

Make exterior paint colourful with inorganic pigments

Colorare le pitture per esterni con coloranti inorganici



Filippo Busolo, Nuova Eurocolori

Colour is an excellent way of personalising your home, helping your company brand to stand out or expressing how you feel. High public demand for colour has been confirmed by market research on pigments which show not only an increase in demand for colour but also the considerable potential for a wide range of hues as a result of the colour solutions available. One of the most common ways of incorporating organic and inorganic pigments into paint is dispersion in liquid. The pigment or pigment paste to be used must be chosen carefully and accurately on the basis of the context in which it is to be used. When exterior colour is called for (so-called façade paints) the choice of pigment is crucial to the development of tinting systems because it is necessary to guarantee the paint's performance when it is exposed to environmental conditions such as rain, sun, heat and cold. Tinting system development hinges on the need to encompass the greatest range of colours in the widest variety of available paints and products (acrylic and alkyl paints, etc.) including mineral paints (silicate and silicone based) and external thermal insulation systems (External Thermal Insulation Composite Systems, ETICS). Clearly the challenge consists in obtaining the widest range of colours possible whilst maintaining high performance standards for exterior paint.

In this article we will attempt to analyse the delicate equilibrium which exists between the chemical make-up and the structure of inorganic pigments, their colour hues, their pigmentation capacity and their performance when exposed to the sort of atmospheric conditions and aggressive environments characteristic of outdoor surfaces.

EXTERIOR PAINTS

Exterior paints are normally formulated with high PVC (Pigment Volume Concentration) values and applied on substrates which may be chemically active such as concrete. Generally speaking high PVC paints (including those above critical PVC values) produce a porous film through which the gaseous systems such as oxygen and air can penetrate

Il colore è un modo eccellente per personalizzare le proprie case, per distinguerci come brand aziendale, per esprimere una nostra emozione. L'elevata richiesta di colore è confermata dalle analisi di mercato relative ai pigmenti, che non solo evidenziano un aumento della richiesta dei colori, ma mettono in luce l'elevata potenzialità di realizzare ampi range di tonalità grazie alle soluzioni cromatiche disponibili. Uno dei modi più utilizzati per veicolare pigmenti organici ed inorganici è rappresentato dalla loro dispersione in mezzo liquido. A seconda dell'applicazione delle pitture da colorare, la scelta dei pigmenti e delle paste coloranti, deve essere fatta attentamente e accuratamente. Quando l'esigenza è di colorare pitture per esterno (le cosiddette pitture façade), la scelta dei pigmenti diventa cruciale nello sviluppo del sistema tintometrico, poiché è necessario garantire le performance dei rivestimenti quando soggetti a fenomeni ambientali quali piogge, luce solare, caldo e freddo. Il punto cardine nello sviluppo di un sistema tintometrico è la necessità di coprire la maggior parte dello spazio colore nella più ampia varietà di pitture e prodotti disponibili (pitture acriliche, alchiliche, ecc.), compresi le pitture minerali (silicati e silicici) ed i sistemi per isolamento termico a cappotto (External Thermal Insulation Composite Systems, ETICS). È chiaro quindi che la sfida è di ottenere la più ampia gamma di colori possibili mantenendo elevate le performance delle pitture per esterni. In questo articolo cercheremo di analizzare il delicato equilibrio tra la chimica e la struttura dei pigmenti inorganici, il loro tono colore, la forza colorante e le loro performance, quando esposti alle condizioni atmosferiche e ad ambiente aggressivi tipici dei sistemi per esterno.

