

High-performance color pigments for powder coatings: durable, functional and colorful

Pigmenti colorati di alta prestazione per rivestimenti in polvere: durevoli, funzionali e luminosi

Mark Ryan - THE SHEPHERD COLOR CO.

INTRODUCTION

A standard for high-performance pigments are the inorganic pigments called Complex Inorganic Color Pigments (CICPs). They provide durable color that can stand up to the most challenging and aggressive processing and applications. They also have excellent dispersion properties so that color formulas are predictable and stable during production. Recent advances have found that besides color, these pigments have properties that give them the ability to address regulatory requirements and give not only color, but functional properties. Lastly CICPs are highly durable and provide lasting color options for powder coatings formulated with long-lasting resins.

BACKGROUND

Complex Inorganic Color Pigments (CICPs) are a specialized sub-section of inorganic pigments. They are often made from a blend of simple oxides that are then calcined in a kiln from about 600°C and higher. At these elevated temperatures the metal ions transfer back and forth so that they are no longer simple oxides, but a matrix of one or more metal and oxygen. In this new chemical form, they have new properties and are stable up to their firing temperature.

CICPs, due to their high index of refraction, are inherently good at scattering light. Particle size control and optimization improves these properties. CICPs are inert because of their inorganic nature and high processing temperatures, and are stable in a wide range of acids, bases and resistant to solubilization and migration in resin systems. This inherent stability means that the CICPs gain widespread regulatory approval, especially when the inherent insolubility of the pigments means that they are able to pass leaching and extractable testing.

INTRODUZIONE

Lo standard dei pigmenti di alta prestazione è rappresentato dai pigmenti inorganici, denominati Pigmenti Colore Inorganici Complessi (CICP). Essi forniscono un colore che dura nel tempo e che può resistere alle applicazioni e ai trattamenti più aggressivi e critici. Essi possiedono anche eccellenti proprietà disperdenti così da consentire la pianificazione di formule coloristiche stabili nel processo produttivo. Recenti studi hanno scoperto che oltre al colore, questi pigmenti hanno proprietà che li rendono compatibili con i requisiti legislativi e oltre al colore forniscono proprietà funzionali.

Infine, i CICP sono molto durevoli e forniscono possibilità cromatiche funzionali per rivestimenti in polvere formulati con resine ad alta durabilità.

PREMESSA

I Pigmenti Colorati Inorganici Complessi (CICP) sono sottocategorie specializzate di pigmenti inorganici. Essi sono spesso realizzati con una miscela di ossidi semplici, poi calcinati in un forno a circa 600°C o a temperatura superiore. A queste temperature elevate, gli ioni di metallo si muovono avanti e indietro, in modo da non essere soltanto ossidi, ma una matrice di uno o più metalli e ossigeno. In questa nuova forma chimica, essi acquistano nuove proprietà e rimangono stabili fino a raggiungere la temperatura di combustione.

i CICP, per il loro elevato indice di rifrazione, sono intrinsecamente efficaci nel diffondere la luce.

Il controllo e l'ottimizzazione della granulometria migliorano queste proprietà; essi sono inerti a causa della loro natura inorganica e delle elevate temperature di processo oltre ad essere stabili in una vasta serie di acidi, basi e ad essere resistenti alla solubilizzazione e migrazione nei sistemi a base di resina. Questa stabilità intrinseca sta a indicare che i CICP hanno ottenuto

This inert nature also makes CIGPs the standard pigments for high-durability, long term building products, especially coatings based in high-performance resins like fluoropolymers. While simple oxides are also stable, CIGPs have greater color range and chromaticity. CIGPs pigments come in a wide range of colors, with the notable exception of a true red. They generally lack the ultimate chromaticity or tinting strength of organic pigments, but due to higher scattering they are more opaque.

PROPERTIES BEYOND VISUAL COLOR

The color of a pigment is the prime attribute by which we judge the utility of a pigment. CIGPs, by their inherent nature and properties can exhibit beneficial properties beyond selectively absorbing and scattering visible wavelengths of light to give the impression of color. Two of these functional benefits are the inclusion of CIGPs into a number of food contact approval lists around the world and the near IR reflectivity of visually absorbing pigments.

