

# Exploring Next Generation Methods in TiO<sub>2</sub> Optimization



■ Dr. Denis Ruhlmann & Mr. Mehdi Bouzid - Coatex Group (part of Arkema)

## INTRODUCTION

One of a Paint Formulators' constant concerns is to find ways to reduce Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) amounts in coatings formulations without compromising key paint qualities their customers desire. Due to increasing TiO<sub>2</sub> consumption worldwide and unchanged production capacities in the United States and in Western Europe, TiO<sub>2</sub> prices increased recently by more than 50%. Such uncertainties are difficult to manage for paint makers.

## HOW TO FACE THE SITUATION?

Paint makers adapt to this volatility considering several options. Using cheaper TiO<sub>2</sub> grades is one of them, but in cases of general market shortages,

price differences tend to be less for TiO<sub>2</sub> obtained from a similar technology. Some cost saving can be achieved considering TiO<sub>2</sub> obtained from another technology and as such more buyers are increasingly interested in TiO<sub>2</sub> produced in Asia and more specifically in China.

Most of the TiO<sub>2</sub> grades produced in Asia are obtained from the sulphate route process, which is considered to generate TiO<sub>2</sub> of lower quality and more difficult to formulate than the ones obtained from the chloride route, which are mostly produced in the United States and Western Europe. Additionally, the sulphate route process is known to generate more waste while consuming more water. For environmental reasons, the Chinese government recently affirmed its commitment to restrict the sulphate

route to the benefit of the chloride route for the coming investments. Beside the environmental concern, the Chinese government's aim is that China also becomes a first rank supplier for high quality TiO<sub>2</sub> grades which are able to compete with the grades produced in Western Europe and the United States.

Any strategy of reducing formulation costs by using cheaper TiO<sub>2</sub> grades may only be a short term approach, which does not prevent intensive laboratory work with no further guarantee to achieve the necessary and expected results. Furthermore, American TiO<sub>2</sub> suppliers have invested substantial resources in designing high quality, stable and easy to use TiO<sub>2</sub> slurries, which is highly correlated to the quality of the TiO<sub>2</sub> itself. Using slurries made of cheaper TiO<sub>2</sub> grades in the United

States or Western Europe would require asking Asian manufacturers to design slurries stable enough to withstand long oceanic transportation times of several weeks and months of storage – neither of which is simple or realistic - or for the paint makers to employ designing and making the mineral slurries themselves, thus resulting in significant development and process investments.

## USING LESS OF TiO<sub>2</sub> RATHER THAN CHEAPER BUT LOW QUALITY TiO<sub>2</sub>

A long term strategic and more environmentally sustainable approach is clearly to reduce the need for TiO<sub>2</sub>. A way of saving amounts of TiO<sub>2</sub> was already investigated many years ago by using specific organic polymer (e.g.

# Esplorare le tecniche di nuova generazione per l'ottimizzazione del TiO<sub>2</sub>



■ Dr. Denis Ruhlmann & Mr. Mehdi Bouzid - Coatex Group (parte di Arkema)

## INTRODUZIONE

Una delle preoccupazioni principali dei formulatori di pitture è la definizione di nuove modalità di riduzione delle quantità di biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) presenti nelle formulazioni, senza compromettere le qualità chiave della pittura richieste dalla clientela. A seguito del consumo crescente di TiO<sub>2</sub> in tutto il mondo e dei volumi di produzione che sono rimasti invariati negli Stati Uniti e negli stati dell'Europa occidentale, i prezzi del TiO<sub>2</sub> sono recentemente aumentati di più del 50%. Queste situazioni di incertezza sono difficili da gestire per i produttori di pitture.

## COME FAR FRONTE A QUESTA SITUAZIONE?

I produttori di pitture si adeguano a queste variazioni tenendo conto di varie

opzioni. Una di queste è l'utilizzo di varianti di TiO<sub>2</sub> dal costo inferiore, ma in caso di una carenza generale della disponibilità sul mercato, le differenze di prezzo tendono ad essere meno rilevanti per quanto riguarda il TiO<sub>2</sub> ottenuto da una tecnologia simile. Un certo risparmio è ottenibile con l'uso del TiO<sub>2</sub> prodotto con un'altra tecnologia e un numero crescente di acquirenti è sempre più interessato al TiO<sub>2</sub> prodotto in Asia, più specificatamente in Cina. La maggior parte delle varianti del TiO<sub>2</sub> prodotte in Asia sono ricavate dal processo al solfato, che si ritiene fornisca TiO<sub>2</sub> di qualità inferiore e che è più difficile da formulare rispetto a quello ottenuto dal processo del cloruro, prevalente negli Stati Uniti d'America e negli stati dell'Europa occidentale. Inoltre, è noto che il processo al solfato genera una quantità superiore di prodotti di scarto con un consumo superiore di

acqua. Per ragioni ambientali, il governo cinese ha confermato recentemente il proprio impegno nel limitare il processo al solfato a vantaggio di quello al cloruro, in vista dei futuri investimenti. Oltre al tema dell'ambientalismo, l'obiettivo perseguito dal governo cinese è che la Cina diventi uno dei principali fornitori di varianti di TiO<sub>2</sub> di alta qualità, in grado di competere con le varianti prodotte nei paesi dell'Europa occidentale e degli Stati Uniti. Tutte le tecniche adottate per ridurre i costi delle formulazioni utilizzando varianti di TiO<sub>2</sub> meno costose possono offrire soltanto una soluzione a breve termine che non evita un intenso lavoro di laboratorio e che non garantisce il conseguimento dei risultati richiesti e attesi. Oltre a ciò, i fornitori di TiO<sub>2</sub> americani hanno investito risorse sostanziali nello sviluppo di fanghi di TiO<sub>2</sub> di alta qualità, stabili e facili da usare, requisiti strettamente legati alla qualità del TiO<sub>2</sub>

stesso. L'impiego dei fanghi realizzati con varianti di TiO<sub>2</sub> dal costo inferiore negli Stati Uniti o nei paesi dell'Europa occidentale imporrebbe ai produttori asiatici di mettere a punto fanghi sufficientemente stabili da resistere ai tempi lunghi dei trasporti oceanici, pari a diverse settimane e ad operazioni di stoccaggio della durata di mesi, il che non è né semplice o realistico, o ancora ai produttori di pitture di utilizzare, sviluppare e realizzare loro stessi fanghi minerali, attuando procedure e investimenti significativi nel processo produttivo.

