

Optimization of paints using functional minerals

L'ottimizzazione delle pitture attraverso l'uso di minerali funzionali

Dennis Werner - OMYA INTERNATIONAL AG - Roberto Pedrazzoli, OMYA ITALIA



D. Werner

Emulsion paint producers are continuously challenged to improve the cost-performance ratio of their products. In addition public pressure to optimize the environmental footprint of the paints is another aspect required from authorities and end users. The paints need to show equal or even better performance and at the same time a lower impact on our environment.

Calcium Carbonate is a natural material, well known since decades in this application field. Innovative technology, processing and modifications may provide special properties in paints.

These functional minerals based on grinding technology, namely Ultrafine Ground Calcium Carbonate (UFGCC), and an Omya patented modification process, namely Modified Calcium Carbonates (MCC), improve optical and mechanical properties of the paint film in a way that opens new additional options for both, the environmental footprint and the cost structure of the paint. This article demonstrates how UFGCC and MCC become a performance increasing tool at all gloss levels.

I produttori di pitture in emulsione affrontano continuamente la sfida a migliorare le prestazioni dei loro prodotti. Un altro aspetto importante è la pressione da parte delle autorità e degli utilizzatori finali verso un'attenzione per l'impatto ambientale dei prodotti vernicianti. Le pitture devono mostrare uguali performance o persino migliori ed allo stesso tempo un minore impatto sull'ambiente. Il carbonato di calcio è un materiale naturale, utilizzato da decenni per questo campo di applicazione. Tecnologie innovative, metodi di lavorazione e modifiche possono conferire proprietà speciali alle pitture. Questi minerali funzionali basati sulla tecnologia di macinazione, ossia l'Ultrafine Ground Calcium Carbonate (UFGCC), ed una modifica nel processo, brevettata da Omya, il Modified Calcium Carbonate (MCC), migliorano le proprietà ottiche e meccaniche del film verniciante aprendo nuove prospettive sia per l'impatto ambientale, sia per la struttura dei costi della pittura.

Questo articolo dimostra come UFGCC e MCC diventano uno strumento per incrementare le prestazioni indipendentemente dalla brillantezza.

THE KEY TO SUCCESS – ULTRAFINE GROUND CALCIUM CARBONATE & MODIFIED CALCIUM CARBONATE TECHNOLOGY

In the Calcium Carbonate field today, there are three classes: Ground calcium carbonate (GCC), Precipitated calcium carbonate (PCC) and modified calcium carbonate (MCC) (Fig. 1). Starting point for all three classes is natural calcium carbonate. It is crucial for all three classes that the raw material is of high purity and consistent quality. To distinguish the types it is helpful to use their particle shape and physical characteristics (Fig. 2).

LA CHIAVE DEL SUCCESSO – ULTRAFINE GROUND CALCIUM CARBONATE & MODIFIED CALCIUM CARBONATE TECHNOLOGY

Oggi, il carbonato di calcio, si suddivide in 3 classi: Carbonato di calcio macinato (GCC), Carbonato di calcio precipitato (PCC) e Carbonato di calcio modificato (MCC) (Fig. 1). Il punto di partenza per tutte le tre classi è il carbonato di calcio naturale. Quindi è fondamentale che la materia prima sia di elevata purezza e di qualità costante. Per distinguerne i tipi, è utile controllare la forma della loro particella e le proprietà fisiche (Fig. 2).

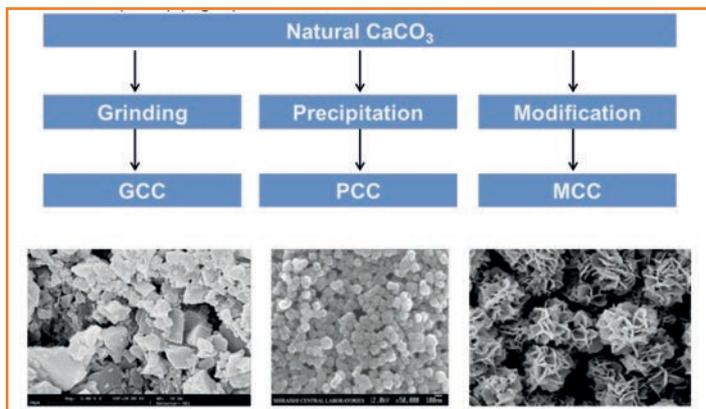


Fig. 1 Different types of Calcium Carbonate
Differenti tipi di Carbonato di Calcio

GCC is prepared by grinding natural calcium carbonate, which is a purely physical process.

