rischio) in tutti i paesi dell'Unione europea. La data ultima del gennaio 2019, ad esempio per il cromato di stronzio e il tetraossicromato di zinco appartiene al passato. Questi pigmenti presentano un eccellente rapporto costi/prestazione. Nonostante ciò, a causa della loro tossicità, da più di 30 anni ormai, si fanno strada alternative quali i fosfati di zinco. I prodotti standard universali hanno ridotto in modo significativo il consumo di cromati, ma non sempre si riesce a raggiungere la prestazione desiderata a causa dei diversi meccanismi di azione. Tutti i pigmenti al fosfato hanno in comune il fatto che creano una passivazione anodica mediante precipitazione di strati complessi di fosfato in combinazione con le barriere di idrossido del metallo mentre i Cr6+Ioni agiscono anche da catodo.

Di conseguenza, il fosfato di zinco standard è stato perfezionato in due fasi principali: il primo passo è consistito nel modificarlo cambiando ad esempio il pH, la solubilità, aggiungendo valori sinergici ecc. Il secondo passo è consistito nell'introdurre i polifosfati per applicazioni più sofisticate come i coil coating, i primer per aeronautica e altri, che possono essere supportati dall'uso dei pigmenti a scambio di ioni, a base di silice.

Tutti i prodotti perfezionati sono strettamente connessi a sistemi leganti specifici, quindi sono stati sviluppati pigmenti contenenti zinco più universali, come "anticorrosivi ad ampio

HOW TO USE ZINC-CONTAINING ACO-PIGMENTS TO ACHIEVE A LABELLING-FREE PAINT?

However also zinc-based pigments are not totally labelling-free but need to be regarded as hazardous to the aquatic environment.

Since the final implementation of CLP regulation in June 2015 not only the acute aquatic toxicity but additionally the chronic aquatic toxicity needs to be considered. According to our understanding the labelling of zinc-containing products can be done via two options:

- You need to follow the legally binding classification of zinc phosphate according to Annex VI of CLP regulation and in consequence the labelling of mixtures is derived by simple calculation taking the classification of zinc phosphate (and other ingredient of the mixture) into account.
- You can perform own tests on acute and chronic aquatic toxicity each on the three trophic levels daphnia, algae and fish and the labelling of the tested product/mixture then needs to follow the test results. According to our knowledge none of the existing products has shown all necessary results for the full set of required data to achieve a zinc-containing phosphate product/mixture without labelling. Also there is the additional question mark, if a paint is a new mixture which needs to be retested.

CLP- labelling of mixtures containing standard zinc phosphate based on the summation method (refer to section 4.1,3,5,5 of Regulation (EC) no. 1272/2008):

concentration	Standard zinc phosphate			
	≥ 25 %	≥ 2,5 - < 25 %	≥ 0,25 - < 2,5 %	< 0,25 %
GHS pictogram			-	No labelling required
Signal Word	Warning	-	-	-
Hazard Statement	H410	H411	H412	-
Precautionary Statement	P273, P391, P501	P273, P391, P501	P273, P501	-

Tab. 1

Following the legally binding classification of zinc phosphate a mixture containing > 2.5 wt% needs to be labelled with the GHS symbol "environment" (when using the summation method).

Based on Table 1 it would be possible to use a level of standard zinc phosphate < 2.5 wt% in the formulation to avoid the GHS symbol (provided no other ingredients contribute to the aquatic toxicity via the summation method). Unfortunately the level of < 2.5 wt% is below the recommended standard level of 6-8 wt% for proper anticorrosive properties. Therefore a currently followed idea is to find a pigment (or a paint formulation) with a reduced level of zinc resulting in a synergistic effect with other components.

A first step in this direction can be done with a zinc calcium strontium phosphate silicate pigment, which can be used as

spettro" associando i diversi aspetti del miglioramento in un unico pigmento o sviluppando anche diverse modificazioni.

COME USARE I PIGMENTI-ACO CONTENENTI ZINCO PER OTTENERE PITTURE ESENTI DALL'OBBLIGO DI ETICHETTATURE?

Non tutti i pigmenti a base di zinco sono esenti dall'obbligo di etichettatura, ma devono essere considerati come materiali pericolosi per l'ambiente acquatico.