## UTILIZZO DI QUANTITÀ INFERIORI DI TiO<sub>2</sub> ANZICHÉ VARIANTI DI TiO<sub>2</sub> MENO COSTOSE MA DI QUALITÀ INFERIORE

Una scelta strategica con effetti a lungo termine e sostenibile dal punto di

hollow sphere shaped).

Reformulation with such polymers involves changes both on the binder and  $TiO_2$  side. In order to achieve the maximum benefit from the change, paint makers often must rely on the reformulation proposals made by organic pigment suppliers that generally also highlight synergistic effects with binders from the same supplier. Despite its success, the approach limits the flexibility of formulation and implies that the formulation already incorporates a significant amount of binder.

Most paint makers are now looking for the next milestone, i.e., saving more of  $TiO_2$  than previously achieved and extending the savings options to all types of formulations, even the ones showing a lower amount of binder. More innovative ways of saving  $TiO_2$  are therefore required at the same time less binder dependant and more focused the intrinsic valorisation of  $TiO_2$  particles.

High  $TiO_2$  valorisation simply sets the following target: to achieve the best dispersion and stabilization of  $TiO_2$

particles in the water phase, both in diluted and in highest concentration conditions. Highest concentration conditions are related to the latest stages of the drying process of the paint film, while diluted conditions are related to the mill base or slurry making, as well as to the bulk stability over time.

### DISPERSANTS MUST GET ALL THE ATTENTION OF FORMULATORS

The quality of dispersion and stabilization of  $TiO_2$  particles in diluted conditions depends mainly on the use of well adapted dispersants.

Dispersants are required when

significant amounts of fine fillers or pigment particles are added to water to make the mill base. Deflocculation is needed because particles of a powdered pigment tend to agglomerate during storage in bulk or big bags, due to the combined compression and remaining moisture. The added dispersant plays the dual role of lubricant and dissociative agent and once the particles are de-agglomerated, it interacts with their surface by forming a protective organic layer. Once wrapped around the particle, it contributes to build an additional layer made of positive charges (Figure 1) that opposes the attraction tendency between the particles.

Stability of the particles suspension is ensured by both the reinforcement of the electrostatic repulsion potential, thanks to the double ionic layer and by the steric hindrance effect (Figure 2). When playing on the ionic mechanisms is more difficult or even not possible, the use of non-ionic dispersants should be considered. Dispersants adapted for the dispersion of mineral particles in water and showing a reduced ionic character offer new potentials & insights for the formulators. Instead of wrapping the surface of the mineral particles, non-ionic dispersants ensure their spacing due to a comb structure based on long ethoxylated moieties. That way of stabilization can be adapted for titanium dioxide

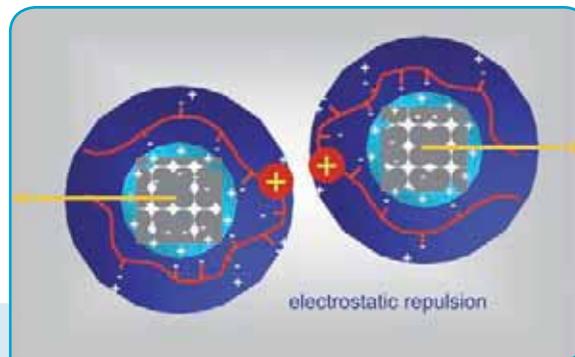


Fig. 1  
Adsorption of a polyacrylic type dispersant on particles of fillers: electrostatic repulsion mechanism  
Adsorbimento di un dispersante di tipo poliaccrilico sulle particelle dei riempitivi: meccanismo di repulsione elettrostatica

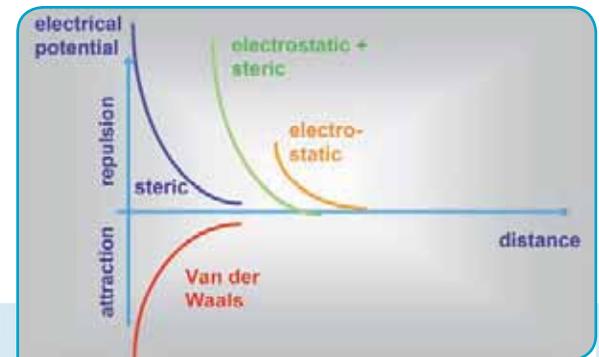


Fig. 2  
Attraction and repulsion forces against distance from the particle surface  
Forze di attrazione e di repulsione in funzione della distanza dalla superficie della particella



vista ambientale è rappresentata chiaramente dalla riduzione della quantità di  $TiO_2$ . Una modalità per risparmiare quantità di  $TiO_2$  è già stata studiata molti anni fa utilizzando un polimero organico specifico (ad esempio con forma a sfera cava).

La nuova formulazione con questi polimeri implica delle variazioni sia del legante che del  $TiO_2$ . Al fine di ottenere il massimo beneficio da questa transizione, i produttori di pitture devono spesso affidarsi alle nuove tecniche di formulazione proposte dai fornitori di pigmenti organici, mettendo in luce inoltre gli effetti sinergici ottenibili con i leganti provenienti dallo stesso fornitore. Nonostante si tratti di una soluzione che arreca i propri vantaggi, essa limita la flessibilità della formulazione implicando che la formulazione incorpori di per sé un quantitativo significativo di legante.

La maggior parte dei produttori di pitture mira al prossimo importante traguardo, vale a dire, risparmiare quantità superiori di  $TiO_2$  rispetto al passato estendendo le possibilità di riduzione a tutte le tipologie di

formulazione, anche a quelle contenenti quantità inferiori di legante. Sono quindi richieste soluzioni tecniche più innovative finalizzate alla riduzione delle particelle di  $TiO_2$ , allo stesso tempo meno dipendenti dal legante e più centrate sulla valorizzazione intrinseca delle particelle di  $TiO_2$ .

L'alta valorizzazione del  $TiO_2$  fissa il seguente obiettivo: raggiungere la migliore dispersione e stabilizzazione delle particelle di  $TiO_2$  nella fase acquosa, sia in condizioni di concentrazione massima che di diluizione. Le condizioni di massima concentrazione sono correlate alle fasi finali del processo di essiccazione del film di pittura, mentre la diluizione è correlata alla produzione del mill-base o del fango così come alla stabilità del prodotto in volume nel corso del tempo.

