

Lead chromate replacement - Still a long process?

Sostituzione del cromato di piombo - Un processo di lunga durata?

Thomas Sowade, HEUBACH GmbH



T. Sowade

Global use of lead chromates has significantly declined in recent years due to the toxicity of the pigments. These recent years the quantity used has declined by more than half, down from 90,000t in 2000^[1]. However, due to the excellent price/performance of lead chromates and the partial use of the pigments in color mixing systems, complete replacement has failed to occur so far. The recent approval requirement for REACH has increased the focus on the issue of alternative formulation concepts again.

RESULTS AT A GLANCE

- Replacing lead chromates is technically challenging but possible. A 1:1 replacement of the individual pigments is not possible.
- The method of choice is the smart combination of appropriate organic and inorganic pigments. The hiding power is achieved by the inorganic part. The organic part serves to adjust the color strength, chroma and hue angle.
- Weather resistance depends on the organic pigments used and can be adapted to the specific requirements.
- Customised dry pigment preparations permit a 1:1 replacement in the near-full shade color range and thus offer rapid and cost-effective formulation.
- Chroma enhancement of hybrid pigment technology offers great potential for formulating high-brilliance colors.
- Replacing lead chromate will increase the formula costs. The increase depends on the respective formula and/or the color, as well as the properties to be achieved.

INTRODUCTION

Lead chromates are typically used to achieve good hiding power with a high brilliance level in paint films. In fact, so far there is no individual pigment alternative for an exact 1:1

L'uso globale dei cromati di piombo è diminuito in modo significativo in questi ultimi anni a causa della tossicità dei pigmenti. Negli ultimi anni, la quantità usata di questo materiale è diminuita di più della metà dalle 90.000 t del 2000^[1].

Tuttavia, per via dell'eccellente rapporto prezzo/prestazione dei cromati di piombo e dell'utilizzo parziale dei pigmenti nei sistemi a miscela di colori, la sostituzione totale non è andata a buon fine finora. I recenti requisiti REACH hanno sottolineato ancora una volta l'importanza delle tecnologie delle formulazioni alternative.

RISULTATI AL PRIMO IMPATTO

- *La sostituzione dei cromati di piombo è tecnicamente difficile, ma possibile. Non è attuabile la sostituzione 1:1 dei singoli pigmenti.*
- *Il metodo di scelta è la combinazione intelligente dei pigmenti organici e inorganici idonei. Il potere coprente è ottenuto dalla parte inorganica. La parte organica serve a regolare la tenacità cromatica, il colore e l'angolo tonale.*
- *La resistenza alle intemperie dipende dai pigmenti organici utilizzati e può essere adattata ai requisiti specifici.*
- *Le preparazioni personalizzate dei pigmenti secchi rendono possibile una sostituzione 1:1 nel range della tonalità cromatica quasi piena dando una formulazione rapida e a efficacia di costi.*
- *L'intensificazione cromatica della tecnologia dei pigmenti ibridi offre grandi potenzialità per la formulazione di colori molto brillanti.*
- *La sostituzione del cromato di piombo incrementa i costi della formulazione e l'aumento dipende dalla formula e/o colore rispettivi, così come dalle proprietà da ottenere.*

Fig. 1 Chroma versus hue angle of individual pigments in full shade color (2C-Acrylics, 5% pigmentation level, 500 µm wet film thickness)

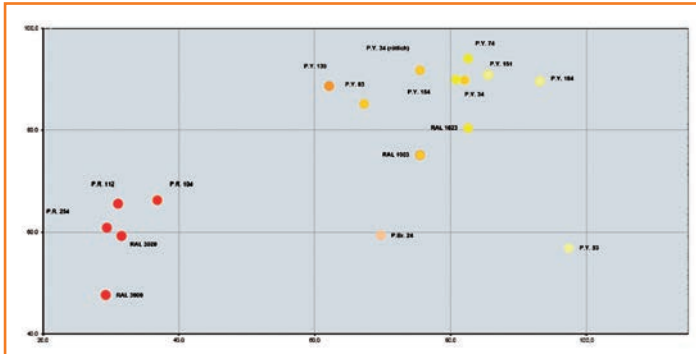


Fig. 1 Intensità cromatica in relazione all'angolo tonale dei singoli pigmenti a tinta piena (2C- Acriliche, pigmentazione al 5%, spessore del film bagnato 500 µm)

replacement of specific chrome yellow P.Y. 34 or molybdate red P.R. 104 pigments.