PITTURE PER ESTERNI

Le pitture per esterni sono tipicamente formulate con alti valori di PVC (Pigment Volume Concentration) e vengono applicate su substrati che possono essere chimicamente attivi come ad esempio il cemento. Generalmente le pitture ad alti valori di PVC (anche sopra il valore critico di PVC) producono un film poroso nel quale possono penetrare sistemi gassosi come l'ossigeno e

which, in combination with UV rays, lead to the formation of an environment capable of easily breaking down the pigments. In the case of concrete, during the solidification reaction a hydrate crystalline phase made up of calcium silicate hydrate and calcium hydroxide forms which takes pH value systems to extremes takes place. By virtue of their chemical and physical properties organic pigments are highly sensitive to these operational conditions. It is thus evident that when developing tinting systems for exteriors it is advisable to use inorganic pigments which guarantee higher performance standards and resistance to aggressive environments.

INORGANIC PIGMENTS AND TINTING SYSTEMS

Inorganic pigments can be natural or synthetic (Figure 1) and are normally subdivided into complex inorganic pigments (Complex Inorganic Colored Pigments, CICP), metal oxides, metal salts, natural pigments (which include ochres and umbras) and others.

In contrast to organic pigments these do not contain highly vulnerable carbonaceous systems (which make for bright colours) and allow photochemical reactions typical of organic pigments to take place. The presence of heavy metals such as chrome or cobalt in some inorganic pigments usually leads operators to believe they are using toxic materials. However, the chemical valence of these metals (CrIII instead of CrVI), or their crystalline structure (calcination temperatures of over 1000°C lead to the formation of inert crystalline structures), means that inorganic pigments are considered non-toxic materials.

COLORIMETRIC DEVELOPMENT

As compared to white and black pigments, coloured pigments have absorption and scattering coefficients which vary according to wavelength, granulometry and particle form and their distribution determines pigment colour and coating ability.

In the development of a

l'aria che, in combinazione con i raggi UV, portano alla formazione di un ambiente in grado di degradare facilmente i pigmenti. Nel caso del cemento, durante la reazione di solidificazione viene a formarsi una fase cristallina idrata a base di silicati idrati di calcio e calcio idrossido, che portano il sistema a valori di pH molto estremi. I pigmenti organici, in virtù delle loro proprietà chimico-fisiche, sono molto sensibili a queste condizioni operative. È chiaro quindi che nello sviluppo di un sistema tintometrico dedicato agli esterni, è consigliabile utilizzare pigmenti inorganici che garantiscono maggiori performance e resistenza ad ambienti aggressivi.

PIGMENTI INORGANICI E SISTEMI TINTOMETRICI

I pigmenti inorganici possono essere naturali o sintetici (Figura 1) e solitamente vengono divisi in pigmenti inorganici complessi (Complex Inorganic Colored Pigments, CICP), ossidi metallici, sali metallici, pigmenti naturali (che includono tra i tanti anche gli umbra e gli oca) e altri.

A differenza dei pigmenti organici, in questi pigmenti non sono presenti sistemi carboniosi altamente vulnerabili (responsabili dei colori brillanti), prevenendo quindi le reazioni fotochimiche tipiche dei pigmenti organici. Solitamente la presenza in alcuni pigmenti inorganici di metalli pesanti come cromo o cobalto, induce l'operatore alla percezione di utilizzare un

materiale tossico. Tuttavia, grazie alle valenze chimiche dei metalli (CrIII invece di CrVI), o alla loro struttura cristallina (la calcinazione sopra i 1000°C conduce alla formazione di strutture cristalline inerti), i pigmenti inorganici sono considerati come materiali non tossici.

SVILUPPO COLORIMETRICO

Rispetto ai pigmenti bianchi e neri, quelli colorati sono caratterizzati da coefficienti di assorbimento e scattering che dipendono dalla lunghezza d'onda, dalla granulometria, dalla forma delle particelle, e la loro distribuzione determina il colore e il potere coprente dei pigmenti.

