

Accelerante di essiccazione per pitture e vernici

Drier Accelerator for Paints and Coatings

Janis Anderson - R.T. Vanderbilt Co. Inc., Norwalk, USA

Le vernici a base di resine alchidiche od olii essiccativi come semi di lino, soia, ecc. essiccano attraverso un processo di polimerizzazione ossidativo. Durante la formazione del film, l'ossigeno dell'aria reticola le resine o gli olii tramite lo sviluppo e la decomposizione di perossidi. La reazione con l'ossigeno è catalizzata da alcuni metalli di transizione: l'utilizzo di metalli essiccativi come cobalto, manganese, zirconio, zinco, calcio, terre rare, ecc. è una tecnologia oramai assodata. Cobalto e manganese sono i metalli che hanno la maggior attività essiccativa. Il cobalto è un essiccativo di superficie, mentre il manganese è un essiccativo di completamento.

Zirconio, zinco, calcio e metalli di terre rare sono essiccativi ausiliari, che vengono utilizzati in congiunzione con cobalto e manganese. Zirconio usato con cobalto migliora l'essiccazione di profondità. Il processo di essiccazione avviene anche in assenza di metalli, ma in modo decisamente più lento.

Si può aumentare l'attività del cobalto e del manganese anche aggiungendo alcuni agenti chelanti, conosciuti come acceleratori essiccativi.

Gli agenti chelanti funzionano stabilizzando lo stato di valenza del metallo in modo da massimizzare la reazione con l'ossigeno.

Un'agente chelante è 1,10-fenantrolina, la cui struttura chimica è la seguente:

1,10-fenantrolina è una molecola molto reattiva che rende chelanti alcuni metalli, inclusi cobalto e manganese. L'azione chelante avviene tramite gli elettroni liberi dei due atomi di azoto della molecola. Ferro e zinco non sono chelati con 1,10-fenantrolina durante la fase di essiccazione della vernice. Il ferro reagendo con 1,10-fenantrolina forma un composto scuro di colore rosa-rossiccio che non è desiderabile per le vernici bianche o trasparenti; inoltre formano un composto insolubile che non favorisce l'essiccazione.

Fare attenzione al rosa e allo zinco

R.T. Vanderbilt Company offre una soluzione al 38% di 1,10-fenantrolina con il nome commerciale di Activ-8, che viene proposta in due versioni con differenti solventi. Le proprietà delle due versioni sono riassunte in [tab. 1].

È molto importante ricordare che i due tipi riportati sopra non sono essiccativi, ma sono acceleranti di essiccazione.

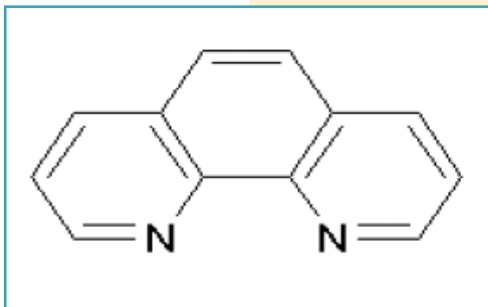
Coatings based on alkyd resins or drying oils such as linseed, soya, etc., dry by an oxidative polymerization process. During film formation, oxygen from the air crosslinks the resins or oils by the creation and decomposition of peroxides. The oxygen up-take process is catalyzed by certain transition metals: the use of drier metals such as cobalt, manganese, zirconium, zinc, calcium, rare earths, etc. is a well-established technology. Cobalt and manganese are the drier metals having the most activity. Cobalt is a surface or "top" drier, while manganese is a through drier. Zirconium, zinc, calcium and the rare earth metals are auxiliary driers, used in conjunction with cobalt or manganese. Zirconium used with cobalt improves through dry. The drying process occurs without the presence of metals, but at a much slower rate.

The activity of cobalt or manganese can also be enhanced by the addition of chelating agents, also known as drier accelerators.

The chelating agents function by stabilizing the valence state of the metal so that the oxygen up-take rate is maximized. One such chelating agent is 1,10-phenanthroline, the chemical structure of which is given below.

1,10-phenanthroline is a very reactive molecule that chelates many metals,

including cobalt and manganese. The chelating action takes place through free electrons on the two nitrogen atoms of the molecule. Iron and zinc do not usefully chelate with 1,10-phenanthroline when drying coatings. Iron reacts with 1,10-phenanthroline to form a dark reddish-pink colored compound which is undesirable for white or clear coatings. Zinc and 1,10-phenanthroline form an insoluble compound that does not contribute to drying.