Da quando è stata implementata la normativa CLP lo scorso giugno 2015, deve essere considerata non soltanto la tossicità acquatica acuta ma anche la tossicità acquatica cronica. In base alle nostre conoscenze l'etichettatura dei prodotti contenenti zinco può essere effettuata con due opzioni:

- E' indispensabile seguire la classificazione legalmente vincolante del fosfato di zinco in base all'allegato VI della normativa CLPe, di conseguenza, l'etichettatura delle miscele viene ricavata dal semplice calcolo tenendo conto della classificazione del fosfato di zinco (e altri componenti della miscela).
- E' possibile eseguire i test sulla tossicità acquatica cronica e acuta per ciascuno dei tre livelli trofici, dafnia, alghe e pesci e l'etichettatura dei prodotti/miscele testati deve seguire i risultati dei test. In base alle conoscenze attuali, nessuno dei prodotti esistenti ha fornito tutti i risultati necessari per completare il set dei dati richiesti per un prodotto/miscela fosfato-zinco senza etichettatura. Inoltre, vi è un altro dubbio dettato dal quesito relativo ad una pittura che, se nuova miscela, potrebbe richiedere l'esecuzione di un nuovo test.

A seguito della classificazione vincolante del fosfato di zinco, una miscela contenente > 2,5% in peso di questa sostanza deve essere etichettata con il simbolo GHS "ambiente" (quando si adotta il metodo sommativo).

Come si osserva in Tabella 1, è possibile utilizzare una quantità di fosfato di zinco standard pari a < 2,5% in peso nella formulazione per evitare di apporre il simbolo GHS (a patto che nessun altro componente contribuisca alla tossicità acquatica procedendo con il metodo sommativo).

Sfortunatamente, la quantità di < 2,5% è inferiore alla quantità standard consigliata di 6-8% in peso per le proprietà anticorrosione.

Di conseguenza, un'idea attualmente considerata è quella di reperire un pigmento (oppure una formulazione di pittura) con una quantità ridotta di zinco, da cui scaturirebbe un effetto sinergico con altri componenti.

Un primo passo in questa direzione potrebbe essere compiuto con l'impiego di un pigmento silicato di fosfato zinco

a GHS pictogram-free approach using less than 4.4 wt% and which shows a universal applicability like standard zinc phosphates (Tab. 2).

But also in this case the typical recommended level of 6-8%wt is not possible without labelling, nevertheless it opens a possibility for paint formulators using lower levels of ACO-pigments based on an optimized cost/performance ratio.

A further approach can be done with a zinc aluminum polyphosphate. Although containing zinc the level is quite low and up to 8 wt% can be used, fulfilling standard required level of 6-8 wt%.

Nevertheless Polyphosphates are quite sensitive towards the binder systems and this pigment is mainly recommended for usage in w/b and s/b Alkyds, Epoxies, Polyurethanes and PVB-based wash and shop primers.

ZINC-FREE ACO-PIGMENTS FOR LONG-TERM LABELLING-FREE PAINT FORMULATIONS

Looking into history we saw in the past the stepwise increase of labelling and restrictions, currently e.g. for faded out Chromates. Therefore nobody can give a reliable forecast, if the concentration limit of 2.5 % wt of zinc phosphate to achieve a pictogram-free paint will stay forever.



Fig. 1

All explanations in the previous section, how to use a zinc-containing pigment for a pictogram-free paint, may be subject to change. From our point of view especially the labelling deviated from own tests can be regarded as weakest point. To formulate “safe for the future” Heubach GmbH recommends to have a look into totally zinc-free ACO-pigments. There are also a lot of different products existing already in the zinc-free phosphate range. Not surprisingly the development of zinc-free phosphates shows an equal story to the development of zinc-containing phosphates. First available product was a standard calcium phosphate as a medium performing product followed by an organically modified calcium phosphate with optimized crystal structure for higher performance. Further shift in the high performing area was done looking again

CLP- labelling of mixtures containing Zinc calcium strontium aluminum orthophosphate silicate based on the summation method (refer to section 4.1.3.5.5 of Regulation (EC) no. 1272/2008):

Zinc calcium strontium aluminum orthophosphate silicate

concentration	> 44,24 %	> 4,42 - ≤ 44,24 %	> 0,52 - ≤ 4,42 %	≤ 0,52 %
GHS pictogram			-	No labelling required
Signal Word	Warning	-	-	
Hazard Statement	H410	H411	H412	
Precautionary Statement	P273, P391, P501	P273, P391, P501	P273, P501	

Tab. 2

calcio stronzio utilizzabile senza pittogramma GSH con meno del 4,4% in quantità, che mostra un'applicabilità universale come i fosfati di zinco standard (Tab. 2).

Eppure, anche in questo caso, la quantità tipica suggerita del 6-8% in peso non è possibile senza l'etichettatura, nonostante si delinea la possibilità per i formulatori di pitture di impiegare quantità inferiori di pigmenti ACO con rapporto costi/prestazione ottimizzato.