Average particle sizes of 300 nanometers and specific surface areas higher than 20 m² per gram carbonate are achievable, but typical average particle sizes for GCC qualities in emulsion paints depending on filling level and degree of gloss are in the range of 10, 5 or 2 microns. Ultrafine types with average particle diameters close to 1 micron and below are also established for many years as functional fillers, which contribute to the opacity of emulsion paints especially at higher gloss levels.

However just recently the usage of these products in matt paints shows additional potential to improve not only optical but also mechanical properties, namely wet scrub resistance of the paint film.

PCC can be represented in various particle shapes; scalenohedral (cigar-shaped), rombohedral (cube-shaped) or aragonitic (needle-shaped).

All three types can get manufactured in different particle sizes and degrees of agglomeration. In the area of emulsion paints the scalenohedral types are most commonly used.

Measured by physical laser refraction method particle sizes vary between 1 and 2 microns in d50% and they contribute both to the high degree of whiteness to good opacity as well as in some forms at a low gloss.

The most recent (youngest) class of calcium carbonates is the Modified Calcium Carbonate (MCC). Through a patented process four different particle structures can be

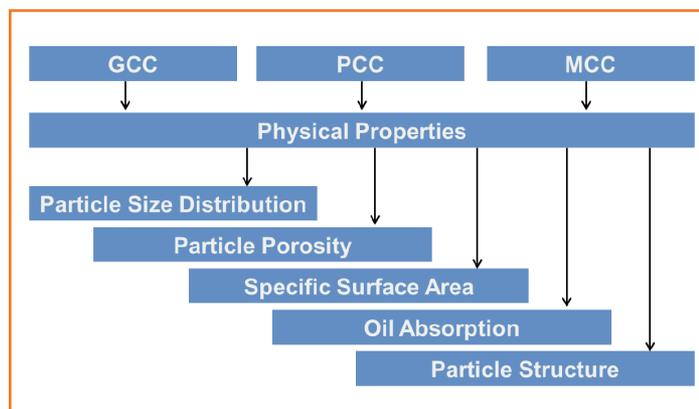


Fig. 2 Characteristics to differentiate between different Calcium Carbonates
Caratteristiche per differenziare i diversi tipi di carbonato di calcio

GCC: si ottiene dalla macinazione del carbonato di calcio naturale, è quindi un puro processo fisico. Si possono produrre carbonati con una dimensione media delle particelle di 300 nanometri e superficie specifica superiore a 20 m² per grammo. Solitamente però le dimensioni medie delle particelle dei GCC nelle pitture in emulsione sono nel range dei 10, 5 o 2 microns dipende dalla quantità di carica e dal grado di brillantezza. Gradi ultrafini con diametri medi delle particelle nel range da un micron in giù sono stati associati per molti anni alle cariche funzionali, che contribuiscono alla copertura delle pitture in emulsione, specialmente se a brillantezza elevata. Tuttavia recentemente l'uso di questi prodotti in pitture opache ha mostrato un ulteriore potenziale per migliorare non solamente le proprietà ottiche, ma anche quelle meccaniche, come la resistenza all'abrasione ad umido del film di pittura. PCC: le particelle si presentano in varie forme; scalenoedriche (a forma di sigaro), romboedriche (simili a cubi) o aragonitiche (aghiformi). Tutti e tre i tipi possono essere prodotti in differenti granulometrie e gradi di agglomerazione. Nelle pitture in emulsione, i tipi più comunemente utilizzati sono gli scalenoedrici. Misurati con il metodo della rifrazione laser, la dimensione media delle particelle varia tra 1 e 2 micron (d50%) e contribuiscono sia ad innalzare la bianchezza che la copertura e qualche tipo a ridurre la brillantezza. La classe più recente di carbonati di calcio è la Modified Calcium Carbonate (MCC). Attraverso