### I DISPERSANTI DEVONO POLARIZZARE L'ATTENZIONE DEI FORMULATORI

La qualità della dispersione e della stabilizzazione delle particelle del  $TiO_2$  nelle condizioni di diluizione dipende principalmente dall'impiego di dispersanti adattati alle esigenze.

I dispersanti sono richiesti nei casi in cui vengano aggiunte nell'acqua quantità significative di riempitivi fini o di particelle di pigmento per la produzione del millbase. Si deve procedere alla deflocculazione in quanto le particelle di un pigmento in polvere tendono ad agglomerarsi durante la fase di stoccaggio nei sacchi o in quantità sfuse, a causa della compressione e dell'umidità residua. Il dispersante in aggiunta agisce sia da lubrificante che da agente dissociativo e una volta che le particelle si separano, esso interagisce con la superficie

formando uno strato organico protettivo. Avvolgendo la particella, esso contribuisce a creare uno strato aggiuntivo a carica positiva (fig. 1) che contrasta la tendenza all'attrazione fra le particelle. La stabilità della sospensione delle particelle è garantita dal rinforzo del potenziale di repulsione elettrostatica, grazie al doppio strato ionico e all'effetto di impedimento sterico (fig. 2). Nei casi in cui sia meno facile o impossibile intervenire sui meccanismi ionici, deve essere preso in considerazione l'utilizzo dei dispersanti non-ionici. I dispersanti adattati al processo di dispersione delle particelle minerali nell'acqua, di natura meno marcatamente ionica offrono ai formulatori nuove potenzialità e spunti di ricerca. Aniché avvolgere la superficie delle particelle minerali, i dispersanti non ionici rendono possibile la distanziamento

or extenders such as precipitated or natural ultra fine calcium carbonate. Stabilization by spacing also brings advantages for the dispersion of nano-sized mineral particles and gives more flexibility regarding the pH adjustment.

### SELECTING THE BEST ADAPTED DISPERSANTS RATHER THAN THE UNIVERSAL ONES

Acrylic based dispersants are shown to provide decisive advantages in terms of effectiveness, stability and water resistance and therefore often replace the older generation of phosphate based dispersants: tripolyphosphates (TPP), pyrophosphates or hexameta-phosphates (HMP). In particular, acrylic based dispersants offer a long lasting stabilization effect when the paint is stored at temperatures higher than room temperature. It is not the case with polyphosphate dispersants which suffer from degradation by hydrolysis in the same conditions.

When it is necessary to disperse specific or very fine fillers and

pigments such as  $TiO_2$ , the use of dispersants based on a co-polymeric structure must be considered. Acrylic based monomers can be combined with esters or monomers showing a hydrophobic character. Side chains bearing hydrophobic end groups can also be grafted to interact in specific ways with hydrophobically modified pigment or binder particles. They can also contribute to an increased hydrophobic character of freshly applied coatings (early rain resistance) and of dried coatings (scrub resistance).

### HOW TO OPTIMIZE THE DISPERSION OF $TiO_2$

A first way of optimizing the use of  $TiO_2$  is to ensure its proper dispersion in water when making the mill base.

A powerful stirrer should be preferred and enough time for the operation spent (at least 20 minutes). The dispersant system shall also contribute to better deflocculation and stabilization of  $TiO_2$ . Therefore, replacing the so called "universal" additives is highly recommended, as pure performance on  $TiO_2$  is often compromised by the universal character. Using better adapted dispersants can obviously lead to significant amounts of  $TiO_2$  savings. The optical effectiveness of  $TiO_2$  depends on the design and quality of the grade considered. Selection tables or technical data sheets help choose the proper  $TiO_2$  grade. The claimed characteristics and features correspond to the powdered pigment as it is designed and produced. The same should be recovered once the pigment is dispersed in water.

Optical effectiveness depends on light scattering, which is enhanced with the use of very fine mineral particles (less than 1 micron). Light scattering efficiency comes from reflected and refracted light onto small particles and diminishes when particles become bigger. It is the case as well for agglomerated particles, which can be assimilated to larger sized particles (Figure 3). Agglomerated particles remain when the powered pigment has not been deflocculated properly at the mill base stage or form when pigment particles begin to flocculate once dispersed in the water phase. In both cases, it is to revert to the deflocculation process whose achievement is based not only on the stirring efficiency and time but also on the proper selection of the dispersing additives.

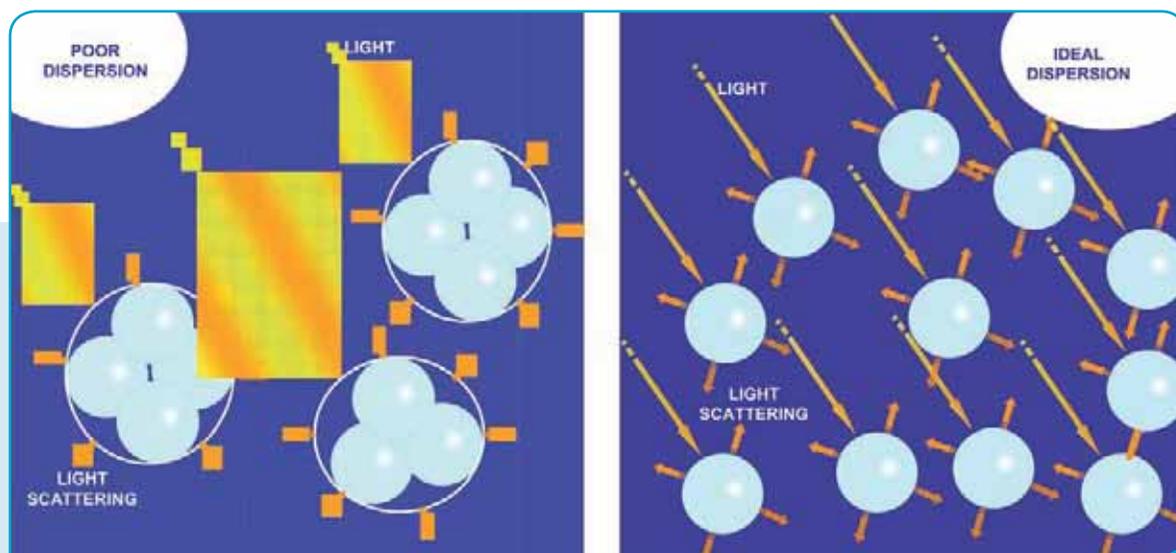


Fig. 3 Schematic representation of light scattering potential on poorly dispersed and ideally dispersed pigments  
Rappresentazione schematica del potenziale di diffusione della luce sui pigmenti scarsamente e pienamente dispersi



grazie alla struttura a pettine costituita dai gruppi etossilati lunghi. Questa modalità di stabilizzazione può essere adattata per il biossido di titanio o le cariche, quali ad esempio il carbonato di calcio ultrafine precipitato o naturale. La stabilizzazione per distanziamento arreca inoltre vantaggi alla dispersione delle particelle minerali nanometriche offrendo una superiore flessibilità riguardo l'adeguamento del pH.