Una ulteriore tecnica può consistere nell'utilizzo dei polifosfati di alluminio di zinco. Sebbene sia presente lo zinco, la quantità è relativamente contenuta e può esserne usato fino all'8%, conformemente ai livelli standard normati del 6-8% in peso.

Tuttavia, i polifosfati sono piuttosto sensibili ai sistemi leganti e questo pigmento è raccomandato principalmente per l'uso nei primer d'officina a base di alchidiche, epossidiche, poliuretaniche e PVB a base acquosa e solvente.

PIGMENTI ACO ESENTI DA ZINCO PER FORMULAZIONI DI PITTURE PRIVE DI ETICHETTATURA E A LUNGO TERMINE

Se si guarda al passato, si osserva un graduale aumento di etichettature e delle restrizioni, attualmente, sono un esempio i cromati, ormai quasi scomparsi. Di conseguenza, nessuno può fare previsioni affidabili se permarrà la soglia della concentrazione del 2,5% di fosfato di zinco per avere pitture esenti dal pittogramma.

Tutte le spiegazioni fornite nel paragrafo precedente, su come utilizzare il pigmento contenente zinco per una pittura che non deve essere etichettata, potrebbero essere soggette a cambiamenti. Dal nostro punto di vista, in particolare le etichettature che si discostano dai dati dei test possono essere considerate le meno sicure.

Per ottenere formulazioni “sicure per il nostro futuro” Heubach GmbH consiglia di prendere in considerazione i pigmenti ACO totalmente esenti da zinco.

Esistono inoltre molti prodotti differenti della serie dei fosfati

CLP- labelling of mixtures containing Calcium aluminum polyphosphate silicate based on the additivity method (refer to section 3.3.3.3. of Regulation (EC) no. 1272/2008):

Calcium aluminum polyphosphate silicate			
concentration	> 25,25 %	> 2,52 - ≤ 25,25 %	≤ 2,52 %
GHS pictogram		-	No labelling required
Signal Word	Warning	-	
Hazard Statements	H319	(EUH210) *	
Precautionary Statements	P264, P280, P305+P351+P338, P337+P313	-	

Tab. 3

into the family of polyphosphates. Although polyphosphates are labelled as “irritant”, in terms of aquatic toxicity they show no labelling when using modifications like strontium, calcium, etc. instead of zinc (Tab. 3).

Even the “irritant” labelling can be considered as negligible since the concentration in a paint again is in a range of 6-8 wt%. All the zinc-free phosphates are quite specific to the binder system. Therefore the latest development was a modified phosphate with maximum universal applicability. It

esenti da zinco. Non sorprende che lo sviluppo dei fosfati privi di zinco abbia seguito un percorso simile a quello dei fosfati contenenti zinco. Il primo prodotto disponibile è stato il fosfato di calcio standard come prodotto a prestazione media, seguito da un fosfato di calcio a modificazione organica con struttura cristallina ottimizzata per prestazioni superiori.

Un altro balzo avanti nell’area dell’alta prestazione è stato compiuto analizzando la famiglia dei polifosfati. Sebbene i polifosfati siano classificati come “irritanti”, in termini di tossicità acquatica essi non sono tenuti ad avere etichettature quando sono utilizzate modificazioni con stronzio, calcio e altri al posto dello zinco (Tab. 3).

Anche l’etichetta “irritante” può essere considerata di importanza trascurabile poiché la concentrazione in una pittura è ancora nel range del 6-8% in peso

Tutti i fosfati esenti da zinco sono piuttosto specifici, in relazione al sistema legante. Quindi l’attività di sviluppo più recente è consistita nella modificazione di un fosfato a massima applicabilità universale.

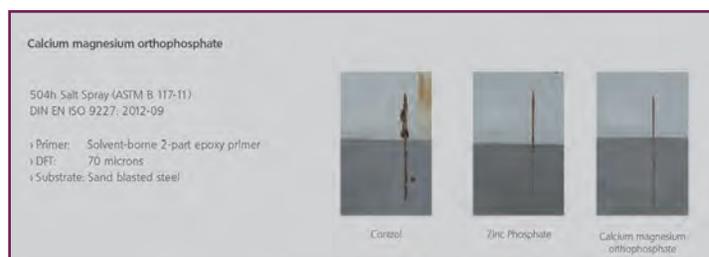
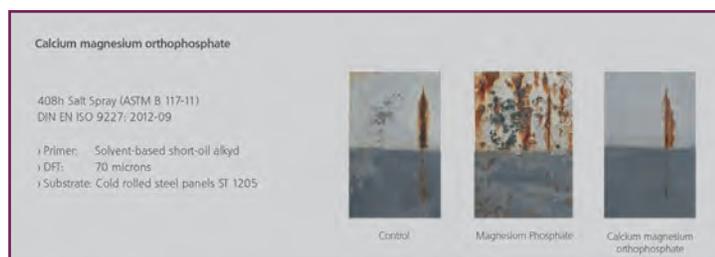


