

Considerations in the use of superdurable TiO₂ pigments in demanding paint applications

Considerazioni sull'utilizzo dei pigmenti TiO₂ superdurevoli per applicazioni critiche

M. P. Diebold, J. J. Rommens, A. M. Verhaege - Chemours



The paint consumer generally places two requirements on the paints they use –that the paints look pleasing, and that they protect the object that they coat. This is true whether the consumer is the direct applier of the paint (e.g. DIY décor coatings), or purchases an object that is already painted (e.g. coil coatings).

The consumer's expectation is that the paint will not only perform these functions well when new, but that it will continue to perform these functions after long term exposure. Satisfying this expectation for exterior paint applications requires that the paint itself is durable – that is, that it resists mechanical or appearance changes during weathering.

Paints generally degrade when UV light causes the organic resin to oxidize. Various ways to slow or even prevent these destructive reactions have been developed. Additives such as UV light absorbers and Hindered Amine Light Stabilizers (HALS) can be found in some paints intended for demanding conditions. In addition to the effects of additives on durability, the chemistry of the resin itself is of great importance, and this is in fact usually the greatest determinant of paint durability. Careful choice of resin type is therefore critical for achieving good durability

While these solutions work, they are relatively costly. This cost is either in the form of expensive additives or expensive, highly durable resins. This cost can be high - resin costs can vary by an order of magnitude depending on durability.

Another factor impacting coatings durability is the type of TiO₂ pigment used. While TiO₂ grade has less impact on paint durability than the resin chemistry does, it is still an important contributor to paint durability. TiO₂ manufacturers have

Gli utilizzatori di pitture avanzano generalmente due requisiti per le pitture che utilizzano: proprietà estetiche e proprietà protettive dell'oggetto su cui potrebbero essere applicate. Quanto detto è vero nel caso in cui l'utilizzatore sia un applicatore del prodotto (ad es. DIY) oppure acquirente di un oggetto già rivestito (ad es. coil coatings).

Le aspettative dell'utilizzatore sono non soltanto le buone funzionalità nel caso si tratti di pitture nuove, ma anche che esse continuino ad offrire buone prestazioni dopo una esposizione di lunga durata. Soddisfare queste aspettative nelle applicazioni di pitture in ambiente esterno significa che esse siano durevoli, vale a dire che resistano alle variazioni meccaniche o del loro aspetto esteriore nell'esposizione agli agenti atmosferici.

Generalmente le pitture subiscono un deterioramento quando i raggi ultravioletti provocano l'ossidazione delle resine organiche. Sono state messe a punto diverse tecniche per rallentare se non addirittura prevenire queste reazioni distruttive. Additivi quali gli assorbitori UV e i fotostabilizzatori ad impedimento amminico (HALS) sono già presenti in alcune pitture per applicazioni critiche. Oltre agli effetti esercitati dagli additivi sulla durabilità, i processi chimici delle resine stesse rivestono una grande importanza e questi rappresentano effettivamente l'aspetto determinante della durabilità della pittura. La scelta accurata del tipo di resina è quindi essenziale per ottenere una durabilità soddisfacente.

Se è vero che queste soluzioni sono efficaci, esse sono però relativamente costose. I costi sono dovuti o agli additivi o alle resine ad alta durabilità. I costi possono essere molto alti e quello delle resine può variare di un ordine di grandezza in base alla durabilità.

developed TiO₂ grades that are considered durable, highly durable or superdurable, depending on the extent to which they affect degradation when the paint is exposed to UV light.

The goals of this article are two-fold. First, we demonstrate the importance of TiO₂ grade selection on paint durability, especially in applications that require the long service life. As will be seen, such systems benefit greatly from the presence of superdurable