The reformulation of such a formula is still a challenge even for application technicians with coloristic experience. Formulation of colors using multiple pigments is the current state of the art. Pigment combinations, hybrid pigments, and customised pigment preparations are already being used successfully as

INTRODUZIONE

I cromati di piombo vengono utilizzati tipicamente per ottenere un buon potere coprente e un alto grado di brillantezza nei film di pittura. In effetti, finora, non si è trovato un pigmento alternativo per la sostituzione 1:1 dei pigmenti giallo cromo P.Y. 34 specifico o del rosso molibdato P.R. 104.

La revisione di questa formula rimane problematica anche per tecnici esperti di tinte. La formulazione dei colori utilizzando più pigmenti è, di fatto, lo stato dell'arte attuale.

Le combinazioni di pigmenti, i pigmenti ibridi e i preparati di pigmenti personalizzati sono già stati utilizzati con successo come alternative ai cromati di piombo.

I pigmenti classici per queste combinazioni comprendono P.Y. 74, P.Y. 83, P.Y. 139, P.Y. 151, P.Y. 154, P.R. 112 e P.R. 254 come componenti organici e P.W. 6, P.Y. 53, P.Br 24 e P.Y 184 come componenti inorganici. In queste combinazioni, il componente inorganico contribuisce a fornire il potere coprente, mentre il componente organico è utilizzato per regolare l'angolo tonale, l'intensità e la tenacità del colore.

Fig. 2 Color strength of nickel rutile yellow P.Y. 53 in comparison to P.Y. 151. Significantly less organic P.Y. 151 is needed for adjusting to standard color depth 1/3 SD



Fig. 2 Tenacità cromatica del giallo nichel rutilo P.Y. 53 confrontato con P.Y. 151. Per la regolazione alla profondità del colore standard 1/3 SD, si richiede una quantità inferiore di prodotto organico P.Y. 151

alternatives to lead chromates.

Classic pigments for such combinations include P.Y. 74, P.Y. 83, P.Y. 139, P.Y. 151, P.Y. 154, P.R. 112, and P.R. 254 as organic components, and P.W. 6, P.Y. 53, P.Br. 24, and P.Y. 184 as inorganic components. In these combinations, the inorganic component contributes to achieving the hiding power, while the organic component is used to adjust the hue angle, chroma, and color strength.

CHROMA AND HUE ANGLE OF INDIVIDUAL PIGMENTS

In order to be able to compare the properties of inorganic and organic pigments with each other, work was conducted with a pigmentation level of 5 % typical for organic pigments, while quite low for inorganic pigments. With a wet film thickness of 500µm, coats with comparable hiding power can be achieved in the test system used (2CAcrylics) in this way. Different positions in the

TINTA E ANGOLO TONALE DEI SINGOLI PIGMENTI

Per poter confrontare le proprietà dei pigmenti organici e inorganici gli uni con gli altri, il lavoro è stato condotto con un grado di pigmentazione pari al 5%, tipico per i pigmenti organici, mentre piuttosto basso per i pigmenti inorganici. Con uno spessore del film bagnato di 500 µm, è possibile in questo modo ottenere rivestimenti dotati di un potere coprente comparabile nel sistema da test (2C Acrilico). Per i singoli pigmenti, rappresentando graficamente il colore contro l'angolo tonale, sono risultate differenti posizioni nello spazio colore (Fig. 1).