[Tab. 1]

	ACTIV-8	ACTIV-8 HGL
1,10-fenantrolina 1,10-phenanthroline	38%	38%
Tipo di solvente Solvent type	n-Butanolo & 2-acido etileicoico n-Butanol & 2-ethylhexoic acid	Exilen - glicol Hexylene glycol
Densità Density	0,95 g/l	1,03 g/l
VOC	492 g/l	469 g/l

Per questo motivo l'uno o l'altro tipo non devono essere usati singolarmente. Si ha maggiore efficienza da Activ-8 e Activ-8 HGL se utilizzati con cobalto e manganese; le loro funzionalità possono essere largamente aumentate con l'uso di Activ-8 o Activ-8 HGL poiché l'attività primaria di essiccazione aumenta con l'uso di uno dei due additivi in questione quindi le quantità di cobalto e manganese possono essere ridotte senza sacrificare l'indice di essiccazione. L'efficacia dei metalli ausiliari non è aumentata con l'uso di uno dei due tipi.

La perdita di essiccazione che avviene con l'invecchiamento è un problema che nasce nelle vernici pigmentate a base acquosa contenenti essiccativi al cobalto. Con il passare del tempo, il cobalto è assorbito dal pigmento, perciò non risulta più disponibile per agire come essiccativo. Questo risulta particolarmente problematico nelle vernici pigmentate con il nero di carbone. Con l'aggiunta di Activ-8 HGL alle vernici a base acquosa si ottiene l'inibizione della perdita di essiccazione.

Determinare la quantità necessaria di metalli essiccativi e di uno o dell'altro tipo di accelerante è molto importante per ottenere un buon livello di essiccazione. Le quantità variano a seconda dei tipi di vernici.

Le linee guida per l'utilizzo di Activ-8 sono:

- Per le pitture e vernici a base di solvente, usare 10 parti di Activ-8 per 1 parte di metallo di cobalto e manganese.
- Per le pitture e vernici a base acquosa, usare 5 parti di Activ-8 HGL per 1 parte di metallo di cobalto e manganese.

Si raccomanda di attenersi alle seguenti tre fasi di utilizzo per determinare la quantità necessaria di ogni singola versione:

- *Determinare la quantità di resina solida nelle vernici come segue:*

195 kg di una soluzione al 90%
di resine alchidiche solide non volatili contiene:

$$195 \text{ kg} \times 0.90 = 175 \text{ kg di resine solide}$$

- *Determinare la quantità di metalli essiccativi da usare come segue:*

Metalli essiccativi sono venduti come soluzioni di sali metallici di acidi organici a catena lunga in differenti solventi. Le concentrazioni sono espresse in percentuale di metallo. I valori raccomandati dei metalli primari essiccativi, basati sui solidi della resina sono:

Cobalto 0.02-0.05%

Manganese 0.01-0.06%

Per i 175 kg di resina solida della 1° fase, determinare la quantità di 6% di cobalto essiccativo, equivalente allo 0.025%:

$175 \text{ kg di resina solida} \times 0.00025 = 0.044 \text{ kg di cobalto metallico}$
 $0.044 \text{ Kg} / 0.06 = 0.73 \text{ kg di essiccativo di cobalto in soluzione al 6\%}$

- *La quantità di Activ-8 necessaria è determinata come segue:*
 $0.044 \text{ Kg di cobalto metallico} \times 10 = 0.44 \text{ kg di Activ-8.}$

Quando si usano l'uno o l'altro tipo di accelerante si raccomanda di fare una pre - miscela con i metalli essiccativi in appropriato solvente. Questo permette che la 1,10- fenantrolina e il cobalto o il manganese reagiscano senza l'interferenza di altre sostanze. Questo è particolarmente importante se nella formula della vernice è presente l'ossido di zinco, inoltre l'indice di essiccamento migliora con una pre- miscelazione.

I seguenti esempi dimostrano l'utilizzo e l'efficienza di Activ-8 o Activ-8 HGL. Tutti i tempi di essiccamento sono stati tutti misurati con i registratori dei tempi di essiccamento Gardiner.

1. Una vernice alchidica lucida, nera a base di solvente conteneva un essiccativo completo lento ed era povera di quello

Beware of pink and zinc

R.T. Vanderbilt Company offers a 38% solution of 1,10-phenanthroline under the trade name of Activ-8. That is offered in two forms with different solvents. The properties of the two forms are summarized in [tab. 1].

It is very important to remember that the two versions are not driers, but drier accelerators. Both products should therefore not be used alone. Activ-8 and Activ-8 HGL are most effectively used with cobalt and manganese; their activity can be greatly enhanced by the use of Activ-8 or Activ-8 HGL. Because the activity of the primary driers is increased when these additives are used, the amount of cobalt or manganese can be reduced without sacrificing drying rates. The activity of the auxiliary metals is not enhanced by the use of one of the two types.