### LA SELEZIONE DEI DISPERDENTI PIÙ IDONEI RISPETTO A QUELLI D'USO UNIVERSALE

I disperdenti a base di acriliche offrono chiaramente vantaggi significativi in termini di efficacia, di stabilità e di resistenza all'acqua e, di conseguenza, sostituiscono spesso la generazione precedente dei disperdenti a base di fosfati: tripolifosfati (TPP), pirofosfati o esametafosfati (HMP). In particolare, i disperdenti a base di acriliche danno un effetto di stabilizzazione a lungo termine nei casi in cui la pittura sia stoccata a temperature superiori rispetto alla

temperatura ambiente. Non è questo il caso con i disperdenti a base di polifosfati, che sono suscettibili di degradazione per idrolisi alle stesse condizioni. Quando è necessario disperdere riempitivi e pigmenti specifici o molto fini, quali il  $TiO_2$ , è bene prendere in considerazione l'impiego dei disperdenti con struttura copolimerica. I monomeri a base di acriliche possono essere combinati con gli esteri o i monomeri a carattere idrofobo. Le catene laterali con gruppi terminali idrofobi possono essere anch'esse innestate per

interagire secondo modalità specifiche con il pigmento a modificazione idrofoba oppure con le particelle del legante. Essi possono inoltre contribuire ad accentuare la natura idrofoba dei rivestimenti appena applicati (resistenza precoce alla pioggia) e dei rivestimenti essiccati (resistenza allo sfregamento).

### COME OTTIMIZZARE LA DISPERSIONE DEL $TiO_2$

Una prima tecnica per ottimizzare l'impiego del  $TiO_2$  consiste nel garantire la

dispersione adeguata in acqua durante la fase di produzione del millbase. Si suggerisce l'impiego di un agitatore efficace e il tempo necessario per eseguire l'operazione (almeno 20 minuti). Il sistema disperdente deve inoltre contribuire a migliorare la deflocculazione e la stabilizzazione del  $TiO_2$ . Quindi, si raccomanda di sostituire gli additivi cosiddetti "universali", dal momento che l'effetto puro sul  $TiO_2$  viene spesso compromesso dalla loro natura polifunzionale. L'impiego di disperdenti più idonei può ovviamente

It shows how easy it is to compromise  $\text{TiO}_2$  optical activity, i.e., opacity, when dispersants chosen are not fully adapted to the specific paint formulations to be made.

## NEW OUTLOOK USING THE CO-DISPERSANT APPROACH

The co-dispersant approach combines the use of an acrylic type dispersant (homopolymeric or copolymeric) and a specific additive technology developed by Coatex called Bumper Technology™. Bumper Technology™ is a new proprietary dispersing technology platform developed to help formulators reduce titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) levels in coatings. This patented additive technology optimizes dispersion and prevents flocculation of particles while using less pigment and maintaining or improving critical optical properties of the paint. Bumper Technology™ is compatible across a wide PVC and binder range.

Acrylic type dispersants enable the reinforced electrostatic repulsion

potential between the particles and therefore help deflocculate and stabilize  $\text{TiO}_2$  particles (Fig. 4).

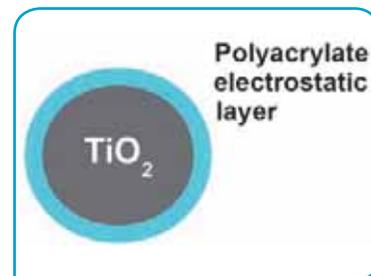
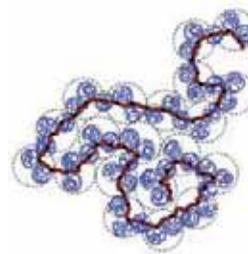


Fig.4  
Acrylic dispersant working principle  
Meccanismo funzionale del disperdente acrilico

Bumper Technology™ (Bumper) shows a low ionic character thanks to a reduced acrylic backbone on which long alkoxyated side chains are grafted (Fig. 5). The acrylic backbone ensures the water solubility of the additive. Its accessibility is governed mainly by the spreading rate of the alkoxyated chain (PEG, i.e., polyethylene oxide glycol chains) making it easily accessible or not to the cations.



Polymethacrylate backbone  
Polyethylene oxide side chains  
(Mn from 500 to 5000 g/mol)

Fig.5  
Bumper configuration  
Configurazione di Bumper

When the water amount begins to evaporate and the coating starts to dry (high concentration conditions), PEG chains force the polymer to precipitate on the mineral surface as the osmotic pressure becomes too high (Fig. 6). PEG chain length can tune the precipitation

rate and the molecular weight of the Bumper the spacing distance. On the following figure, the needed distances for good spacing of  $\text{TiO}_2$  at the end of the drying process are reported. The targeted dimension for the Bumpers is in the 20-40 nm range.