Mentre i cromati di piombo hanno una tinta al livello dei pigmenti organici, i pigmenti colorati inorganici P.Br. 24, P.Y. 53 e il TiO₂ (non mostrati in Fig. 1 per la ridotta intensità cromatica) si collocano ad un livello significativamente inferiore, eccezion fatta per il bismuto vanadato.

A titolo di confronto, sono state inserite le tinte RAL che mettono in evidenza il giallo (RAL 1003), il giallo da segnaletica stradale (RAL 1023), il rosso per segnaletica (RAL 3020) e il rosso fiamma (RAL 3000), che in generale si formulano con il cromato di piombo. In questo studio, l'identità cromatica di queste tinte RAL sono tutte inferiori a

Tab. 1 Combination of individual pigments to match chrome yellow (2C-Acrylics; 25% pigmentation). Combination no. 9 shows the best conformity with the reference pigment

Nr.	Pigment combination Combinazione di pigmento	Pigment ratio Valore del pigmento	L*	C*	h°	CR [%]
1	P.Y.184:P.Y. 151	100:0	90	89	93	97
2	P.Y.184:P.Y. 151	80:20	88	90	90	98
3	P.Y.184:P.Y. 151	60:40	86	90	88	97
4	P.Y.184:P.Y.151	43:57	85	90	87	97
5	P.Y.184:P.Y.151	40:60	85	90	86	97
6	P.Y.184:P.Y.151	0:100	83	89	84	96
7	P.Y.184:P.Y.151:P.Y.83	43:57:1	84	89	83	97
8	P.Y.184:P.Y.151:P.Y.83	43:57:2	83	89.	81	97
9	P.Y.184:P.Y.151:P.Y.83:P.G.17:P.Bk.11	43:57:2:0,1:0,1	81	86	82	98
10	P.Y. 34 (chrome yellow pigment) P.Y. 34 (pigmento giallo cromo)	100	80	87	82	98

Tab. 1 Combinazione dei singoli pigmenti per campionare il giallo cromo (2C-Acrllico; pigmentazione al 25%). La combinazione n. 9 mostra la massima conformità al pigmento campione

Fig. 3 Top: incremental combination of P.Y. 184 and P.Y. 151; bottom: comparison of chrome yellow (left) and combination no. 9 (right)