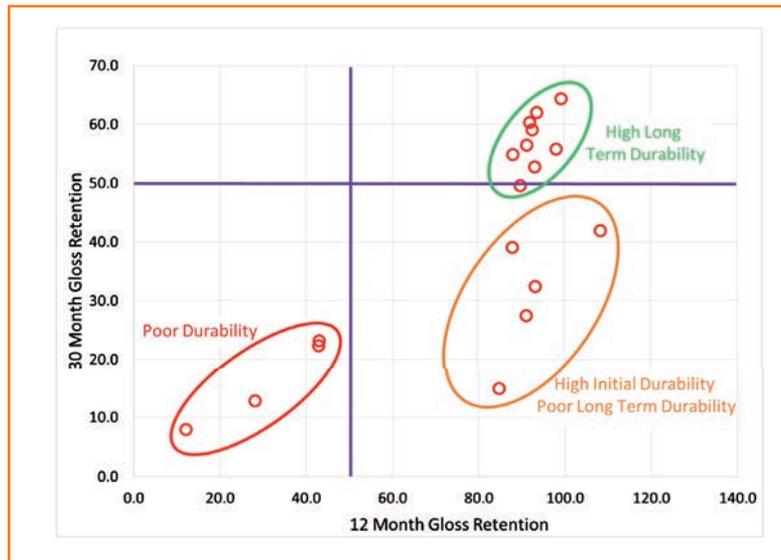


Fig. 1 Comparison of twelve and thirty month gloss retentions
Confronto di ritenzioni della brillantezza da un periodo che va dai 12 ai 30 mesi

Un altro aspetto importante che influisce sulla durabilità è il tipo di pigmento TiO₂ utilizzato.

Mentre il TiO₂ presenta un impatto inferiore sulla pittura rispetto alla resina, si tratta comunque di un fattore importante per la durabilità della pittura. I produttori di TiO₂ hanno messo a punto varianti di TiO₂ che sono considerate durevoli, altamente durevoli o superdurevoli in base al grado di influenza esercitata sulla degradazione quando il prodotto è esposto ai raggi UV.



KONICA MINOLTA

Colibri® Essentials

■ ColorMatch ■ ColorQuality ■ ColorTint

Molto più di un software di formulazione colore

- Architettura flessibile e modulare: installabile su PC, server e "cloud"
- Compatibile con i principali spettrofotometri e database presenti in laboratorio
- Supporto garantito da Konica Minolta



Per provare Colibri o per informazioni: 02 84948800

www.konicaminolta.it

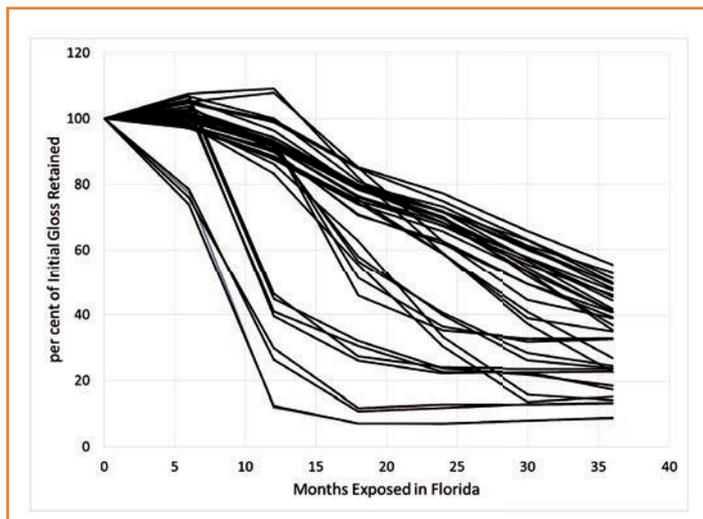


Fig. 2 Gloss loss profiles of paints exposed in Florida
Profili di perdita di brillantezza di pitture esposte in Florida

TiO₂ pigments. Second, we show the difficulties in using accelerated techniques for accurately predicting the performance of a paint under natural exposure conditions. The effectiveness of various TiO₂ grades at providing acceptable performance in highly durable paints was determined through the formulation of paints made with 18 commercial TiO₂ pigments using a highly durable coil coating resin.

The pigment durabilities ranged from low to superdurable. Aluminum panels were coated with the paints and then exposed in a xenon weatherometer (per ISO 16474-2), a QUV weathering chamber (per ISO 11507), and under natural conditions in Florida (3 years).