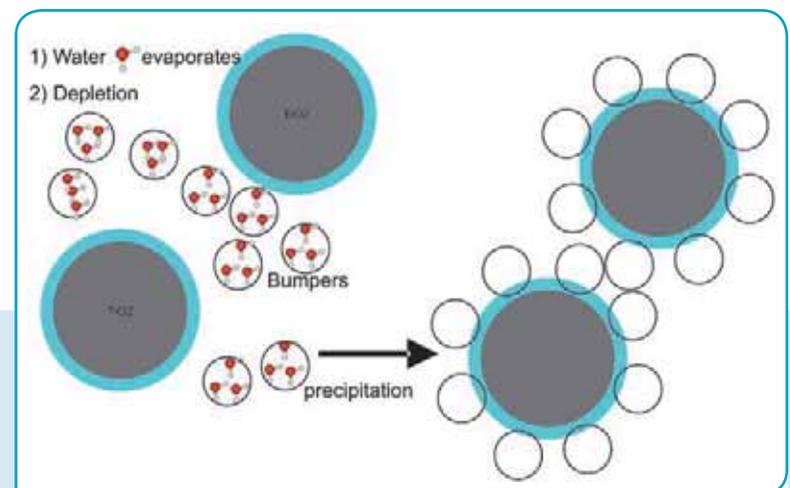


Fig. 6  
Bumpers positioning in diluted and concentrated conditions  
Posizionamento di Bumper in condizioni di diluizione e di concentrazione



consentire una riduzione significativa delle quantità di  $\text{TiO}_2$ .

L'efficacia ottica del  $\text{TiO}_2$  dipende dallo sviluppo e dalla qualità della variante presa in considerazione. Le tabelle di selezione o i dati tecnici aiutano a scegliere la variante appropriata di  $\text{TiO}_2$ . Le caratteristiche e le particolarità dichiarate corrispondono al pigmento in polvere come è stato sviluppato e prodotto, da ripristinare una volta che il pigmento è stato disperso in acqua. L'efficacia ottica dipende dalla diffusione della luce, migliorata con l'utilizzo di particelle minerali molto fini (meno di 1 micron). L'efficacia della diffusione della luce deriva dalla luce riflessa e prodotta dalla rifrazione sulle particelle di piccole dimensioni e diminuisce quando le particelle diventano più grandi. È il caso anche delle particelle agglomerate, che possono essere assimilate da particelle di dimensioni superiori (fig. 3). Le particelle agglomerate si mantengono tali quando il pigmento in polvere non è stato adeguatamente deflocculato nella fase del millbase oppure si formano quando le particelle

di pigmento iniziano a flocculare una volta disperse nella fase acquosa. In entrambi i casi, si deve ripristinare il processo di deflocculazione, il cui esito si basa non soltanto sull'efficacia dell'azione di agitazione e dal tempo, ma anche sulla selezione idonea degli additivi in dispersione.

Si dimostra quanto facilmente possa essere compromessa l'efficacia ottica del  $\text{TiO}_2$ , vale a dire l'opacità quando i disperdenti selezionati non si adattano pienamente alle formulazioni della specifica pittura.

## NUOVE PROSPETTIVE CON LA TECNOLOGIA DEL CODISPERSENTE

La tecnica del codisperdente si basa sull'utilizzo combinato di un disperdente di tipo acrilico (omopolimerico o copolimerico) e di una tecnologia specifica dell'additivo messa a punto da Coatex, denominata Bumper Technology™. Bumper Technology™ è una nuova piattaforma tecnologica brevettata del disperdente, che è stata sviluppata per aiutare i

formulatori a ridurre i livelli di biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) nei rivestimenti. Questa tecnologia brevettata dell'additivo ottimizza la dispersione prevenendo la flocculazione delle particelle con l'utilizzo di quantità inferiori di pigmento e mantenendo o migliorando le proprietà ottiche critiche della pittura. Bumper Technology™ è compatibile con l'intera gamma PVC e con tutte le serie di leganti.

I disperdenti di tipo acrilico offrono il potenziale di repulsione elettrostatica rinforzata fra le particelle e quindi facilitano la deflocculazione e la stabilizzazione delle particelle di  $\text{TiO}_2$ . (Fig. 4) Bumper Technology™ (Bumper) presenta una natura meno ionica grazie alla catena acrilica ridotta su cui si

innestano le catene laterali alcoxilate lunghe (fig. 5). La catena acrilica garantisce la solubilità in acqua dell'additivo. La sua accessibilità è governata principalmente dal grado di diffusione della catena alcoxilata (PEG, vale a dire le catene ossido polietilenglicole) che la rendono più o meno facilmente accessibile ai cationi.

Quando la quantità di acqua inizia ad evaporare e il rivestimento inizia ad essiccare (condizioni di alta concentrazione), le catene PEG inducono il polimero a precipitare sulla superficie minerale non appena la pressione osmotica diventa troppo elevata (fig. 6). La lunghezza della catena PEG può essere adattata al

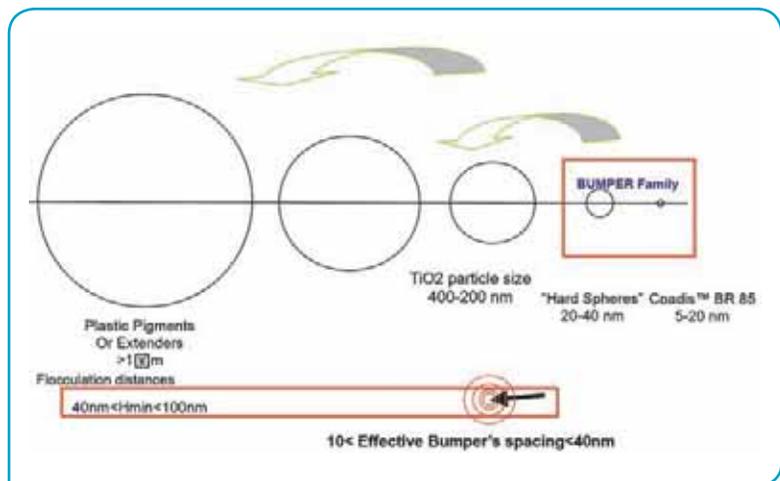


Fig. 7  
Ideal spacing in concentrated conditions  
Distanziamento ideale in condizioni di concentrazione

The first commercially available Bumper is Coadis™ BR 85, in which the particle size is situated at the lower limit of the effective spacing range. Therefore, Coadis™ BR 85 can be considered both as a dispersant and as a Bumper for TiO<sub>2</sub>. Bumper Technology™ is a flexible tech-

nology platform which enables the ability to adapt the Bumper additive's design for specific spacing of TiO<sub>2</sub> particles in various conditions. In particular, starting from the design of Coadis™ BR 85, the molecular weight of the Bumper can be increased in order to cover the full range of spacing distances, or its

structure can be modified in order to fine tune possible interactions with TiO<sub>2</sub> particles or other ingredients of the paint (e.g., imparting to the Bumper a more or less hydrophilic character). The co-dispersant approach (see Fig. 8 and Fig. 9) is focused on the pigment stabilization and spacing

only and therefore is less formulation dependant than other approaches such as the use of plastic pigments or binders interacting with TiO<sub>2</sub>. The following case studies highlight the benefits that can be achieved with the co-dispersant approach and Bumper Technology™.