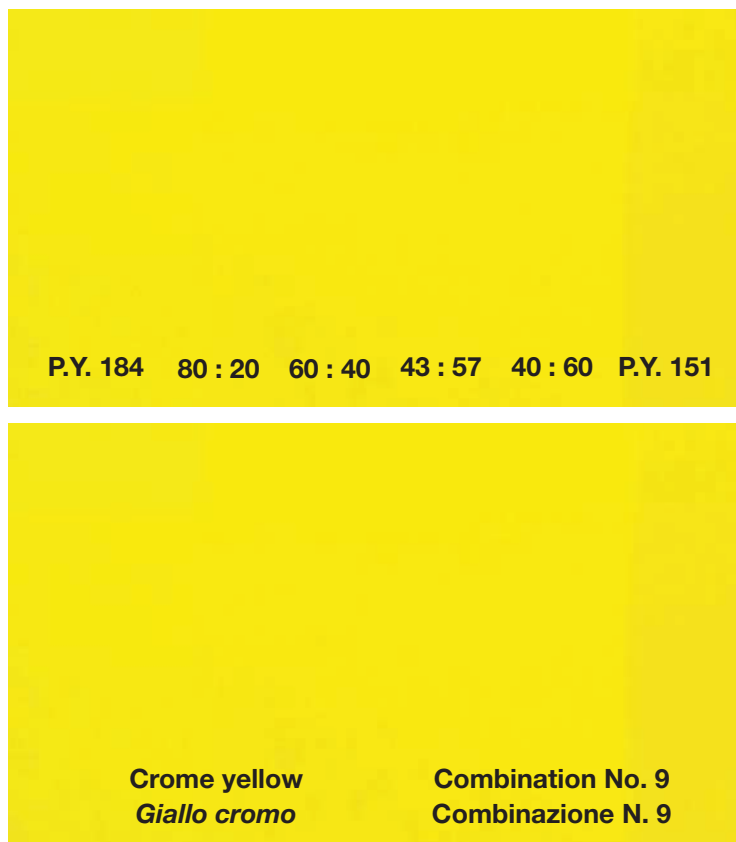


Fig. 3 In alto: combinazione in incremento di P.Y. 184 e di P.Y. 151; in basso: confronto del giallo cromo (a sinistra) e combinazione n. 9 (a destra)

color space (Fig. 1) resulted for the individual pigments when plotting chroma against hue angle. While the lead chromates have a chroma on the level of organic pigments, the inorganic colored pigments P.Br. 24, P.Y. 53, and TiO₂ (not shown in Fig. 1 due to the low chroma) are at a significantly lower level, with the exception of bismuth vanadate. For comparison, the RAL colors signal yellow (RAL 1003), traffic yellow (RAL 1023), traffic red (RAL 3020), and flame red (RAL 3000), which people like to formulate with lead chromate, were entered. The chromas of these RAL colors are all lower than those of the organic pigments and the individual lead chromate pigments in this study.

HIDING POWER AND COLOR STRENGTH OF INDIVIDUAL PIGMENTS

It is well known that the hiding power of paints and coatings is achieved with the help of inorganic pigments, not organic ones. In some cases, this does not depend on the hiding

quelle dei pigmenti organici e ai singoli pigmenti di cromo di piombo.

POTERE COPRENTE E TENACITÀ CROMATICA DEI SINGOLI PIGMENTI

È noto ai più che il potere coprente delle pitture e dei rivestimenti è ottenibile grazie all'impiego dei pigmenti inorganici e non di quelli organici. In alcuni casi, ciò non dipende dal potere coprente dei pigmenti stessi.

Se si confrontano gli stessi livelli di pigmentazione, alcuni pigmenti organici mostrano anch'essi un buon potere coprente.

Tuttavia, i pigmenti inorganici si distinguono tipicamente per un inferiore assorbimento di olio e possono essere usati in concentrazioni di pigmento superiori. Ciò si riflette anche nella concentrazione massima di pigmento che può essere raggiunta dalle paste pigmentarie in commercio.

Parimenti, nelle applicazioni pratiche è possibile ottenere un potere coprente superiore con livelli di pigmentazione maggiori.

I pigmenti organici presentano tipicamente una più elevata tenacità cromatica rispetto ai pigmenti inorganici, come da Fig. 2, se non si considerano il bismuto vanadato P.Y. 184 o i cromati di piombo.

Di conseguenza, i pigmenti organici sono utili virtualmente nel compensare la carenza di tenacità cromatica dei pigmenti inorganici coprenti nelle combinazioni di pigmento per la simulazione del comportamento dei cromati di piombo.

ORGANICI/INORGANICI COMBINATI

Dal momento che la sostituzione 1:1 dei cromati di piombo non è possibile con singoli pigmenti, la sfida della riformulazione si fonda sul requisito di associare i parametri coloristici di diversi pigmenti (croma C*, angolo tonale h° e potere coprente CR), che in parte si oppongono, in modo tale da corrispondere in grande misura a tutti e tre i parametri dei pigmenti di piombo.

Questo processo deve tenere conto del fatto che i rivestimenti d'uso industriale sono prevalentemente colori brillanti a tinta quasi piena. La riformulazione è possibile soltanto grazie ad una combinazione intelligente di pigmenti inorganici e organici.