In our analysis we will compare gloss retention results for paints exposed naturally for different periods of time and will compare this natural exposure data to the accelerated test results, with the goal of determining the ability of the rapid tests to predict long term exterior exposure results. We begin by comparing the natural exposure results after 12 and 30 months in Florida.

This comparison is shown in Figure 1. Here we see three distinct populations of pigments. First, there is a small group of paints that fail after only one year. Next we see a group of paints that survive the first year of exposure but fail by 30 months. Finally we see paints that are still strong at the 30 month mark.

We see that after 12 months the gloss retention results range from 12% to over 100%! This wide range is partly due to the inclusion of some very low durability TiO₂ pigments, but nonetheless it is instructive to see the high penalty of

Le finalità di questo articolo sono molteplici: in primo luogo si dimostra l'importanza della scelta del tipo di TiO₂ sulla durabilità della pittura, in particolare in applicazioni che richiedono una durata utile molto prolungata.

Come si dimostrerà, questi sistemi traggono grande beneficio dalla presenza dei pigmenti TiO₂ superdurevoli. In secondo luogo, si dimostrano le difficoltà riscontrate nell'utilizzo delle tecniche accelerate per la previsione accurata della prestazione della pittura in condizioni di esposizione naturale.

L'efficacia delle varianti di TiO₂ nel fornire una prestazione accettabile nelle pitture ad alta durabilità è stata determinata con la formulazione di pitture realizzate con 18 pigmenti TiO₂ commerciali utilizzando una resina per coil coating ad alta durabilità. La durabilità del pigmento variava da scarsa a molto elevata. I pannelli di alluminio sono stati rivestiti con le pitture per poi essere esposti in una cabina climatica allo xeno (ISO 16474-2), in una cabina climatica QUV (ISO 11507) e in condizioni naturali in Florida (3 anni).

Nell'analisi si confrontano i risultati della ritenzione della brillantezza per le pitture esposte agli agenti naturali per diversi periodi di tempo oltre alla comparazione fra i risultati dei test di esposizione naturale e accelerata nell'intento di determinare l'efficacia dei test nel prevedere i risultati dell'esposizione in ambiente esterno a lungo termine.

Seguono i risultati dell'esposizione naturale dopo 12 e 30 mesi in Florida. Questa analisi comparata è indicata nella Figura 1. Si osservano tre gruppi distinti di pigmenti. In primo luogo vi è un piccolo gruppo di pitture che si deteriora dopo soltanto un anno, seguito da un gruppo di pitture che resiste il primo anno di esposizione ma che si deteriora dopo 30 mesi. Infine, segue un gruppo di pitture che resistono fino al 30mo mese. Si riscontra che dopo 12 mesi, i risultati relativi alla ritenzione della brillantezza variano dal 12% fino al 100%. Questo notevole range di varianza è dovuto in parte all'inclusione di alcuni pigmenti TiO₂ a durabilità veramente molto bassa, ma nonostante ciò, è utile per verificare lo svantaggio determinato dall'utilizzo di varianti di TiO₂ non idonee in un'applicazione critica.

Un quesito ragionevole da porsi è se è possibile utilizzare i dati dei 12 mesi per prevedere quelli dei 30 mesi, in altri termini: è possibile separare le pitture che superano il test delle durate per 12 mesi, ma che si deteriorano al trentesimo mese, da quelle che superano il test dei 30 mesi? Perché ciò sia possibile, le variazioni della brillantezza dovrebbero mantenersi costanti nel corso del tempo.

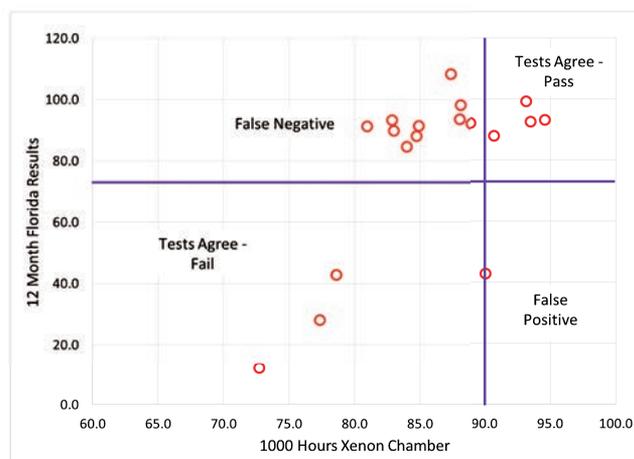
In questo modo si possono estrapolare le variazioni dopo un breve lasso di tempo riportandole a quelle previste dopo un periodo di tempo superiore.

using the wrong TiO₂ grade in a demanding application.