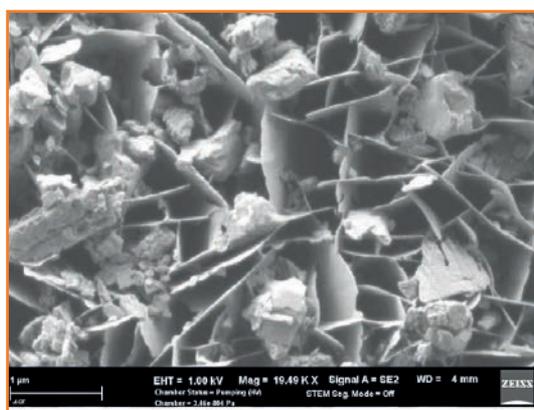


Fig. 3 Structure of MCC surface (SEM)
Struttura della superficie del MCC (SEM)

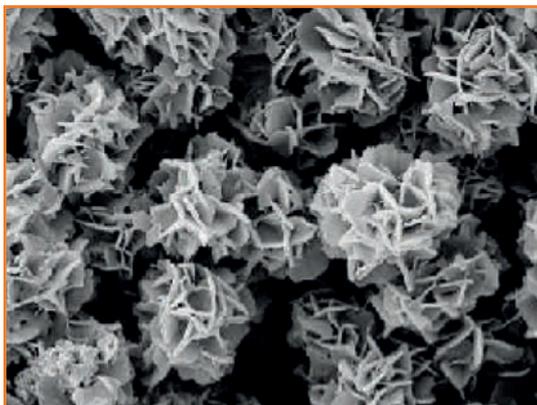


Fig. 4 SEM picture of MCC Rose
Immagine SEM di MCC a rosa

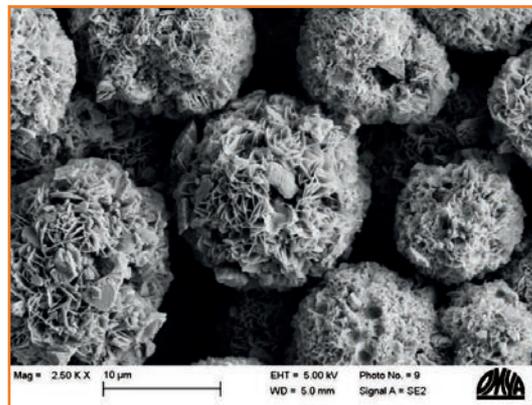


Fig. 5 SEM picture of MCC Golfball
Immagine SEM di MCC a pallina da golf

represented; Roses, golf balls, Caviar and Brain. Although the MCC types themselves are no nanoparticles and have mean particle diameters in the micrometer range, they do have a nanostructure on the particle surface (Fig. 3).

This structure allows Specific surface areas of more than 100 m² per gram of MCC. The uniqueness (gimmick !) of MCC is that the porosity of the particles can be controlled and is at least partially internal.

As a result, oil absorption, rheology of the paint and mechanical film properties are not as strongly affected as one would initially assume.

MCC in Rose structure (Fig. 4) is used as functional filler for example, to optimize the amount of titanium dioxide^[1] and paint formulations by replacement of other functional fillers to simplify the paint formulation.

This type of MCC is also being used in the trials in this article (Omyabrite 1300 X-OM).

It has been found that the latest generation of Modified calcium carbonates through their golf ball shape (Fig. 5) show very effective matting properties.

The golf balls for matting purposes have an average particle size of about 20 microns and a top cut of about 50 microns. The specific surface area is ~ 50 m²/g. This product is however still in development stage and in the process of being launched.