FDA Approved CIGP Pigments as excellent pigments for FDA food contact applications because of their high heat, acid and base stability along with their low migration and solubility.

l'approvazione legislativa in tutto il mondo, specialmente quando l'insolubilità intrinseca dei pigmenti stava a significare che essi erano in grado di superare il test della lisciviazione ed estrazione. La loro natura inerte rende i CIGP i pigmenti standard per prodotti ad alta durabilità e costruzione a lungo termine, in particolare i rivestimenti a base di resine di alta prestazione come i fluoropolimeri. Se è vero che i semplici ossidi sono anch'essi stabili, i CIGP presentano una maggiore estensione della scala cromatica. I pigmenti CIGP sono disponibili in una vasta gamma di colori con l'unica eccezione del rosso autentico. Ad essi manca generalmente la cromaticità vera o il potere colorante dei pigmenti organici, ma per via del loro elevato tasso di diffusione essi sono molto più opachi.

LE PROPRIETÀ OLTRE IL COLORE PERCEPTO

Il colore di un pigmento è il principale attributo con cui giudichiamo la sua utilità. I CIGP, per la loro natura e proprietà intrinseche possono offrire proprietà vantaggiose oltre all'assorbimento selettivo e la propagazione delle lunghezze d'onda visibili per offrire la vivacità del colore. Due di questi vantaggi funzionali sono rappresentati dall'inclusione di CIGP in un elenco approvato di

CICPs make excellent colorants for powder coated cookware due to their regulatory approvals and inherent stability.

ADVANCES AND SPECIALIZATION IN IR REFLECTIVE BLACK CICPS

Infrared reflective pigments have been used for decades in various applications. The use of IR reflective CICPs has matured into a wide range of pigments for specialized applications not only in building products like window profiles but also in a myriad of other applications where solar induced heating of materials can cause issues. The workhorse IR Black pigment is mainly the CI Pigment Brown 29 class of pigment. While our eyes are only sensitive to wavelengths of light from about 400-700 nm, the sun's spectrum extends beyond this narrow range. Roughly half of the sun's energy is in the visible (400-700 nm) while the other half is in the near-infrared (700-2500 nm) with a few percent in the highly damaging 295-400 nm ultraviolet (UV) range. A Black pigment has to absorb in the visible range for color, and most, like carbon black, continue this absorption into the near-infrared. Chromium (III)-iron oxide (PBr29) based IR black pigments absorb in the visible so that they are dark in color, but around 700 nm they start to reflect. When we look at the total solar range of 295-2500 nm, a standard black will only reflect about 5% of the sun's total energy, while an IR Black will reflect in the mid-to-high 20%. We say that the standard black has a Total Solar Reflectance (TSR) of 5% (or 0.05) while the IR Black pigments would have around a TSR of 28% (or 0.28). This TSR can be read by a spectrophotometer.

The IR Reflective blacks continue to be one of the 'hottest' topics in pigments today. The CICPs IR Black pigments are the workhorses that provide high IR reflectance, durability, economical use and a broad range of properties that can be tailored to specific applications, especially building products like window and door extrusions.

WEATHERABLE COATINGS

Powder coatings are an environmentally friendly way to apply coatings to a wide range of substrates for a number of uses. One of the most demanding applications is for building materials in aggressive environments where heat, ultraviolet light,

materiali a contatto con i prodotti alimentari in tutto il mondo e il potere riflettente vicino-IR dei pigmenti visibili.

La FDA ha approvato i pigmenti CICP; infatti, essi sono eccellenti per applicazioni a contatto con prodotti alimentari per la stabilità termica, acida e di base, insieme alla ridotta evaporazione e solubilità. I CICP sono coloranti eccellenti per utensili da cucina rivestiti con prodotti in polvere, grazie alla loro autorizzazione legale e stabilità intrinseca.