Nello sviluppo di un sistema

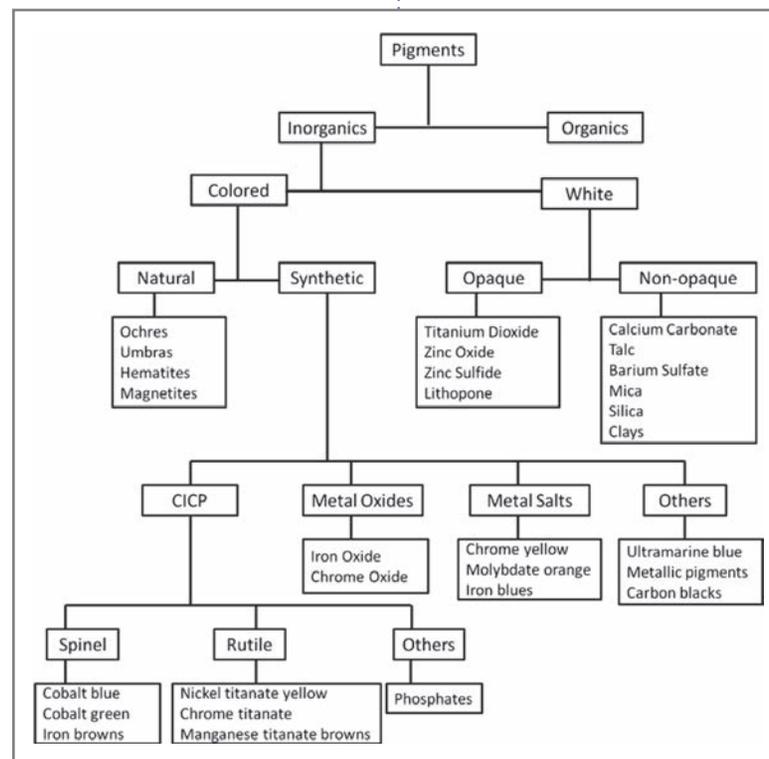


Fig. 1 Inorganic pigments available on the market
Pigmenti inorganici disponibili sul mercato

tinting system the combination of inorganic colours can satisfy both cost formulas and end paint performance requirements. It is thus of fundamental importance to understand which and which share of the colour space can be covered by a tinting system based exclusively on inorganic pigments. The limited share of the colour space which can be covered exclusively by these pigments is due to their limited efficacy from a colorimetric point of view which does not allow for the manufacture of the bright colours typically produced with organic pigments. To clarify this issue the results of research carried out using the two colour systems most commonly used in decorative coating have been set out below: the NCS system and the Butterfly system. The study framework was developed using a set of 11 Novomix pigment pastes made exclusively with inorganic pigments.

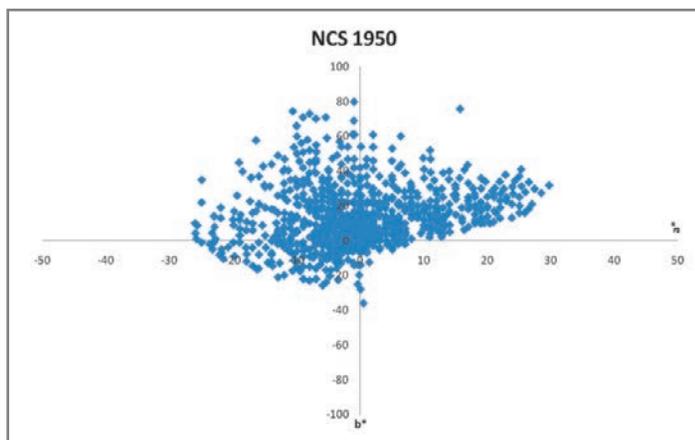


Fig. 2 The NCS system's colour space using inorganic colourant pastes (D65/10°)
Spazio colore del sistema NCS usando paste coloranti inorganiche (D65/10°)

Figure 2 shows the NCS system's colour space with colour coverage of around 58% at $\Delta E < 1$. It is clear from the graph that many colours cannot be obtained from inorganic pigments alone.

Similarly, figure 3 shows the Butterfly system's colour space. It is possible to make around 60% of the colour range from this inorganic pigment system (for $\Delta E < 1$). These colour range results show that the exclusive use of inorganic pigments results in a limited coverage of the colour space. As we will see, however, these colours are the best compromise solution between exterior performance and colour characteristics.