TiO₂-ENHANCEMENT IN THEORY

Two main mechanisms with which minerals can contribute to the opacity of paints have been accepted for many years, spacing and

un processo brevettato si possono ottenere quattro differenti strutture di particelle; denominate rose, palline da golf, caviale e cervello. Sebbene i tipi di MCC non sono delle nanoparticelle ed hanno un diametro medio della particella nel range dei micrometri, presentano una nanostruttura sulla superficie della particella (Fig. 3).

Questa struttura consente di ottenere una superficie specifica di oltre 100 m² per grammo di MCC. L'unicità del MCC sta nel fatto che la porosità delle particelle può essere controllata ed è almeno in parte all'interno. Da ciò ne risulta che l'assorbimento in olio, la reologia della pittura e le proprietà meccaniche del film non sono così sensibilmente influenzate come si potrebbe inizialmente presumere. La struttura a rosa del MCC (Fig. 4), ad esempio è utilizzata come carica funzionale per ottimizzare la quantità di biossido di titanio^[1] nelle pitture e sostituire altre cariche funzionali, per semplificarne le formulazioni. Questo tipo di MCC è stato utilizzato nelle prove presenti in questo articolo (Omyabrite 1300 X-OM). E' stato riscontrato che l'ultima generazione di Modified calcium carbonate attraverso la loro forma a pallina da golf (Fig. 5) mostra ottime proprietà opacizzanti. Le palline da golf per opacizzare hanno un diametro medio di 20 micron ed una testa massima di 50 micron. La

superficie specifica è di ~ 50 m²/g. Questo prodotto è in una fase di sviluppo in attesa di essere proposto sul mercato.

TiO₂ - MIGLIORAMENTI, ASPETTI TEORICI

I due principali meccanismi con i quali i minerali possono contribuire al potere coprente



Fig. 6 Spacing and Dry-Hiding to improve opacity in emulsion paints
Spaziatura e copertura ad asciutto per migliorare la coprenza nelle pitture in emulsione

dry-hiding (Fig. 6). Spacing of TiO_2 is an indirect effect and is usually present at low Pigment Volume Concentrations (PVC) and high TiO_2 loadings. In this field UFGCC (Ultra Fine Ground Calcium Carbonate) particles which are partially in the same size (0,3 – 0,5 μm) help to space out the TiO_2 and keep primary particles in optimal dispersion. Because UFGCC particles are much finer and much higher in number in

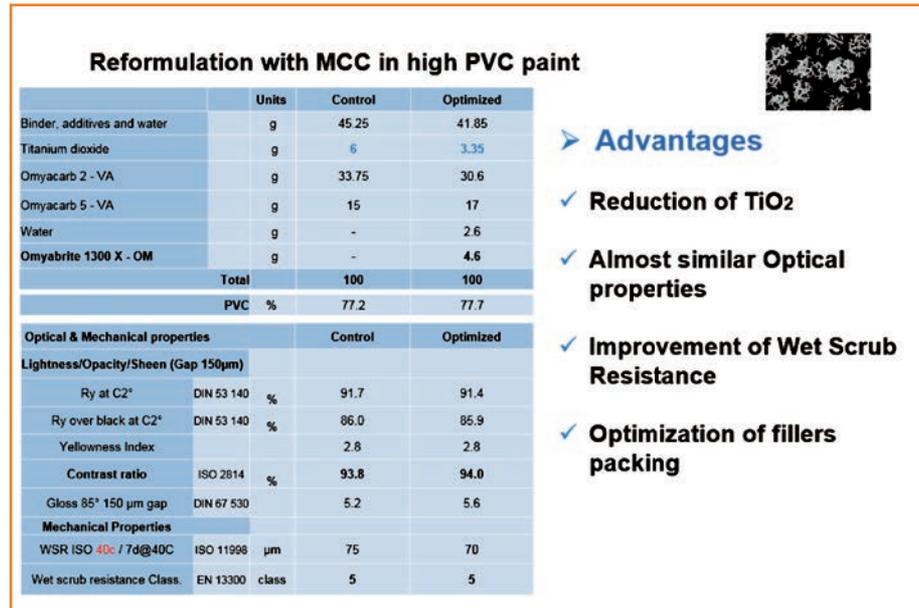


Fig. 7 Omabrite 1300 X-OM in high PVC emulsion paint
Omyabrite 1300 X-OM in una pittura in emulsione ad alto PVC