I PROGRESSI E LA SPECIALIZZAZIONE NEI CICP BLACK IR RIFLETTENTI

I pigmenti IR riflettenti sono impiegati da decenni in varie applicazioni. L'utilizzo dei CICP IR riflettenti ha dato luogo a una vasta gamma di pigmenti per applicazioni specializzate non soltanto nei prodotti da costruzione come per profili di infissi ma anche in una miriade di altre applicazioni dove il riscaldamento dei materiali indotto dal sole può causare l'insorgere di problemi. Il cavallo di battaglia del pigmento IR Black è rappresentato principalmente dalla classe di pigmenti CI Brown 29. Mentre la nostra vista è sensibile soltanto alle lunghezze d'onda della luce di circa 400-700 nm, lo spettro solare si estende oltre questa banda stretta. Circa la metà dell'energia del sole è lo spettro visibile (400-700 nm) mentre l'altra metà si trova nel vicino-IR (700-2500 nm) con una piccola percentuale del pericoloso range di 295-400 nm ultravioletti. Un pigmento nero deve assorbire il range visibile del colore, e soprattutto, come il nero fumo, questo assorbimento continua nell'area vicino-infrarossi. I pigmenti Black IR, a base di ossido di ferro Chromo (III) (PBr29) assorbono la luce visibile, quindi sono scuri, ma a circa

700 nm, essi iniziano a riflettere. Se si osserva il range totale della luce solare di 295-2500 nm, il black standard rifletterà circa il 5% dell'energia totale del sole, mentre un Black IR un 20% medio alto. Si può quindi affermare che il black standard presenta una riflettanza solare totale (TSR) del 5% (0,05) mentre i pigmenti IR Black avrebbero un TSR del 28% (o 0,28). Questo TSR può essere letto con uno spettrofotometro.

I black IR riflettenti continuano ad essere uno dei temi "più caldi" quando si parla di pigmenti. I pigmenti Black CICP IR rappresentano il cavallo di battaglia in quanto offrono alta riflettanza

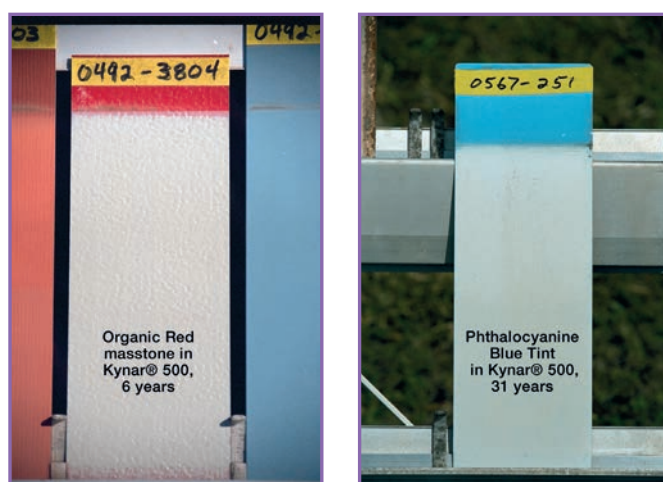


Fig. 1 Titanium dioxide tinted with organic pigments in PVDF/Acrylic in South Florida exposure (Photo courtesy of Arkema)
Biossido di titanio colorato con i pigmenti organici in PVDF/Acrylica con esposizione nella Florida del Sud (Foto: Arkema)

moisture, oxidation agents, and chemicals along with simple physical abuse – are present. For these applications, the highest performance components have to be used, if specifications such as those prescribed by American Architectural Manufacturers Association (AAMA) 2605 are to be met. Part of the equation is the resin used while the other is the colorant. The fluoropolymer resins were developed in the 1960s and typified by the polyvinylidene difluoride (PVDF) chemistries. During initial testing the white coating formulations held up well. An issue arose when colors other than white were formulated and tested in high-UV climates like South Florida. When tints were made with TiO_2 and organics pigments, the tints would lose color within a few years of weathering (Fig. 1).

The developers of the PVDF coatings turned to the Complex Inorganic Color Pigments (CICPs). Some of the original panels can be seen in Figure 2. The top area marked by the highest red marker is an unexposed portion, the next area is an unwashed portion and the bottom represents a washed area.