THE CHEMICAL-PHYSICAL PROPERTIES OF EXTERIOR PAINT

As well as the colorimetric aspect, one of the fundamentally important elements in the choice of pigments relates to their performance when they are exposed to atmospheric conditions. One of the most delicate issues is known

tintometrico, la combinazione di coloranti inorganici è tale da poter soddisfare sia i costi formula che le performance della pittura finale. Risulta quindi fondamentale capire quale e quanta parte dello spazio colore può essere coperto da un sistema tintometrico basato esclusivamente su pigmenti inorganici. La limitata parte dello spazio colore che può essere coperto dall'uso esclusivo di questi pigmenti, è dovuto alla loro poca efficacia dal punto di vista colorimetrico che non consente la produzione delle tinte brillanti tipiche dei coloranti organici. Per capire meglio questo punto, proponiamo di seguito i risultati di una ricerca realizzata usando i due sistemi cromatici più utilizzati in ambito di coating decorativo: il sistema NCS e il sistema Butterfly. Lo studio formulativo è stato sviluppato utilizzando un set di 11 paste coloranti Novomix, a base di soli pigmenti inorganici. In figura 2 viene visualizzato lo spazio colore risultante per il sistema NCS, la cui copertura cromatica è di circa il 58% a $\Delta E < 1$. Dal grafico è evidente come molti colori non possono essere ottenuti con una selezione di soli pigmenti inorganici. Analogamente, in figura 3 è riportato lo spazio colore del sistema Butterfly. Con il sistema a base pigmenti inorganici è stato possibile riprodurre circa il 60% della cartella colori (per $\Delta E < 1$).

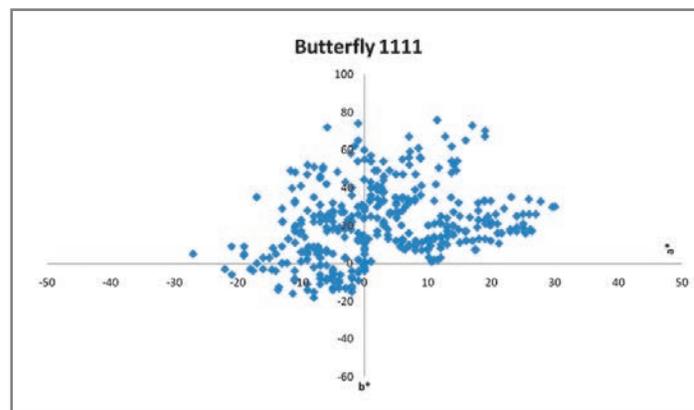


Fig. 3 The Butterfly system's colour space using inorganic pigment pastes (D65/10°)
Spazio colore del sistema Butterfly usando paste coloranti inorganiche (D65/10°)

Questi risultati mettono in luce come dal punto di vista cromatico, l'uso esclusivo di pigmenti inorganici porta alla produzione di una limitata porzione dello spazio colore. Tuttavia, come vedremo, questi colori risulteranno il miglior compromesso tra performance all'esterno e caratteristiche cromatiche.

PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE DELLE PITTURE PER ESTERNI

Oltre alla parte colorimetrica, uno degli aspetti fondamentali nella scelta dei pigmenti riguarda le loro performance quando esposti alle condizioni atmosferiche. Uno dei fenomeni

as fading and is due to gradual colorimetric changes in façade colour. This is normally caused by the exposure to light or atmospheric conditions of pigment pastes containing organic pigments. As the chemical structure of these pigments is highly sensitive to oxidation, the photochemical breakup via absorption of UV rays of organic pigments leads to colour fading on exteriors. Furthermore some atmospheric agents can lead to the production of free radicals capable of breaking up both organic resins and certain colour elements and causing the deterioration of the paint. This occurs because free radical reactions attack the resin and destroy the pigment's protective layer which then easily react to UV rays, water and oxygen and break down.