delle pitture sono ormai riconosciuti da anni, copertura ad asciutto e spaziatura (Fig. 6). La spaziatura del TiO_2 è un effetto indiretto ed è solitamente presente a basse concentrazioni di Pigmento in Volume (PVC) ed alti livelli di TiO_2 . In quest'area, una parte delle particelle di UFGCC (Ultra Fine Ground Calcium Carbonate) sono della stessa dimensione

Reformulation with UFGCC in high PVC paint

	Control	Optimized 1	Optimized 2
Additives and water	42.00	44.70	42.50
Titanium dioxide	6.00	5.30	5.00
Omyacarb 2	32.00		
Omyacarb 5	9.50	25.00	28.50
Omyacarb Extra		15.50	15.00
Styrene Acrylic, 50%	10.50	9.50	9.00
Total	100.00	100.00	100.00
PVC	77.6	78.8	80.6

Optical & Mechanical properties			Control	Optimized 1	Optimized 2
Lightness/Opacity/Sheen (Gap 150µm)					
Ry over black at C2*	DIN 53 140	%	84.4	85.1	85.0
Contrast ratio	ISO 2814	%	92.6	93.3	94.4
Gloss 85° 150 µm gap	DIN 67 530		2.9	3.0	3.3
Mechanical Properties					
WSR ISO 40c / 7d@40C	ISO 11998	µm	47	50	53

➤ **Advantages**

- ✓ **Improvement of Contrast Ratio**
- ✓ **Reduction of TiO₂ amount**
- ✓ **Reduction of Binder content**
- ✓ **Optimization of fillers packing**

(0,3 – 0,5 µm) ed aiutano a distanziare il TiO₂ e mantenere le particelle primarie disperse in maniera ottimale. Poichè le particelle di UFGCC sono molto più fini e più numerose rispetto ai GCC standard, l'effetto è molto più forte. L'effetto di copertura ad asciutto si ottiene o ad alti livelli di PVC, sopra il PVC critico (CPVC) usando UFGCC o a più bassi livelli di PVC mediante una porosità interna di un minerale come l'Omyabrite 1300 X-OM. Il risultato è l'incremento delle interfaccia tra l'aria e l'extender. In quel caso una differenza nell'indice di rifrazione porta ad una diffusione della luce e quindi alla copertura.

TiO₂, MIGLIORAMENTI ASPETTI PRATICI – ESEMPI FORMULATIVI

Le formulazioni di pittura differiscono da paese a paese, a seconda della loro storia, cultura e condizioni climatiche. Per usufruire a pieno del potenziale delle specialties

Fig. 8 Omyacarb Extra in high PVC emulsion paint
Omyacarb Extra in una pittura in emulsione ad alto PVC

comparison to standard GCC, the effect is much stronger. The dry-hiding effect happens either at high PVC levels above the critical PVC (CPVC) using UFGCC or at low PVC levels because of an internal porosity of a mineral like Omyabrite 1300 X-OM. The effect is the increase of interfaces between air and extenders. In that case a difference in refractive index leads to light scattering which provides opacity.

minerali, Omya crea nuove formulazioni adattandole al mercato locale, seguendo lo schema seguente:

Step 1: Analisi

- Comprendere la composizione della pittura
- Concentrazione di Pigmento in Volume
- Livello di TiO₂, composizione del pacchetto delle cariche.

TiO₂ ENHANCING IN PRACTICE – FORMULATION EXAMPLES

Paint formulations differ from country to country due to history, culture and climate conditions.