Tuttavia, come detto sopra, questi due gruppi di pigmenti differiscono fra loro in modo significativo per quanto concerne la loro tenacità cromatica, tale per cui in molti casi non è possibile sostituire il pigmento di piombo per più formulazioni con quantità differenti di biossido di titanio, con una combinazione di un singolo pigmento.

Quindi, è importante definire in anticipo, prima delle

power of the pigments themselves. If the same pigmentation levels are compared, certain organic pigments also exhibit good hiding power. However, inorganic pigments typically exhibit lower oil absorption and can be used in a higher pigment concentration. This is also reflected in the maximum pigment concentration that can be achieved in pigment pastes. Correspondingly, higher hiding power can be achieved by higher pigmentation level in the application. Organic pigments typically exhibit higher strength than inorganic pigments (Fig. 2) with exceptions such as vanadate P.Y.184 or the lead chromates. Therefore, organic pigments are ideally suited for compensating the deficient color space strength of hiding inorganic pigments in pigment combinations for simulating the with behaviour of lead chromates.

INORGANIC AND ORGANIC COMBINED

Since 1:1 replacement of lead chromates on the basis of individual pigments is not possible, the special challenge of reformulation lies in the requirement to combine the coloristic parameters of different pigments (chroma C*, hue angle h°, and hiding power CR), which partly oppose each other, in such a way that they correspond to all three parameters of the lead pigments to a large extent.

This process must take into account that industrial coatings are mostly brilliant near-full shade colors. Reformulation is usually only achieved through a smart combination of inorganic and organic pigments. However, as already shown, these two pigment groups differ significantly in their color strength, so that it is in many cases not possible to replace a lead pigment for multiple formulations with different titanium dioxide levels with just one single pigment combination. Therefore, it is important to define the coloristic requirement profile of the paint in advance in order to “pinpoint” the appropriate combination in the colour space. However, using colorimetric databases with beforehand mentioned basic pigments, an alternative pigmentation can be developed by the experts in many cases. The incremental procedure of such an inorganic/organic color matching is illustrated in what follows through the example of recreating a

Fig. 4 Comparison of formula A (molybdate red; left) and formula B (“Tico” hybrid pigment; right) on black/white contrast board (2C-Acrylics; 20% pigmentation)

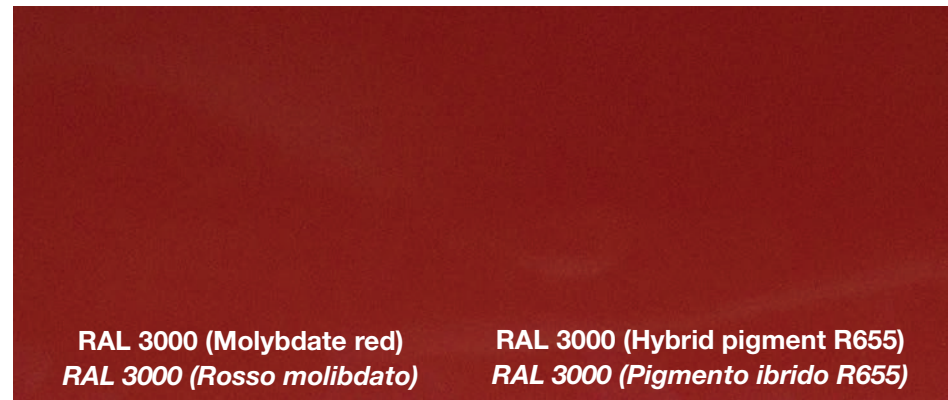


Fig. 4 Confronto fra la formula A (rosso molibdato, a sinistra) e la formula B (pigmento ibrido “Tico”, a destra) su pannello di contrasto bianco/nero (2C acrilica; pigmentazione al 20%)

attività di sviluppo, il profilo dei requisiti coloristici della pittura al fine di puntualizzare la combinazione di pigmento appropriata nello spazio colore.