To better understand the performance of organic pigments on building façades as compared to that of inorganic pigments on acrylic paint, deterioration tests which compare an organic green with an inorganic chrome green have been done. The results are shown in Figure 4.

The results show that the high vulnerability of the aromatic rings and the double bonds of the phthalocyanine nucleus of the green organic pigment (responsible for this pigment's bright colour) cause a shift in visible colour following on from exposure to atmospheric agents. In the case of chrome green pigments (inorganic system free of photo-sensitive systems) no colorimetric shift is observable.

The use of organic pigments in exterior paint is thus limited to those paint systems with high resin quality (silicate, silicone and mineral paint systems are thus to be avoided) while inorganic pigment performance is guaranteed in all types of paint. This holds true for the majority of inorganic pigments. Some of these, however, are photosensitive leading to colour deviation as a result of the effect of charge transfer between the metals present in their chemical make-up. In such cases a paint system capable of absorbing its specific wavelength and disactivating the charge transfer process is needed. In other cases, some inorganic pigments require diverse solutions to guarantee performance in specific exterior painting systems. This is the case with highly alkaline materials such as silicate or lime based paint applied to concrete.

Let's use P.Y. 184 inorganic pigment as a case study - bismuth vanadium yellow. In highly alkaline environments (pH higher than 12) this pigment changes colour from yellow to colourless as a consequence of the formation of bismuth oxide/hydroxide. It is thus clear that wherever P.Y. 184 pigment is to be used in lime based systems, it is advisable to check that the paint has a pH value lower than 12 and keep it there.

più delicati è noto come scolorimento, dovuto al cambio graduale in termini colorimetrici, del colore in facciata. Questo fenomeno è causato tipicamente dall'esposizione alla luce o alle condizioni atmosferiche di paste coloranti contenenti pigmenti organici. Essendo la struttura chimica di questi pigmenti molto sensibile alle reazioni ossidative, la degradazione fotochimica per assorbimento delle radiazioni UV dei pigmenti organici, porta allo scolorimento della tinta in facciata. Inoltre alcuni agenti atmosferici possono portare alla produzione nel rivestimento di radicali liberi, in grado di decomporre sia le resine organiche che alcuni elementi coloranti causando quindi degrado della pittura. Questo



Fig. 4
Atmospheric deterioration performance of organic green immediately after painting (a) and after six months of exposure to atmospheric agents (c) and inorganic chrome green immediately after painting (b) and after six months of exposure to atmospheric agents (d)
Performance sul degrado atmosferico di verde organico a tempo zero (a) e dopo sei mesi di esposizione agli agenti (c), e del verde cromo inorganico a tempo zero (b) e dopo sei mesi di esposizione agli agenti (d)

perché le reazioni radicaliche, attaccando la resina, portano alla distruzione del layer protettivo del pigmento il quale può reagire facilmente con le radiazioni UV, con l'acqua e l'ossigeno, degradando. Per capire meglio le performance in facciata dei pigmenti organici rispetto ai pigmenti inorganici su pittura acrilica, sono stati eseguiti dei test di degrado comparando un verde organico contro un verde cromo inorganico. I risultati sono riportati in Figura 4.

I risultati evidenziano come l'elevata vulnerabilità degli anelli aromatici e dei doppi legami nel nucleo ftalocianinico del pigmento verde organico (responsabile del colore brillante di questo pigmento), causino, in seguito a degrado da agenti atmosferici, uno shift del colore esposto. Nel caso del pigmento verde cromo (sistema inorganico privo di sistemi fotosensibili), non viene osservato nessun effetto di shift colorimetrico. L'uso di pigmenti organici in pitture per esterni è, quindi, limitato a quei sistemi vernicianti con alta qualità di resine (da evitare quindi sistemi a base silicati, siliconici e pitture minerali), mentre le performance dei pigmenti inorganici sono garantite per tutti i tipi di pitture. Questa situazione è vera per la maggior parte dei pigmenti inorganici. Tuttavia, alcuni di essi possono essere foto-sensibili portando alla