Loss of dry on aging is a problem that can occur with pigmented waterborne paints containing cobalt drier. Over time, the cobalt is adsorbed by the pigment, so that it is no longer available to act as a drier. This is particularly problematic in coatings pigmented with carbon black. The addition of Activ-8 HGL to the waterborne coating will inhibit the loss of dry.

Determining the required amount of drier metals and of one of the two types is all-important to the achievement of good drying. The quantities vary depending upon the type of coating. The guidelines for the use of Activ-8 are.

- *For solvent-borne paints or coatings, use 10 parts (as received) of Activ-8 per 1 part of cobalt or manganese metal.*

- *For waterborne paints or coatings, use 5 parts (as received) of Activ-8 HGL per 1 part of cobalt or manganese metal.*

It is recommended that the following three steps be used to determine the required quantity of drier accelerators:

- *Determine the amount of resin solids in the coating as follows:*
 $195 \text{ kg of a 90\% nonvolatile solids alkyd resin solution contains:}$

$$195 \text{ kg} \times 0.90 = 175 \text{ kg of resin solids}$$

- *Determine the amount of metal drier to use as follows:*
Drier metals are sold as solutions of metallic salts of long chain organic acids in various solvents. The concentrations are expressed as % metal. Typical recommended levels of primary drier metals, based on resin solids, are:

Cobalt 0.02-0.05%

Manganese 0.01-0.06%

For the 175 kg of resin solids in Step 1, determine the amount of 6% cobalt drier equivalent to 0.025%:

$175 \text{ kg of resin solids} \times 0.00025 = 0.044 \text{ kg of cobalt metal}$
 $0.044 / 0.06 = 0.73 \text{ kg of 6 \% cobalt drier}$

- *The required amount of Activ-8 is determined as follows:*
 $0.044 \text{ kg of cobalt metal} \times 10 = 0.44 \text{ kg of Activ-8}$

When using one of the two additives, it is recommended that a preblend be made with the drier metals in an appropriate solvent. This allows the 1,10-phenanthroline and cobalt or manganese to react without the presence of interfering substances. This is especially important if zinc oxide is present in the coating. Improved drying rates are achieved with preblending.

The following examples demonstrate the use and effectiveness of Activ-8 or Activ-8 HGL.

All dry times were measured using Gardiner Circular Dry-Time Recorders.

- 1) *A high gloss black solvent-borne alkyd coating had slow through dry and very poor hard dry. The drier package was 0.05% Co/0.33% Zr/0.17% MEKO. The addition of Activ-8*

di durezza. La miscela di essiccativi era 0.05% Co / 0.33% Zr / O.17% MEKO.

L'aggiunta di Activ-8 in proporzione di 10:1 al valore di cobalto, migliora la formula con una velocità di essiccazione più rapida.

I tempi di essiccamento sono riportati in [tab. 2].

[Tab. 2]

	Formula originale Original formula	Formula migliorata Improved formula
Secca al tatto Set to touch	3 ore 3 hours	2 ore 2 hours
Essiccazione in superf. Surface dry	17 ore 17 hours	4 ore 4 hours
Essiccazione completa Through dry	27 ore 27 hours	11 ore 11 hours
Essiccazione dura Hard dry	> 48 ore > 48 hours	22 ore 22 hours

2. Una vernice alchidica lucida, nera a base acquosa aveva un problema di perdita di essiccamento con l'invecchiamento.

L'unico essiccativo usato era il cobalto allo 0.05%. L'aggiunta di Activ-8 HGL in proporzione di 5:1 rispetto al cobalto, non soltanto ha migliorato i tempi di essiccazione, ma ha anche eliminato il problema della perdita di essiccamento nel tempo. I tempi di essiccazione sono riportati in [tab. 3].

3. Un produttore di pitture alchidiche in vari colori a base solvente utilizzava un essiccativo al piombo in combinazione al cobalto e al calcio (1.5% Pb/0.05% Co/0.05% Ca). I tempi di essiccazione erano accettabili, ma il produttore, per motivi di salute ed ambientali, ha dovuto eliminare il piombo. Sono stati prodotti 3 colori: nero, marrone, arancio. Si è notato che i tempi di essiccazione potevano essere migliorati eliminando il piombo e usando Active-8. Le formulazioni migliorate erano le seguenti:

Nero: 0.05% Mn / 0.5% Active-8

Marrone: 0.05% Co / 0.05% Zr / 0.5% Activ-8

Arancio: 0.05 Mn / 0.05% Co / 0.5% Activ-8

I risultati dei tempi di essiccazione sono riportati in [tab. 4]. Gli esempi sovraindicati dimostrano come il rendimento con l'utilizzo di Activ-8 o Activ-8 HGL come acceleratore essiccativo, migliori le formulazioni.