Nonostante ciò, utilizzando i database coloristici sulla base di pigmenti singoli, in molti casi gli esperti possono mettere a punto una pigmentazione alternativa. La procedura basata su ordini di incremento di questa campionatura del colore inorganico/organico è illustrata come segue, attraverso l’esempio fornito della creazione di un pigmento giallo cromo. In Tab. 1 sono riportati i valori CIELab e il potere coprente per le singole fasi coloristiche. La combinazione n. 4 con un rapporto pigmento del 43% di P.Y 184 e il 57% di P.Y. 151 rappresenta la base migliore per l’adeguamento ottimale con P.Y 83, P.G. 17 e P.Bk.11.

Fig. 5 Color gradient of chrome yellow and “LR 1006401” (2C-Acrylics; 25% pigmentation)

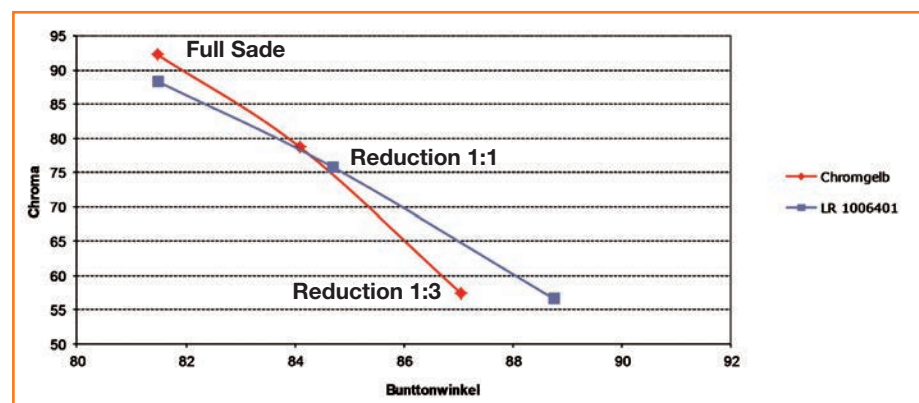


Fig. 5 Gradiente del colore del giallo cromo e “LR 1006401” (2C acrilica; pigmentazione al 25%)

Fig. 6 Full shade color comparison of chrome yellow (left) and “LR 1006401” (right)



Fig. 6 confronto del colore a tinta piena del giallo cromo (a sinistra) e “LR 1006401” (a destra)

chrome yellow pigment.

Table 1 compiles the CIELab values and the hiding power for the individual tinting steps. Combination no. 4 with a pigment ratio of 43% P.Y. 184 to 57% P.Y. 151 represents the best basis for the final fine-tuning with P.Y. 83, P.G. 17, and P.Bk. 11. Combination no. 9 exhibits good conformity with the chrome yellow reference pigment, both metrologically and visually. The identical and high hiding power of 98% for both

Fig. 7 Full shade color comparison of molybdate red (left) and “LR 3022001” (right) on black/ white contrast board (2C-Acrylics; 20% pigmentation)



Fig. 7 Confronto del colore a tinta piena del rosso molibdato (a sinistra) e di “LR 3022001” (a destra) su pannello di contrasto bianco/nero (2C-acrilica; pigmentazione al 20%)

La combinazione n. 9 presenta una buona conformità con il pigmento campione giallo cromo, sia dal punto di vista metrologico che visivo. Deve essere enfatizzato il potere coprente uguale e alto del 98% per entrambi i rivestimenti a tinta piena (Fig. 3).