INORGANIC, IR REFLECTING PIGMENTS

In this last section we will look at an innovative quality of inorganic pigments which are capable of reflecting the infra-red solar component, the main cause of building exterior overheating. While white surfaces tend to reflect the majority of the sun's rays, coloured coatings only reflect some of these. Common sense might thus lead us to suppose that the darker the colour the more radiation is absorbed into the visible region. However two pigments can have the same visible region absorption (defined on the percentage scale known as Light Reflectance Value, LRV) characteristics but have different absorption characteristics in the infra-red region (correlating to Total Solar Reflectance values, TSR) and leading to temperature differences on building façades. As temperature also acts as a catalyst for certain coating deterioration reactions, the ability to control temperatures and keep them down guarantees a longer life cycle for the coating itself. An innovative solution is offered by inorganic IR-reflecting pigments which limit the heating up of the building, and consequently of the insulation substrate of the building itself. The solar spectrum is made up of 45% of IR radiation (Figure 5). It is thus clear that in limiting the absorption of infra-red radiation the choice of inorganic IR-reflecting pigments brings benefits in terms of both environmental impact and financial savings.

Let's consider, for example, a traditional black oxide pigment which absorbs most of the sun's energy with total reflectance values (TSR) of 5%. In this case, using an IR reflecting pigment (P.Br. 29) leads to a 30% rise in TSR values thus bringing notable benefits in terms of infra-red reflectance, cooling down the building's outer walls and lowering thermal deterioration of the pigment's polymer structure meaning a longer life cycle for the coating itself (Figure 6). Similar data has been obtained for pigment pastes based on P.B. pigments. 28 (blue), P.G. 50 (green), P.V. 23 (violet), P.Y. 53 (yellow), P.Br. 24 (orange) and P.R. 101 (red). The use of these pigment pastes in a tinting system not only allows for significant improvements in terms of total sun reflectance but provides clients with a highly innovative product. The IR reflecting properties of the pigments are confirmed

deviazione del tono colore come conseguenza dell'effetto di charge transfer tra i metalli presenti nella loro struttura chimica. In questi casi, è necessario utilizzare un sistema verniciante in grado di assorbire la lunghezza d'onda specifica disattivando il processo di charge transfer.

In altri casi, alcuni pigmenti inorganici richiedono soluzioni diverse per garantire la loro performance in particolari sistemi vernicianti per esterno. È il caso di materiali altamente alcalini, come ad esempio una pittura ai silicati o a base calce applicata al cemento. Consideriamo il caso del pigmento inorganico P.Y. 184, giallo bismuto vanadato. In ambienti fortemente alcalini (pH maggiore di 12), questo pigmento cambia il proprio colore da giallo ad incolore come conseguenza della formazione dell'ossido idrossido di bismuto.

È chiaro quindi come, qualora si voglia utilizzare il pigmento P.Y. 184 in sistemi a base calce, sia consigliabile controllare e mantenere il pH della pittura a valori inferiori a 12.

PIGMENTI INORGANICI IR-RIFLETTENTI

In questa ultima parte, viene discussa una proprietà innovativa di alcuni pigmenti inorganici in grado di riflettere la componente solare infrarossa,

causa principale del surriscaldamento esterno degli edifici. Mentre le superfici bianche tendono a riflettere la maggior parte delle radiazioni solari, i rivestimenti colorati riflettono solo una parte della stessa. L'intuizione ci porta a pensare che più scuro è il colore e più la radiazione è assorbita nell'area del visibile. Tuttavia, due pigmenti possono avere lo stesso assorbimento nel visibile (definito con la scala percentuale nota come Light Reflectance Value, LRV), ma avere caratteristiche di assorbimento diverse nell'area infrarossa (correlata con i valori di Total Solar Reflectance, TSR), conducendo a differenze nella temperatura in facciata. Poiché anche la temperatura è catalizzatore di alcune reazioni di degradazione del rivestimento, la possibilità di controllare la temperatura mantenendola bassa, garantisce tempi di vita più lunghi del rivestimento stesso.