CICPs became the standard colorants used in high-durability coatings applications for liquid and powder coatings for building products. They are especially useful in powder coatings based on fluoroethylene vinyl (FEVE) resin chemistry due to their inherent weathering properties, excellent opacity and low oil absorption values so that they provide opaque and high-gloss coatings.

To demonstrate the performance capabilities of FEVE resins with CICIP colorants, a number of panels were coated with an FEVE, crosslinked with a blocked- polyisocyanate, processing additives and pigmentation for masstone colors 1 and tints with white. The panels were electrostatically sprayed to thickness around 50 microns (2mils). The panels were then exposed to a range of accelerated and real-world exposures:

- QUV-A (ASTM 154) - Emmaqua - South Florida exposure.

Initial results for color retention on masstone panels and tints with white (4 parts white: 1 part color pigment) display low DE values (Tab. 1-3).

High-performance complex inorganic color pigments make excellent colorants for high- durability resin systems based in fluoropolymers. Continued studies in different weathering protocols will look at using accelerated weathering to better predict real world performance. Real world testing will demonstrate usefulness of the CICIP colorants.

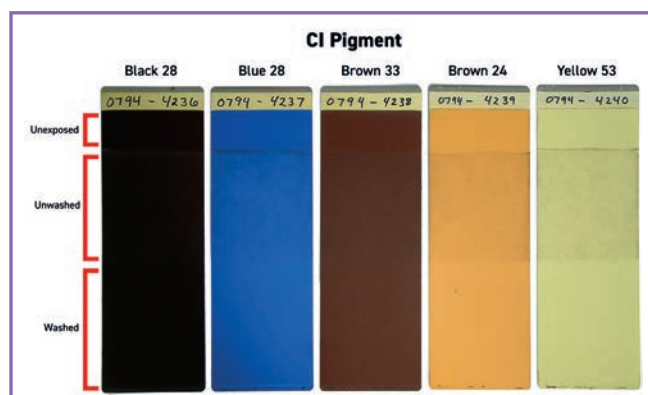


Fig. 2 Photos of CICIP pigmented PVDF/Acrylic in South Florida (31 years exposure)
Foto di PVDF/Acricliche CIPC pigmentate nella Florida del sud (esposizione della durata di 31 anni)

IR, durabilità, utilizzo economico e una vasta gamma di proprietà che possono essere personalizzate per applicazioni specifiche, specialmente per prodotti da costruzione come nel caso di porte e finestre estruse.

RIVESTIMENTI SOGGETTI ALL'INVECCHIAMENTO ATMOSFERICO

I rivestimenti in polvere rappresentano la soluzione ecologica per una vasta serie di substrati e

per diversi utilizzi. Una delle applicazioni più esigenti riguarda i materiali da costruzione in ambienti aggressivi dove siano presenti il calore, i raggi ultravioletti, l'umidità, gli agenti ossidanti e altre sostanze chimiche che si aggiungono all'usura vera e propria. Per queste applicazioni, devono essere utilizzati i componenti che offrano massima prestazione, se devono essere soddisfatte specifiche come quelle prescritte dall'Associazione dei produttori edili americani (AAMA) 2605. Da una parte, un ruolo importante è giocato dalla resina usata e dall'altra, dal colorante. Le resine fluoropolimeriche sono state sviluppate negli anni '60 e caratterizzate dai processi chimici polivinilidene-fluoruro (PVDF). Nel corso dell'esecuzione dei test iniziali le formulazioni dei rivestimenti bianchi hanno tenuto bene. Un unico problema è sorto quando i colori diversi dal bianco sono stati formulati ed analizzati in climi ad alta concentrazione di UV come la Florida meridionale Sud. Quando i coloranti sono stati realizzati con il TiO_2 e i pigmenti organici, hanno perso il colore nel giro di pochi anni, a causa dell'esposizione alle intemperie (Fig. 1).