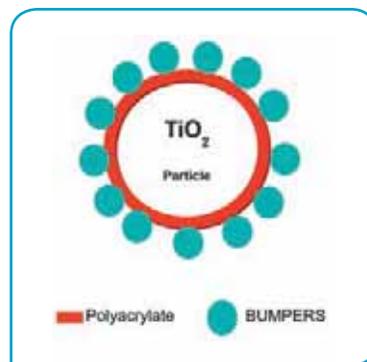


Fig. 8  
TiO<sub>2</sub> particles surface configuration in concentrated condition with the co-dispersant approach  
Configurazione della superficie delle particelle di TiO<sub>2</sub> concentrate con la tecnica del codispersante

### INTERIOR EGGSHELL FORMULATION 1: PVC 40%

Opacity and tint strength of an Interior Eggshell paint based on a Vinyl Acrylic binder is maintained, even with a TiO<sub>2</sub> reduction of 10% and replacement of a standard dispersant by a co-dispersant system.

Using the co-dispersant approach, the total amount of dispersant is slightly higher, but with no significant impact on the cost saving corresponding to a reduction of 10% of TiO<sub>2</sub>.

There is no added mineral to compensate the missing TiO<sub>2</sub>, therefore a slightly lower Pigment Volume Concentration (PVC) after reformulation. (Tab. 1)



grado di precipitazione e il peso molecolare alla distanziamento Bumper. Nelle figg. 7 e 8, sono rappresentati gli spazi richiesti per una distanziamento idonea del TiO<sub>2</sub> al termine del processo di essiccazione. La dimensione consigliata di Bumper è nell'ordine dei 20-40 nm.

Il primo Bumper disponibile in commercio è Coadis™ BR 85 dove la dimensione della particella si situa al limite inferiore del range della distanza spaziale. Quindi, Coadis™ BR 85 può essere considerato sia come dispersante che come Bumper per il TiO<sub>2</sub>. Bumper Technology™ è una piattaforma tecnologica flessibile che permette di adattare la struttura dell'additivo Bumper ad una distanziamento specifica delle particelle di TiO<sub>2</sub> in condizioni varie. In particolare, a partire dalla struttura di Coadis™ BR 85, il peso molecolare di Bumper può essere incrementato al fine di coprire l'intero range delle distanze spaziali oppure la sua struttura può essere modificata al fine di adeguare quanto più possibile le interazioni con le particelle di TiO<sub>2</sub> o altri componenti della pittura (ad es.

conferendo a Bumper una natura più o meno idrofila).

La tecnologia del codispersante (vedi fig. 8 e 9) si incentra sulla stabilizzazione del pigmento e sulla distanziamento e quindi dipende meno dalla formulazione rispetto ad altre tecniche basate ad esempio sull'impiego dei pigmenti plastici o dei leganti che interagiscono con il TiO<sub>2</sub>.

I seguenti casi studio mettono in luce i vantaggi che possono essere ottenuti dalla tecnica del codispersante e dalla Bumper Technology™.

### FORMULAZIONE INTERIOR EGGSHELL 1: PVC 40%

L'opacità e la tenacità della tinta di una pittura Interior Eggshell, contenente il legante vinilacrilico viene conservata anche con una riduzione del TiO<sub>2</sub> del 10% e con la sostituzione di un dispersante standard con un sistema codispersante. Con l'ausilio della tecnologia del codispersante, la quantità totale di dispersante risulta leggermente superiore, ma senza un

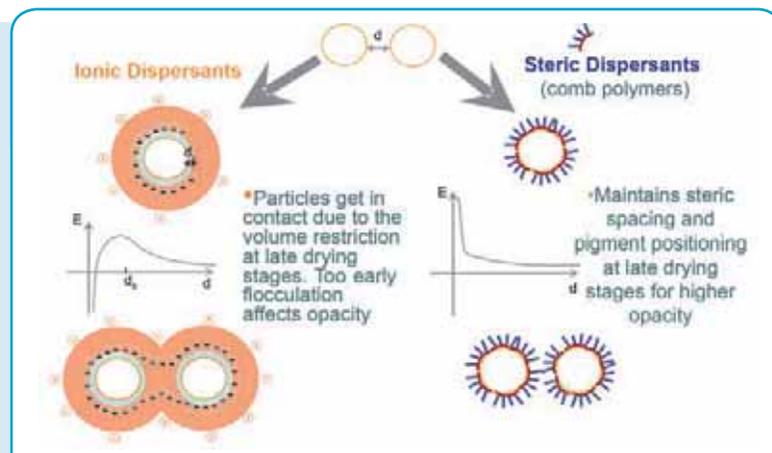


Fig. 9  
Stabilization in diluted condition (long distance) and concentrated condition (short distance) addressed by the co-dispersant approach  
Stabilizzazione in condizioni di diluizione (ampia distanza) e di concentrazione (distanza ravvicinata) in relazione alla tecnologia del codispersante

impatto significativo sui risparmi dei costi corrispondenti a una riduzione del 10% di TiO<sub>2</sub>. Non vi è aggiunta di minerale per compensare la quantità mancante di TiO<sub>2</sub>, si osserva quindi una leggera riduzione della concentrazione in volume del pigmento (PVC) a seguito della riformulazione (tab. 1). Come si evince dalla fig. 10, l'opacità

e l'intensità cromatica vengono mantenute nonostante la riduzione del 10% di TiO<sub>2</sub> e il PVC inferiore. Si osserva una migliore distanziamento delle particelle di TiO<sub>2</sub> nel corso delle fasi finali del processo di essiccazione del rivestimento, grazie alla tecnica del codispersante e all'utilizzo della Bumper Technology™.