Una soluzione innovativa è offerta dall'utilizzo di pigmenti inorganici IR-riflettenti, che permettono di limitare in ma-

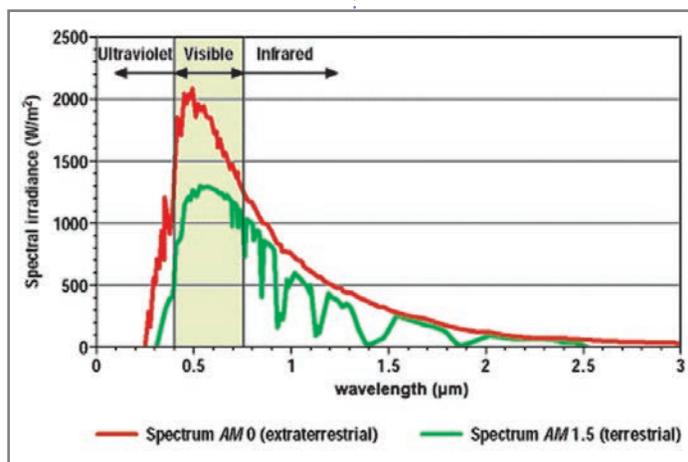


Fig. 5 Solar spectrum diagram)
Diagramma dello spettro solare



Fig. 6 Reflectance curve for IR reflecting black oxide (in black, average TSR of 30%) and traditional black oxide (in red, average TSR, 5%)

Curva di riflettanza per il nero ossido IR riflettente (in nero, TSR medio pari a 30%) e nero ossido tradizionale (in rosso, TSR medio 5%)

by the results of surface temperature measurement (Figures 7 and 8, the colours are horizontal and the temperatures in °C vertical) using the EuroColori EnergySaver range of pigment pastes. The first of these illustrates the differences found between the IR-reflecting pigment (in green) and its oxide counterpart for exteriors (red) over quartz (Figure 7). The second, on the other hand, shows the findings for ETICS pigments used in thick finish coatings (Figure 8).

This means that as these inorganic pigments are less sensitive to photo-oxidation and capable of lowering façade temperatures they can be easily integrated into any tinting system.

.....

niera significativa il riscaldamento del rivestimento, e di conseguenza, del substrato isolante e dell'edificio stesso. Lo spettro solare è costituito per 45% di radiazione IR (Figura 5). È chiaro quindi che la scelta di pigmenti inorganici IR-riflettenti, in grado quindi di limitare l'assorbimento della radiazione infrarossa, permette di avere benefici sia a livello di impatto ambientale, sia a livello di risparmio economico. Consideriamo ad esempio un colorante a base di nero ossido tradizionale, il quale assorbe gran parte dell'energia solare con valore di riflettanza solare totale, TSR del 5%. In questo caso, la scelta di un pigmento IR riflettente (P.Br. 29) conduce all'aumento del valore di TSR del 30%, portando quindi notevoli benefici in termini di riflessione della componente infrarossa, al raffreddamento delle superfici esterne, a minore degradazione termica della struttura polimerica del pigmento e una più lunga durata del rivestimento stesso (Figura 6). Dati analoghi sono stati ottenuti per paste coloranti a base di pigmenti P.B. 28 (blu), P.G. 50 (verde), P.V. 23 (violetto), P.Y. 53 (giallo), P.Br. 24 (arancio) e P.R. 101 (rosso). L'utilizzo di queste paste coloranti in un sistema tintometrico, permette non solo di avere grandi miglioramenti in termini di riflessione solare totale, ma di garantire al cliente un prodotto altamente innovativo. Le proprietà IR riflettenti dei coloranti sono confermate dai risultati della misurazione della temperatura di superficie (Figura 7 e Figura 8, in ascissa i colori, in ordinata le tem-