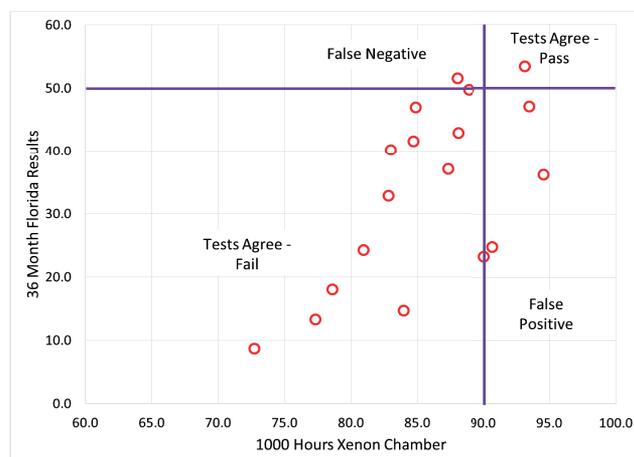
A reasonable question to ask is whether we can use the 12 month data to predict the 30 month results – that is, can we separate those paints that pass after 12 months but fail at 30 months from those paints that pass after 30 months? For this to be possible, gloss changes would need to be constant over time. In that way we can extrapolate the changes after a short period of time to the changes expected after a long period of time.

Unfortunately, gloss in these paints does not change smoothly over exposure time (Fig. 2). Instead there is an initial induction period during which most paints maintain initial gloss (or even increase in gloss). After this period, gloss is lost at a high rate. Both the length of the induction period and the rate of gloss loss afterwards cannot be predicted by the twelve month exposure data, except in the case of very poorly performing paints, where the induction period is no more than a few months. Unfortunately, these are the least interesting paints since our goal is to identify the paints that survive the longest time, not the shortest. Next we consider paint performance under the accelerated weathering conditions. A comparison of natural and accelerated results plotted against Qualicoat requirements for a Class 1 and Class 2 paint is shown in Figure 3.

In most instances the paint's end-user is concerned that a given paint has good durability performance under natural conditions, rather than good performance under accelerated conditions. It is the paint maker who has an interest in performance under accelerated conditions, and



(A)



(B)

Fig. 3 Data plotted against (A) Class 1 and (B) Class 2 Qualicoat specifications
Dati schematizzati in relazione ai requisiti di Qualicoat per le pitture delle classi 1 e 2

Sfortunatamente, la brillantezza in queste pitture non cambia in modo regolare nei periodi in cui vengono esposte (Fig. 2). Al contrario si osserva un primo periodo di induzione in cui la maggior parte delle pitture mantiene la brillantezza iniziale (se non addirittura aumentarla). Dopo questo lasso di tempo, la brillantezza subisce una drastica riduzione. Sia l'estensione del periodo di induzione che il grado di perdita di brillantezza in seguito non possono essere previste con i dati dell'esposizione dei dodici mesi, eccettuato il caso delle pitture che offrono una prestazione molto scarsa dove il periodo di induzione non è superiore a qualche mese. Sfortunatamente, queste sono le pitture meno interessanti dal momento che il nostro obiettivo è individuare i prodotti che resistono per un lasso di tempo massimo, non minimo. Qui di seguito si prende in esame la prestazione della pittura nelle condizioni del test di invecchiamento accelerato. Nella Figura 3 è rappresentata l'analisi comparata fra i risultati del test dell'esposizione alle intemperie naturale e accelerato, schematizzata in relazione ai requisiti Qualicoat per le pitture delle Classi 1 e 2.