Ogni formulazione è unica; si raccomanda di fare delle valutazioni in laboratorio prima di utilizzare l'uno o l'altro tipo di accelerante di essiccazione in qualsiasi tipo di vernice.

Ulteriori informazioni su Activ-8 o Activ-8 HGL possono essere ottenute visitando il sito della R.T. Vanderbilt Company - Sezione Pitture e Carta all'indirizzo di www.rtvanderbilt.com.

Sono inclusi nelle informazioni "Guida per come usare Activ-8" e due classici articoli tecnici che descrivono in dettagli l'attività catalitica essiccativa del 1,10-fenantrolina nelle vernici organiche. Assistenza tecnica per le formulazioni con uno o l'altro tipo di accelerante di essiccazione può essere ottenuta dalla Divisione Pitture e Carta della R.T.Vanderbilt Company. Inc.

[Tab. 4]

	Formula originale Original formula			Formula migliorata Improved formula		
	Nero Black	Marrone Brown	Arancio Orange	Nero Black	Marrone Brown	Arancio Orange
Secca al tatto Set to touch	1/2 ora 1/2 hour	1/2 ora 1/2 hour	3/4 ora 3/4 hour	1/2 ora 1/2 hour	1/2 ora 1/2 hour	1/2 ora 1/2 hour
Essiccazione superfic. Surface dry	7 ore 7 hours	8 ore 8 hours	4 ore 4 hours	4 1/2 ore 4 1/2 hours	3 1/2 ore 3 1/2 hours	3 ore 3 hours
Essiccazione profonda Through dry	8 1/2 ore 8 1/2 hours	9 1/2 ore 9 1/2 hours	5 ore 5 hours	12 1/2 ore 12 1/2 hours	4 1/2 ore 4 1/2 hours	3 1/2 ore 3 1/2 hours
Essiccazione compl. Hard dry	19 1/2 ore 19 1/2 hours	14 1/2 ore 14 1/2 hours	16 ore 16 hours	15 ore 15 hours	7 1/2 ore 7 1/2 hours	10 ore 10 hours

at a ratio of 10:1 to the cobalt yielded an improved formula with much faster dry times. The drying rates are reported in [tab. 2].

2) A high gloss black waterborne alkyd coating had a problem with loss of dry on aging. The only drier was cobalt at 0.05%. The addition of Activ-8 HGL at a ratio of 5:1 to the cobalt not only improved the dry times, it also eliminated the loss of dry problem. The drying rates are reported in [tab. 3].

[Tab. 3]

	Formula originale Original formula		Formula migliorata Improved formula	
	1 giorno 1 day	60 giorni 60 days	1 giorno 1 day	60 giorni 60 days
Secca al tatto Set to touch	1 ora 1 hour	1 ora 1 hour	1 ora 1 hour	2 ore 2 hours
Fuori polvere Tack free	10 ore 10 hours	14 ore 14 hours	3 ore 3 hours	4 ore 4 hours
Essiccazione completa Through dry	18 ore 18 hours	> 24 ore > 24 hours	5 ore 5 hours	7 ore 7 hours

3) A manufacturer of solvent-borne alkyd paints of various colors was using lead drier along with cobalt and calcium (1.5% Pb/0.05% Co/0.05% Ca).

The dry times were acceptable, but the manufacturer needed to remove the lead for health and environmental reasons. Three colors were made: black, brown and orange. It was found that the dry times could be improved by removing the lead and using Activ-8. The improved formulas were as follows:

Black: 0.05% Mn/0.5% Activ-8

Brown: 0.05% Co/0.05% Zr/0.5% Activ-8

Orange: 0.05% Mn/0.05%Co/0.5% Activ-8

The dry time results are summarized in [tab. 4].

The above examples show the effectiveness of using Activ-8 or Activ-8 HGL as drier accelerators. Each coating formulation is unique; laboratory evaluations are recommended before using Activ-8 or Activ-8 HGL in any coating.

Additional information on Activ-8 or Activ-8 HGL can be obtained by visiting the Paint & Paper section of R. T. Vanderbilt Company's website at www.rtvanderbilt.com. Included are the "How-To Guide for the Use of Activ-8" and two "classic" technical articles describing in detail the drier catalyst activity of 1,10-phenanthroline in organic coatings. Technical assistance in formulating with these additives can be obtained from the Paint & Paper Department of R.T. Vanderbilt Company, Inc.

Activ-8® is a registered trademark of R.T. Vanderbilt Company Inc. Norwalk, CT USA