Gli addetti allo sviluppo dei rivestimenti PVDF si sono orientati verso i CICIP; alcuni pannelli originali sono visibili in Figura 2. L'area superiore contrassegnata dall'evidenziatore rosso in alto, è una parte non esposta, quella attigua è una parte non lavata e quella in basso rappresenta l'area lavata.

I CICIP sono diventati i coloranti standard utilizzati per applicazioni di rivestimenti ad alta durabilità, liquidi e in polvere per prodotti da costruzione. Essi sono particolarmente utili per i rivestimenti in polvere a base di resine fluoroetilen-vinile (FEVE), per le proprietà intrinseche di anti-invecchiamento atmosferico, l'eccellente opacità e i valori ridotti di assorbimento di olio, così da fornire rivestimenti opachi e ad alta brillantezza. Per dimostrare le possibilità funzionali delle resine FEVE con i coloranti CICIP, sono stati rivestiti diversi pannelli con resine FEVE, poi reticolati con additivi di processo a poliisocianati bloccati e con una pigmentazione per tinte piene 1e tinte con il colore bianco. I pannelli sono stati sottoposti a spruzzatura elettrostatica con uno spessore di circa

| QUV-A Testing | | | | | | | | | 4:1 Tint Color Change (DE) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|----------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|---------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| Masstone Color Change (DE) | | | | | | | | | Hours of Exposure (QUV-A) | | | | | | | | | Hours of Exposure (QUV-A) | | | | | | | | |
| Pigmentation | 500 | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 | 3000 | 3500 | 4000 | Pigmentation | 500 | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 | 3000 | 3500 | 4000 | Pigmentation | 500 | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 | 3000 | 3500 | 4000 |
| IR Black PBr29 | 0.3 | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.6 | 0.7 | IR Black PBr29 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | IR Black PBr29 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Std. Black PBk28 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.8 | 0.8 | Std. Black PBk28 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | Std. Black PBk28 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Cobalt Blue PBI36 | 0.9 | 0.9 | 1.1 | 1.0 | 1.2 | 1.1 | 1.4 | 1.5 | Cobalt Blue PBI36 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.4 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | Cobalt Blue PBI36 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.4 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| Cobalt Green PG50 | 0.3 | 0.3 | 0.5 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 0.7 | Cobalt Green PG50 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 0.4 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | Cobalt Green PG50 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 0.4 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| RTZ Orange PY216 | 0.5 | 0.9 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 1.1 | 1.0 | 1.2 | RTZ Orange PY216 | 0.2 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.5 | 0.4 | 0.5 | RTZ Orange PY216 | 0.2 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.5 | 0.4 | 0.5 |
| Chrome Titanate PBr24 | 0.4 | 0.8 | 0.8 | 0.7 | 0.7 | 0.9 | 0.8 | 0.9 | Chrome Titanate PBr24 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | Chrome Titanate PBr24 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| NTP Yellow PY227 | 0.6 | 1.1 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.3 | 1.3 | 1.4 | NTP Yellow PY227 | 0.3 | 0.5 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.8 | 0.9 | NTP Yellow PY227 | 0.3 | 0.5 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.8 | 0.9 |

| Emmaqua Weathering | | | | 4:1 Tint Color Change (DE) | | | |
|----------------------------|-----|------|------|----------------------------|-----|-----|-----|
| Masstone Color Change (DE) | | | | Emmaqua (MJ Exposure) | | | |
| Pigmentation | 500 | 1000 | 1500 | Pigmentation | 290 | 580 | 870 |
| IR Black PBr29 | 0.3 | 0.3 | 0.4 | IR Black PBr29 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| Std. Black PBk28 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | Std. Black PBk28 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| Cobalt Blue PBI36 | 0.9 | 0.9 | 1.1 | Cobalt Blue PBI36 | 0.5 | 0.5 | 0.6 |
| Cobalt Green PG50 | 0.3 | 0.3 | 0.5 | Cobalt Green PG50 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| RTZ Orange PY216 | 0.5 | 0.9 | 0.8 | RTZ Orange PY216 | 0.2 | 0.3 | 0.2 |
| Chrome Titanate PBr24 | 0.4 | 0.8 | 0.8 | Chrome Titanate PBr24 | 0.3 | 0.4 | 0.4 |
| NTP Yellow PY227 | 0.6 | 1.1 | 1.0 | NTP Yellow PY227 | 0.6 | 0.9 | 0.9 |