In molti casi l'utilizzatore delle pitture è molto attento al fatto che una data pittura offra una buona prestazione di durata in condizioni naturali, più che una buona prestazione in condizioni di test artificiale. E' il produttore di pitture ad essere interessato alla prestazione in condizioni accelerate e questo interesse si manifesta nell'affermazione secondo la quale i dati del test accelerato danno una previsione accurata della durabilità in ambiente esterno in una frazione di tempo. Se i risultati sono soddisfacenti, le durate dei test della durabilità verrebbero ridotti da anni a mesi.

that interest lies in the assumption that accelerated results accurately predicts exterior durability in a fraction of the time. If successful, this would decrease durability testing times from years to months.

We can test this assumption with the data in Figure 3. Here we see that the accelerated tests are unable to consistently predict performance after 1 or 3 years of natural exposure. We see two types of predictive errors: Paints that look very promising in the accelerated tests but prove to be of low durability outdoors (false positives), and paints that perform poorly in the accelerated testing but in fact excel under natural testing (false negatives).

There are different consequences of false positives and false negatives when using accelerated weathering as a screening tool. Because of false positives, many paints that will not pass the outdoor requirements will not be screened out by accelerated testing.

This results in a larger set of paints sent for outdoor testing than is needed, increasing both the cost and preparation time of the outdoor testing. False negatives, on the other hand, result in the elimination of some paints that would in fact perform well outdoors.

Opportunities to develop good paints are lost in this case, since good leads are mistakenly rejected before being exposed under natural conditions.

The fact that neither accelerated durability testing nor early outdoor results can accurately predict the effect of TiO_2 pigment grade on long term durability performance is troubling. This implies that the only certain way of determining the effect of TiO_2 grade on durability is to expose paints for long periods of time. This approach is not practical in most cases because coatings manufacturers cannot afford to wait long periods of time before introducing new high durability paints.

A practical resolution of this dilemma is for the coatings manufacturer to use TiO_2 grades with proven performance. By doing so the formulator can have confidence that the TiO_2 pigment impact on paint durability is the most favorable possible. At the same time, the coatings manufacturer should begin exposing new superdurable grades as soon as they become available to gain experience with them.

Examples of pigments with proven performance include Ti-Pure™ R-960 and Ti-Pure™ Select TS-6200.

These grades rely on a durability enhancing technology with over 50 years of proven successful performance. Ti-Pure™ R-960, which is the first superdurable TiO_2 grade ever commercialized, offers the paint formulator a high degree of confidence in durability performance, particularly with regard to color fade and/or chalking.

E' possibile analizzare questa affermazione con i dati di Figura 3. In questa figura si osserva che i test accelerati non possono prevedere in modo coerente la prestazione dopo uno o tre anni di esposizione naturale. Si riscontrano due tipologie di errori nella previsione: le pitture che forniscono risultati molto promettenti nei test accelerati, ma che presentano una breve durata in ambiente esterno (falsi positivi) e le pitture che danno scarse prestazioni nei test accelerati, ma di fatto eccellono nei test naturali (falsi negativi).

Esistono varie conseguenze nel caso dei falsi positivi e dei falsi negativi quando si utilizza il test accelerato come strumento operativo. Nel caso dei falsi positivi, molte pitture che non possiedono i requisiti in ambiente esterno, non vengono selezionate per i test accelerati. Quindi si otterrà una serie più ampia di pitture selezionate per il test in ambiente esterno di quanto sia richiesto, con il conseguente incremento dei costi e dei tempi di preallestimento del test in ambiente esterno. I falsi negativi, d'altra parte, determinano l'eliminazione di alcune pitture che effettivamente fornirebbero prestazioni soddisfacenti in ambiente esterno. Le opportunità di sviluppare pitture soddisfacenti verrebbero perse in questo caso, dal momento che i presupposti verrebbero erroneamente rigettati prima dell'esposizione in condizioni naturali.

Il fatto che né i test accelerati della durabilità né i primi risultati in ambiente esterno possano prevedere in modo accurato l'effetto dei pigmenti TiO_2 in termini di durabilità a lungo termine è di fatto un problema. Ciò implica che l'unico modo sicuro per determinare l'effetto esercitato dal TiO_2 sulla durabilità è l'esposizione delle pitture per lunghi periodi di tempo. Questa tecnica non è agevole nella maggior parte dei casi perché i produttori di rivestimenti non possono permettersi di attendere a lungo prima di introdurre nuove pitture a durabilità elevata.