-10% TiO<sub>2</sub>

		lbs	lbs
GRIND MACINAZIONE	Water / Acqua	263.0	263.0
	HEC	5.0	5.0
	Sodium Carbonate / Carbonato di sodio	2.0	2.0
	Sequestering Agent / Agente sequestrante	2.0	2.0
	Defoamer / Antischiuma	4.0	4.0
Competitor's Dispersant / Disperdenti della concorrenza		8.2	
		Coadis™ 123 K	2.2
		Coadis™ BR 85	4.1
LETDOWN IMPASTO	Rutile TiO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> rutilo	300.0	270.0
	Alumina Silica / Silicio alluminato	145.0	145.0
	Preservative / Conservante	1.5	1.5
	Encor® 310	395.0	395.0
	Water / Acqua	51.0	51.0
Totale		1.176.7	1.144.8
% titanium dioxide / % di biossido di titanio		100%	90%
% active disp ersant on total		0.17%	0.22%
% di disperdente attivo sul totale			

Tab. 1  
Interior Eggshell reformulation / Riformulazione di Interior Eggshell

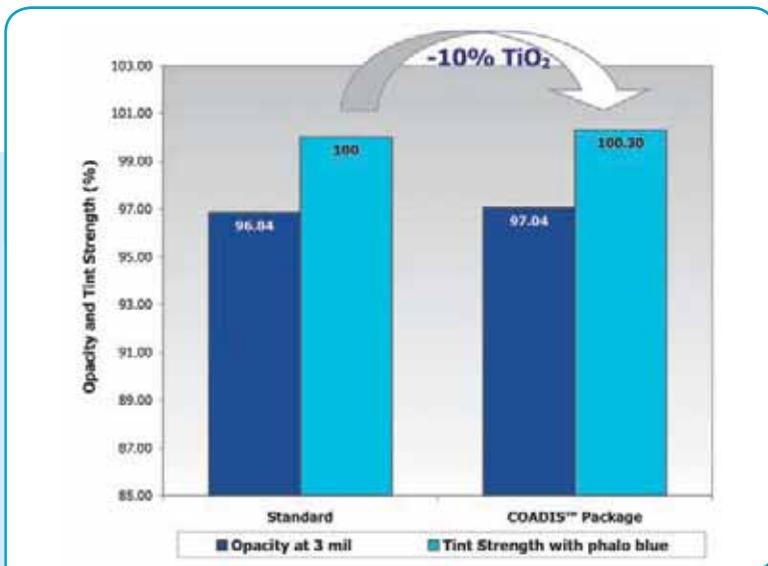


Fig. 10  
Interior Eggshell opacity and tint strength / Opacità e tenacità cromatica di Interior Eggshell

In fig. 11 si osserva che non sono presenti differenze nel potere coprente e una superiore resistenza allo sfregamento grazie all'impiego del sistema codisperdente.

### FORMULAZIONE INTERIOR EGGSHELL 2: PVC 40%

La formulazione 2 è molto simile alla formulazione 1, eppure il lavoro di

riformulazione è più specifico per via dei requisiti molto rigorosi in termini di riduzione del TiO<sub>2</sub>, vale a dire il 22%. Di conseguenza, la tecnologia del codisperdente Coatex è stata associata ad una strategia sostitutiva del pigmento plastico (polimero opaco) come descritto in tab. 2.

Il Bumper XP 1966 sperimentale è stato selezionato per l'effetto sinergico che è possibile determinare sia con il disperdente acrilico copolimerico

As can be seen from Fig.10, opacity and tint strength are maintained despite the 10% TiO<sub>2</sub> reduction and the lower PVC. We see better spacing of TiO<sub>2</sub> during the latest stages of the drying process of the coating, thanks to the co-dispersant approach and the Bumper Technology™ introduction. Fig. 11 highlights no difference in terms on hiding power and even increased scrub resistance when using the co-dispersant system.

### INTERIOR EGGSHELL FORMULATION 2: PVC 40%

Formulation 2 is very similar to formulation 1, however the reformulation work is deeper due to the extreme high target in terms of TiO<sub>2</sub> saving this time: 22%. Therefore, the Coatex co-dispersant approach has been combined with a plastic pigment (opaque polymer) replacement strategy, as shown by Tab. 2.



Fig. 11  
Evolution of scrub resistance and hiding power after the reformulation  
Evoluzione della resistenza allo sfregamento e potere coprente dopo la riformulazione

-22% TiO<sub>2</sub>

		lbs	lbs	
GRIND MACINAZIONE	Water / Acqua	263.0	263.0	
	HEC	5.0	5.0	
	**Mix Well Then Add Slowly **Miscelare bene, poi aggiungere lentamente			
	Sodium Carbonate / Carbonato di sodio	2.0	2.0	
	Sequestering Agent / Agente sequestrante	2.0	2.0	
Defoamer / Antischiuma		4.0	4.0	
Competitor's Dispersant / Disperdenti della concorrenza		8.2		
		Coadis™ BR 40	0.8	
		XP 1966	6.9	
LETDOWN IMPASTO	Rutile TiO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> rutilo	300.0	234.1	
	Alumina Silica / Silicio alluminato	145.0	152.5	
	Preservative / Conservante	1.5	1.5	
	Encor® 310	395.0	368.5	
	Celocor® opaque polymer	-	50.0	
Water / Acqua		51.0	33.0	
Totale		1.176.7	1.123.2	
% titanium dioxide / % di biossido di titanio		100%	78%	

Tab. 2  
Interior Eggshell reformulation / Riformulazione di Interior Eggshell

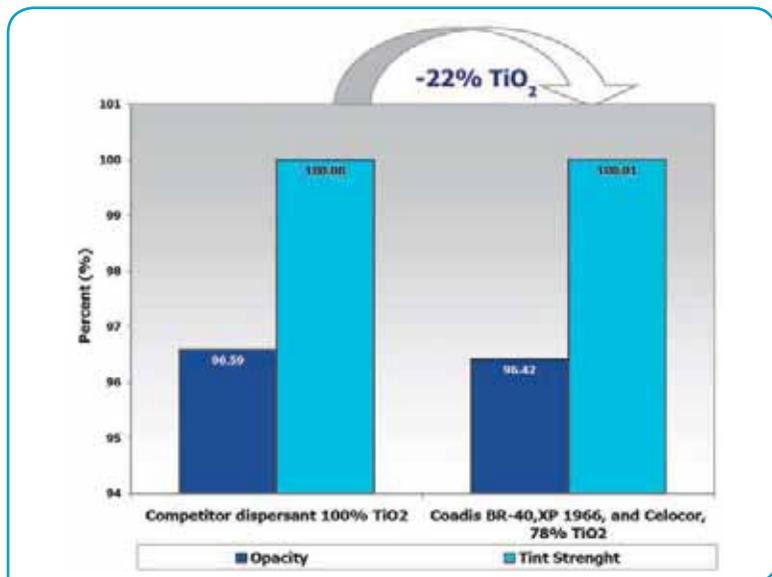


Fig. 12 Interior Eggshell opacity and tint strength / *Opacità e tenacità cromatica di Interior Eggshell*