In una procedura analoga, le tinte industriali come RAL 1003 (giallo segnaletica), RAL 1023 (giallo stradale) o RAL 3000 (rosso fiamma) possono essere formulati senza l'utilizzo del

Tab. 2 Light fastness and weather fastness of various lead chromates versus pigment preparations

	Light fastness Fotostabilità	Weather fastness Res. alle intemperie
P.Y. 34 (standard)	6-7	3-4
P.Y. 34 (stabilised) P.Y. 34 (stabilizzato)	8	4-5
HeucoFit LR 1006401 (high-quality pigment preparation) HeucoFit LR 1006401 (preparato pigmentato di alta qualità)	8	4-5
HeucoFit LR 1006402 (cost-designed pigment preparation) HeucoFit LR 1006402 (preparato pigmentato sviluppato in base ai costi)	8	3-4
P.R. 104 (standard)	7-8	4
P.R. 104 (stabilized) P.R. 104 (stabilizzato)	8	4-5
HeucoFit LR 3022001 (high-quality pigment preparation) HeucoFit LR 3022001 (preparato pigmentato di alta qualità)	8	4-5
HeucoFit LR 3022002 (cost-designed pigment preparation) HeucoFit LR 3022002 (preparato pigmentato sviluppato in base ai costi)	8	4-5

Tab. 2 Fotostabilità e resistenza alle intemperie di vari cromati di piombo in relazione ai preparati pigmentari

full shade coats (Fig. 3) should be emphasised.

In an analogous procedure, industrial colors such as RAL 1003 (signal yellow), RAL 1023 (traffic yellow), or RAL 3000 (flame red) can be formulated without lead through a combination of organic and inorganic pigments. Using hybrid pigments (inorganic carrier with organic "shell") actually exhibits even a higher chroma with the same hue angle. Chroma enhancement is an inherent property of the hybrid pigment technology and is derived from the special inorganic carrier substrate. ^[2]

CUSTOMISED SOLUTIONS

In many cases, the desired colors can be obtained through mixing the individual pigments and/or hybrid pigments as described above. However, besides the pigment specific and colorimetry-specific laboratory know-how, this process must also take subsequent operational implementation into account. For example, five individual pigments, some in small quantities, must be weighed out, mixed, and dispersed for the example given in Tab. 1. The color must then be checked and corrected if necessary. The pigment industry's search for an alternative solution approach has led to the development of customised dry pigment preparations. These are multiple pigment preparations in powder form that have been developed alongside the special market requirements in a targeted fashion. Thus they permit rapid and cost-effective formulation. The "HeucoFit Lead Replacement" dry preparations provide a good example. These pigment preparations have been developed for direct 1:1 replacement of chrome yellow and molybdate red pigments. In selecting the pigments, the focus was on a good balance of the colorimetric properties and the hiding power in the near-full shade color range. This is particularly interesting in the area of industrial paints, since good substrate hiding by a one-coat application of the paint with low layer thickness is necessary. Fig. 5 contrasts the color gradient of "Heucofit LR 1006401" and a high-brilliant chrome yellow pigment in full shade and two reductions with titanium dioxide. In the near-full shade color range, there is good coloristic conformity, which decreases with higher levels of titanium dioxide. This effect is attributable to the organic pigments contained in the pigment preparation with their high color strength compared to lead chromate. The visual assessment of the full shade coat confirms the good conformity found metrologically (Fig. 6-7). Customised pigment preparations are also available for replacing molybdate red (Fig. 7).

LIGHT FASTNESS AND WEATHER STABILITY

The light fastness and weather stability of lead chromates depend on the types used and their surface stabilisation. The

piombo grazie a una combinazione di pigmenti organici e inorganici. L'impiego dei pigmenti ibridi (veicolo inorganico con "guscio" organico) mostra effettivamente un'alta intensità cromatica con lo stesso angolo tonale.

L'intensità della tinta è una proprietà intrinseca della tecnologia del pigmento ibrido e deriva dal substrato speciale del veicolo inorganico. ^[2]

SOLUZIONI PERSONALIZZATE

In molti casi, le tinte desiderate possono essere ottenute miscelando i singoli pigmenti e/o i pigmenti ibridi come descritto sopra.

Tuttavia, oltre al know-how di laboratorio relativo al pigmento specifico e alla colorimetria specifica, questo processo deve tenere conto anche dell'applicazione successiva.