Una risoluzione pratica di questo dilemma è per il produttore di rivestimenti utilizzare le varianti di TiO_2 dotate di prestazioni notevoli. In questo modo, quindi, il formulatore può essere certo che l'impatto del pigmento TiO_2 sulla durabilità della pittura è marcatamente positivo. Nello stesso tempo, per raccogliere nuovi dati dimostrativi, dovrà iniziare il test dell'esposizione delle varianti di prodotto superdurevoli, non appena queste si rendono disponibili.

Esempi di pigmenti che offrono prestazioni certe sono Ti-Pure™ R-960 e Ti-Pure™ Select TS-6200. Queste varianti si basano sulla tecnologia della durabilità avanzata, con più di 50 anni di prestazione sicura. Ti-Pure™ R-960, la prima variante TiO_2 superdurevole, come mai prima d'ora, offre al formulatore di pitture un elevato grado di sicurezza in termini di durabilità, con particolare riguardo alla perdita di colore

Ti-Pure™ Select TS-6200 is a modern offering in this formulation space and offers updated performance, including easier dispersion into the paint as well as high initial gloss and outstanding gloss retention.

Because of its outstanding dispersion performance, TS-6200 is typically the choice when gloss retention is important.

e/o sfarinamento. Ti-Pure™ Select TS-6200 è un'offerta moderna in questa area della formulazione ed offre prestazioni avanzate, fra cui la facile dispersione nella pittura, l'elevato grado di brillantezza iniziale e una sorprendente ritenzione della stessa. Per la sua eccellente prestazione in termini di durabilità, TS-6200 è tipicamente la scelta ideale quando si richiede la massima ritenzione della brillantezza.

about the author

Dr. Michael P. Diebold, has been a research scientist in the TiO₂ industry for 28 years. During that time he has published numerous papers, eleven patents and a book on the use of TiO₂ in the coatings industry. His focus is on supporting and developing new TiO₂ offerings for the coatings industry as well as fundamental research into light scattering.

Dr. Michael P. Diebold, è stato un ricercatore nel settore del TiO₂ per 28 anni. Durante questo periodo ha pubblicato numerosi articoli, undici brevetti e un libro sull'uso del TiO₂ nel settore dei rivestimenti. Il suo obiettivo è quello di sostenere e sviluppare nuove offerte di TiO₂ per l'industria dei rivestimenti così come sostenere la ricerca di base per quanto riguarda la dispersione della luce.

Strumenti tascabili per la misura dello spessore dei rivestimenti a induzione magnetica e/o a correnti indotte a norma DIN EN ISO 2360 e/o 2178.

DUALSCOPE MPOR e MPOR-FP



HELMUT FISCHER S.r.l.
Via G. di Vittorio, 307/29
20099 Sesto San Giovanni (MI)
Tel. 02 2552626
www.helmut-fischer.com - email: italy@helmut-fischer.com

La serie di strumenti tascabili MPO e MPO-FP è ideale per il controllo qualità nella verifica dello spessore dei rivestimenti nel settore anticorrosione. Dotati di sonda integrata o esterna a seconda dell'esigenza misurano sia su basi metalliche ferrose che su basi metalliche non ferrose.

- Lo strumento riconosce automaticamente il materiale di base sotto il riporto e utilizza il corretto metodo di misura (Applicabile solo agli strumenti Dualscope®)
- Bassa influenza alla permeabilità magnetica, conducibilità elettrica e geometria del materiale di base (Curvatura, spessore, ecc.)
- Tascabile per misure affidabili anche in aree difficili da raggiungere Pesa solo 85 g / 3 oz (senza batterie)
- Doppio display per una visualizzazione confortevole del risultato.
- Valutazione statistica a schermo.
- Software Fischer data center
- Collegamento a PC tramite porta USB (Kit dati opzionale)
- Campioni certificati (opzionali) per verifica e taratura strumentale.

fischer®