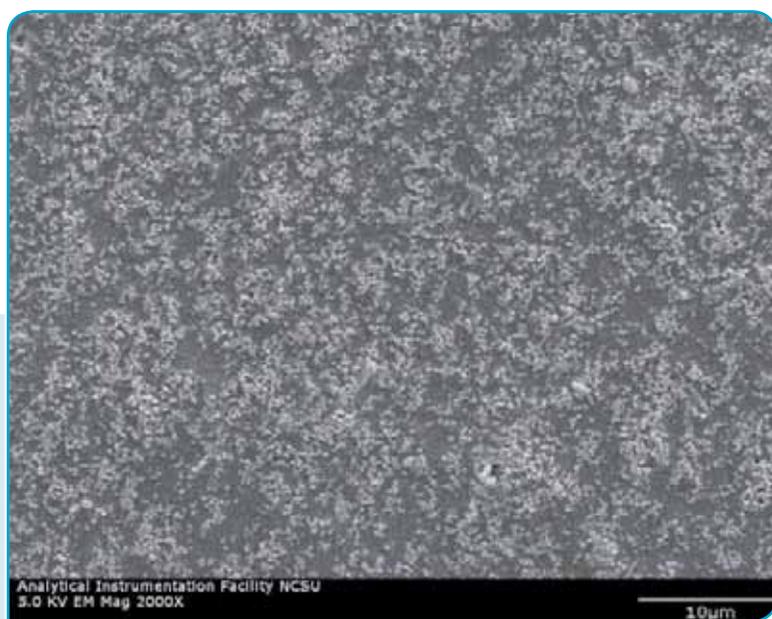


Fig. 13 Scanning Electron Microscope, Celcor™ + Bumper Technology™  
*Microscopia a scansione elettronica, Celcor™ + Bumper Technology™*

(Coadis™ BR 40) che con il pigmento plastico (Celcor™). Il suo peso molecolare specificatamente adattato contribuisce a migliorare l'interazione interfacciale fra le particelle di TiO<sub>2</sub> e il

pigmento plastico. Di conseguenza, è stato possibile ottenere una riduzione del 22% della quantità di TiO<sub>2</sub> senza influire sull'opacità e sull'intensità coloristica.

The experimental Bumper XP 1966 has been selected for the synergistic effect it could build with both the copolymeric acrylic dispersant (Coadis™ BR 40) and with the plastic pigment (Celcor™). It's specifically tuned molecular weight contributes to improve the interfacial interaction between the TiO<sub>2</sub> particles and the plastic pigment. As a result, an impressive 22% reduction in TiO<sub>2</sub> amount could be achieved while not affecting the opacity and tint strength.

### CONCLUSION

The co-dispersant approach supported by the Bumper Technology™ opens new perspectives for formulators looking

for innovative & effective TiO<sub>2</sub> savings. Unlike existing strategies, it is focused on the valorisation of TiO<sub>2</sub> particles by allowing them to develop their full potential in terms of optical opacity, both in diluted conditions (storage of the paint) and in the highest concentrated conditions (paint during drying).

The co-dispersant approach implementation can help save up to 22% of TiO<sub>2</sub> or more if it is associated with other compatible strategies such as plastic pigments incorporation.

The authors would like to thank Dr. Olivier Guerret, previously Research & Development Director for Coatex Group, for his personal contributions to the development of Bumper Technology™.

### curriculum vitae

Dr. Denis Ruhlmann is in charge of the Coatings additives department at Coatex. He is responsible for the development of rheology additives encompassing dispersants and thickeners for water based formulations for more than 15 years. Local laboratories (Chester, SC, USA and Genay, France) help provide fast and effective technical assistance services. A third one located near to Shanghai will serve the Asia pacific region in one year. Dr. Denis Ruhlmann has a PhD in the field of photochemistry and polymers, is author or co-author of more than 30 papers (Eur. Polym.J, J.Imag.Sci.Technol, Progress in Organic Coatings, Macromolecules, Double Liaison, Pitture e Vernici...) and of about 10 patents. *Dr. Denis Ruhlmann dirige la Divisione additivi per rivestimenti di Coatex, è responsabile da più di 15 anni dello sviluppo degli additivi reologici che comprendono i disperdenti e gli addensanti per formulazioni a base acquosa. I laboratori di Chester SC (Usa e Genay, Francia) forniscono efficienti servizi di assistenza tecnica. Il terzo laboratorio, ubicato in prossimità di Shanghai, coprirà l'area geografica dell'Asia sul Pacifico entro il prossimo anno. Dr. Denis Ruhlmann ha conseguito il dottorato in fotochimica e polimeri ed è autore/coautore di più di 30 articoli (Eur. Polym.J, J.Imag.Sci.Technol, Progress in Organic Coatings, Macromolecules, Double Liaison, Pitture e Vernici...) e titolare di circa 10 brevetti.*

### CONCLUSIONI

La tecnologia del codisperdente supportata dalla Bumper Technology™ rilancia nuove prospettive per i formulatori che mirano a una riduzione innovativa ed efficace del TiO<sub>2</sub>. Diversamente dalle strategie esistenti, essa mira alla valorizzazione delle particelle di TiO<sub>2</sub> consentendo loro di sviluppare tutte le potenzialità in termini di opacità visiva, sia in condizioni di diluizione (stoccaggio della pittura)

che di alte concentrazioni (la pittura durante il processo di essiccazione). L'applicazione della tecnologia del codisperdente può contribuire a un risparmio di TiO<sub>2</sub> pari al 22% o più se associata ad altre tecniche compatibili come, ad esempio l'incorporazione dei pigmenti plastici. Gli autori di questo lavoro ringraziano il Dr. Olivier Guerret, ex direttore della divisione Ricerca & Sviluppo del Gruppo Coatex per il contributo personale offerto allo sviluppo della Bumper Technology™.