Ad esempio, cinque pigmenti specifici, alcuni dei quali in quantità ridotte, devono essere pesati, miscelati e dispersi per il caso dato in Tab. 1. La tinta deve essere poi controllata e corretta se necessario.

La ricerca del pigmento in ambito industriale ai fini del reperimento di una soluzione alternativa ha portato allo sviluppo di preparati pigmentari secchi, personalizzati. Si tratta di preparazioni di pigmenti multipli nella forma di polvere, sviluppati in risposta ai requisiti specifici del mercato, in modo molto mirato.

Quindi, essi permettono di realizzare una formulazione a efficacia di costi e in modo rapido. I preparati essiccati con "Sostituzione del Piombo HeucoFit" forniscono un buon esempio.

Questi preparati pigmentari sono stati sviluppati per una sostituzione 1:1 dei pigmenti giallo cromo e rosso molibdato. Nel selezionare i pigmenti, l'attenzione si è concentrata sul buon bilanciamento delle proprietà coloristiche e del potere coprente nel range del colore quasi a tinta piena.

Ciò è particolarmente interessante nell'area delle pitture d'uso industriale dal momento che è necessario un potere coprente ottimale del substrato con l'applicazione di uno strato di pittura a basso spessore.

La Fig. 5 mette a confronto il gradiente della tinta di "Heucofit LR 1006401" e un pigmento giallo cromo a tinta piena e ad alta brillantezza e ancora due riduzioni con il biossido di titanio. Nel range della tinta quasi piena, esiste una buona conformità coloristica che decresce con l'aumentare delle quantità di biossido di titanio. Questo effetto può essere attribuito ai pigmenti organici contenuti nel preparato, dotati di una elevata tenacità cromatica rispetto ai cromati di piombo. La valutazione a occhio nudo del rivestimento a tinta piena conferma la buona conformità dal punto di vista metrologico (Fig. 6-7).

majority of lead chromates used on the market are standard types. Mixed metal oxides such as P.Y. 53 and P.Br. 24 exhibit excellent properties. Similar to lead chromates, organic pigments vary greatly in weather stability.

In selecting appropriate organic pigments, most of the requirements in this area can be resolved.

Cost-designed pigment preparations can replace standard lead chromates.

Pigment preparations and hybrid pigments formulated with weather fast organic pigments are not inferior to stabilised lead chromates and can even outperform standard products (Tab. 2).

LITERATURE

- [1] Farbe & Lack, Ausgabe 11/2001; Vincentz Verlag; <http://www.farbeundlack.de/Publikationen/Zeitschrift/eJournal-Archiv/Verbrauch-von-Bleichromat-in-2000-stabil>
- [2] Frischmann L.; Ott J.: "Out-of-the-box" formulations, European Coatings Journal; 07/08 (2011); pp.32-36.

I preparati pigmentari personalizzati sono disponibili anche per la sostituzione del rosso molibdato (Fig. 7).

FOTOSTABILITÀ E RESISTENZA ALLE INTEMPERIE

La fotostabilità e la resistenza alle intemperie dei cromati di piombo dipendono dalle tipologie utilizzate e dalla loro stabilità superficiale. La maggior parte dei cromati di piombo utilizzati sul mercato appartengono alla categoria standard. Gli ossidi di metallo misti come P.Y 53 e P.Br. 24 offrono proprietà eccellenti. Simili ai cromati di piombo, i pigmenti organici variano in grande misura per quanto concerne la stabilità alle intemperie. La maggior parte dei requisiti in questa area possono essere soddisfatti selezionando pigmenti organici adeguati.

I preparati pigmentari sviluppati in base ai costi possono sostituire i cromati di piombo standard.

Questi e i pigmenti ibridi formulati con pigmenti organici resistenti alle intemperie non sono inferiori ai cromati di piombo stabilizzati e possono persino superare in quanto a prestazione i prodotti standard (Tab. 2).