In order to access the full potential of mineral specialties Omya usually creates reformulations based on local market formulations, following the basic scheme behind this.

Step 1: Analysis

- Understanding the composition of the paint
- Pigment Volume Concentration
- TiO₂ level, filler package composition

Step 2: Reformulation

- Creation of reference system
- Comparison with commercial reference paint

UFGCC in high gloss Alkyd solvent based Paint

	Control	Optimized
Long oil alkyd resin	50.00	50.00
Acrylic resin 50%	5.00	5.00
Titanium dioxide	25.00	22.50
Omyacarb Extra	-	4.00
Solvent & Additives	20	18.5
Total	100.00	100.00

Optical properties			Control	Optimized
Lightness/Opacity/Sheen (Gap 200µm)				
Ry at C2*	DIN 53 140	%	87.2	87.1
Ry over black at C2*	DIN 53 140	%	84.3	84.2
Yellowness Index			3.8	3.9
Contrast ratio	ISO 2814	%	96.8	96.7
Gloss				
Gloss @ 20°	DIN 67 530		82.9	81.9
Gloss @ 60°	DIN 67 530		91.9	91.8

➤ **Advantages**

- ✓ **Similar Contrast Ratio**
- ✓ **Almost similar gloss**
- ✓ **Reduction of TiO₂ amount**
- ✓ **Optimization of fillers packing**

Fig. 9 Omyacarb Extra in high gloss alkyd paint
Omyacarb Extra in una pittura alchidica lucida

Step 3: Optimization with UFGCC & MCC

- Improvement of wet scrub resistance
- Optimization of TiO_2 level
- Adjustment of gloss.

The figures 7, 8 and 9 show the performance of these functional fillers in a chosen set of formulations covering low gloss levels and a high gloss alkyd paint. In any case the level of TiO_2 can be optimized. In some examples (Fig. 8) it is even possible to optimize the amount of binder after achieving same wet scrub resistance.

For the usage of MCC grades like Omyabrite 1300 X-OM it is recommended to decrease the shear rate of the dissolver in order not to damage the MCC structure.

The MCC products are very easy dispersable. It is recommended to add them after the mill base step and blend them in at reduced dissolver speed for 5 minutes.

RESULTS AT A GLANCE

Functional Minerals based on MCC and UFGCC can help to improve the optical and mechanical performance of paint formulations at all gloss levels.

TiO_2 and binder amount can be optimized to improve both, price-performance and environmental impact of the paint.

LITERATURE

[1] Detlef Gysau, Fillers in Paints & Coatings, D-Hannover, Vincentz Verlag 2011.

Step 2: Riformulazione

- Creazione di un sistema di riferimento
- Comparazione con pitture di riferimento in commercio

Step 3: Ottimizzazione con UFGCC & MCC

- Miglioramento della resistenza all'abrasione ad umido
- Ottimizzazione del livello di TiO_2
- Regolazione della brillantezza.

Le figure 7,8, e 9 mostrano le performance di queste cariche funzionali in alcune formulazioni selezionate che vanno dalle pitture opache alle alchidiche lucide. In ogni caso il tenore di TiO_2 può essere ottimizzato. In alcuni esempi (Fig. 8) è anche possibile ottimizzare la quantità di legante ottenendo la stessa resistenza all'abrasione a umido. Per utilizzare i gradi di MCC come l'Omyabrite 1300 X-OM si raccomanda di diminuire lo sforzo di taglio del dispersore per non danneggiare la sua struttura. Gli MCC sono facilmente disperdibili. Si raccomanda di aggiungerli dopo la fase di dispersione e miscelarli nel dispersore a velocità ridotta per 5 minuti.

CONCLUSIONI

I minerali funzionali basati sugli MCC e UFGCC possono contribuire a migliorare le proprietà ottiche e meccaniche delle formulazioni di pittura sia opache che lucide.

I quantitativi di TiO_2 e legante possono essere ottimizzati per migliorare sia il rapporto costo/prestazione sia l'impatto ambientale della pittura.