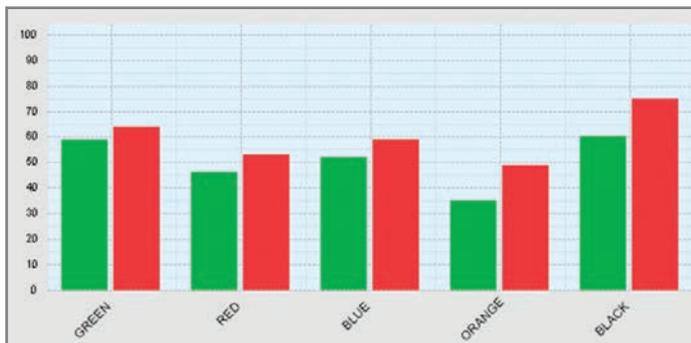


Fig. 7 Tests involving exposing a coloured quartz coating
Test condotti esponendo un rivestimento al quarzo colorato

CONCLUSION

This article has shown that inorganic pigments are the best solution for exterior painting tinting systems.

The use of such pigments provides us with the best colour, cost formula and long term performance compromise solutions.

REFERENCES

ISO 11341: legislation regulating the stability of pigments when exposed to atmospheric agents.

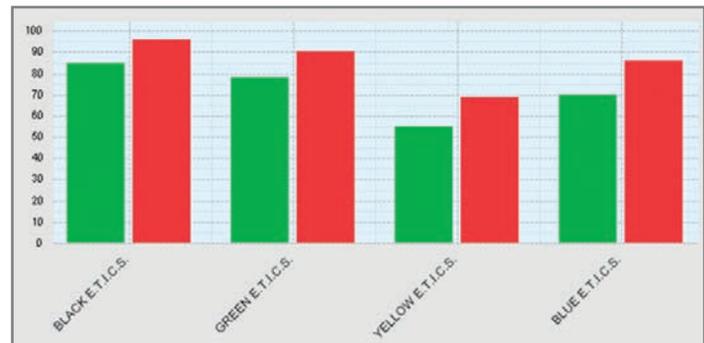


Fig. 8 Tests involving exposing an ETICS coloured external insulation layer
Test condotti esponendo un rivestimento ETICS a cappotto colorato

perature rilevate in °C) utilizzando la linea di paste coloranti EnergySaver di EuroColori.

Il primo presenta le differenze rilevate tra il colorante IR-ri-flettente (in verde) e l'omologo ossido da esterni (in rosso) in rivestimento al quarzo (Figura 7). Il secondo, invece, riporta le misurazioni su coloranti utilizzati in rivestimento a spessore ETICS (Figura 8). Questo significa che tali pigmenti inorganici essendo meno sensibili alla foto ossidazione ed essendo in grado di abbassare la temperatura in facciata, risultano coloranti altamente integrabili in qualsiasi sistema tintometrico.



about the author

Dr. Filippo Busolo received his PhD in Chemical Science from the University of Padova (Italy). After the PhD, he worked on nanomaterials and inorganic pigments and fillers in Spain and in Italy. Now he is the Project Manager at Nuova EuroColori srl, Italy where he is responsible for the tinting system development team.

Dr. Filippo Busolo ha conseguito il Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche all'Università di Padova (Italia). Dopo il Dottorato, ha lavorato sui nanomateriali e sui pigmenti inorganici e fillers in Spagna e in Italia. Attualmente è Project Manager presso Nuova EuroColori srl, dove è a capo del team di sviluppo di sistemi tintometrici.

CONCLUSIONE

In questo articolo sono state descritte le ragioni per cui pigmenti inorganici siano la miglior soluzione nella realizzazione di un sistema tintometrico per pitture per esterni. L'utilizzo di questi pigmenti consente quindi di ottenere i migliori compromessi in termini di colore, costo formula e performance nel tempo.