290MJ/m² roughly equivalent to 1 Year weathering

| South Florida Weathering | | | 4:1 Tint Color Change (DE) | | |
|----------------------------|-----|-----|----------------------------|-----|-----|
| Masstone Color Change (DE) | | | South Florida (Months) | | |
| Pigmentation | 6 | 12 | Pigmentation | 6 | 12 |
| IR Black PBr29 | 0.4 | 0.4 | IR Black PBr29 | 0.1 | 0.1 |
| Std. Black PBk28 | 0.1 | 0.3 | Std. Black PBk28 | 0.1 | 0.1 |
| Cobalt Blue PBI36 | 0.8 | 1.0 | Cobalt Blue PBI36 | 0.3 | 0.3 |
| Cobalt Green PG50 | 0.5 | 0.4 | Cobalt Green PG50 | 0.2 | 0.3 |
| RTZ Orange PY216 | 0.2 | 0.2 | RTZ Orange PY216 | 0.1 | 0.2 |
| Chrome Titanate PBr24 | 0.1 | 0.4 | Chrome Titanate PBr24 | 0.1 | 0.5 |
| NTP Yellow PY227 | 0.3 | 0.8 | NTP Yellow PY227 | 0.5 | 1.0 |

Tab. 1-2-3

CONCLUSION

Complex Inorganic Color Pigments have inherent inertness, color development properties, special attributes that make them perfect to add to the 'tool-box' of powder coating chemists and formulators.

They provide predictable color, that have functional properties, that resist degradation when exposed to harsh environments. CICPs are the coloring answer to the most demanding powder coating applications.

SOURCES

1. Pigments used in study

- IR Black PBr29 – Shepherd Color Black 10G996
 - Std. Black PBk28 – Shepherd Color Black 430
 - Cobalt Blue PBI36 -Shepherd Color Blue 211
 - Cobalt Green PG50 – Shepherd Color Green 10G655
 - RTZ Orange PY216 – Shepherd Color Orange 10P340
 - Chrome Titanate PBr24 – Shepherd Color Yellow 10C229
 - NTP Yellow PY227 – Shepherd Color Yellow 10P150
- NTP Yellow Pigment technology is protected under the following patents: US Pat. RE45,382, Australian Pat. 2011 264994, Chinese
- Pat. 103097299, European Pat. 2580163, Japanese Pat. 5778264, South Korean Pat. 10180902.

50 µm (2 mils), per poi essere e sottoposti a varie esposizioni sia in test accelerati che in ambiente naturale.

- QUV-A (ASTM 154) – Emmaqua Esposizione nella Florida meridionale.

I risultati iniziali della ritenzione del colore sui pannelli a tinta unita e con il bianco (4 parti bianche: 1 parte con pigmento) mostrano valori DE bassi (Tab. 1-3).

I pigmenti inorganici complessi di alta prestazione forniscono coloranti eccellenti per sistemi a base di resine ad alta durabilità nei fluoropolimeri. Gli studi sui differenti protocolli dell'invecchiamento atmosferico ne analizzeranno l'efficacia per una più attendibile previsione della prestazione nella vita quotidiana. I test reali dimostreranno l'utilità dei coloranti CICP.

CONCLUSIONI

I pigmenti colore complessi inorganici sono intrinsecamente inerti, possiedono proprietà di sviluppo e attributi speciali che li rendono un complemento idoneo della "scatola degli attrezzi" dei chimici e dei formulatori di rivestimenti in polvere. Essi infatti forniscono le tinte attese, dotate di proprietà funzionali, anche resistenti alla degradazione quando esposte in ambienti aggressivi.

I CICP rappresentano la soluzione ideale per le applicazioni più esigenti di rivestimenti in polvere.