Fig. 2 Performance of calcium magnesium phosphate / *La prestazione del fosfato di magnesio di calcio*

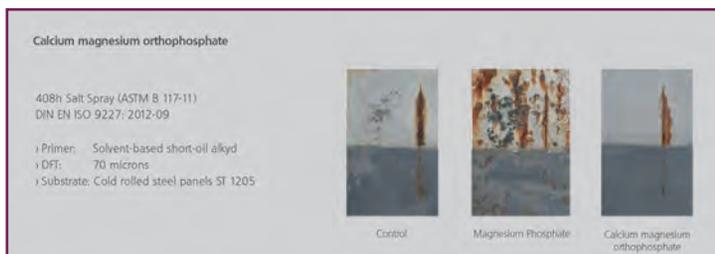


Fig. 3 Performance of silica-ion exchange pigment / *Prestazione dei pigmenti a scambio ioni-silice*

comprises a specific Mg/Ca -ratio which was optimized via fast screening methods^[1] and transferred to salt spray test results subsequently. In these tests a specific ratio Mg/Ca of 10/90 turned out to be the best performer.

Besides the phosphates also Ion-Exchange silica pigments fulfill the requirements of a labelling-free approach. Originally developed for coil coating applications this pigment class can also be used for Epoxies and Polyurethanes (Fig. 2 and 3).

SUMMARY

Zinc-containing and now even zinc-free / labelling-free anticorrosive pigments make their way since more than 30 years with a parallel number of evolution steps. Following the big success of these products Heubach Group has increased its production capacities by an additional anticorrosive production line of 4000 t at its subsidiary Heucotech in the US to meet the rising demand all over the world and also to strengthen the logistical set-up. The new line is in operation now.

Nowadays the trend to formulate GHS pictogram-free paints is possible based on LLZ-Pigments ("low-level-zinc" pigments) or, as the more sustainable approach, can be supported by the usage of zinc-free and labelling-free adequate alternatives, which are available with different price/performance levels. Like the modified zinc phosphates also most of the modified zinc-free phosphates are sensitive towards the binder systems and need to be selected carefully. A specific calcium magnesium phosphate shows a more universal approach.

REFERENCE

[1] L. Kirmaier, S. Bender, A. Heyn, PPCJ – July 2014, pp. 48-51.

Esso comprende un rapporto Mg/Ca specifico che è stato ottimizzato con il metodo dello screening veloce^[1] poi applicato ai risultati del test della nebbia salina. In questi test il rapporto specifico Mg/Ca di 10/90 si è rivelato il migliore, e a massima efficacia.

Oltre ai fosfati, anche i pigmenti di silice a scambio ionico soddisfano i requisiti di una tecnica che non prevede l'etichettatura. Sviluppati in origine per applicazioni di coil coating, questa classe di pigmenti può essere utilizzata anche per epossidiche e poliuretaniche (Fig. 2 e 3).

CONCLUSIONI

I pigmenti contenenti zinco e ora anche quelli anticorrosione esenti da zinco e di etichettature sono noti da più di 30 anni con un numero parallelo di fasi evolutive.

A seguito del grande successo di questi prodotti, il gruppo Heubach ha incrementato i volumi di produzione aggiungendo una ulteriore linea di 4000 t nella filiale Heucotech negli Stati Uniti per soddisfare la domanda in tutto il mondo e per rafforzare l'impostazione logistica. La nuova linea di produzione è operativa.

Attualmente, la tendenza verso formulazioni di pitture che hanno l'obbligo di pittogramma GHS è supportata dai Pigmenti LLZ ("pigmenti a bassa quantità di zinco"), oppure con una tecnica più sostenibile, può essere supportata dall'uso di alternative esenti da zinco e da etichettature, disponibili a diversi livelli prestazionali e di costi.

Come i fosfati di zinco modificati, anche la maggior parte dei fosfati esenti da zinco sono sensibili ai sistemi leganti e devono essere attentamente selezionati. Un fosfato di magnesio di calcio specifico presenta una tecnica più universale.