

Optimizing barriers to irritating stains



Ottimizzare le barriere alla formazione di macchie degradanti

Gun Lundsten, CH-Polymers Oy - Finland

The primary function of any coating like a paint or a varnish is to protect the substrate, to maintain a certain appearance and to provide a durable surface. Furthermore, in many interior applications stain resistance and cleanability of the coatings are desirable. And yet stains of for example red wine or coffee may penetrate the surface of the coating and become almost impossible to remove. A second issue could be stains from the substrate like extractive components of wood knots or old damages caused by water, which bleed through and discolor the surface of the coating. The current market offers already solutions for these issues like easy-to-clean and barrier paints. But we were interested to see if we could further improve the performance of these products. In this paper binders for designing easy cleanable and stain resistant paints will therefore be discussed.

FACTORS INFLUENCING STAIN RESISTANCE

One approach to solve the problem with stains coming onto the surfaces of the coating is to completely prevent the stains from interacting with the surface or at least minimize the interaction with the surface. One way to achieve this is via a controlled microstructure of the surface, which furthermore has to be based on a non-porous continuous matrix. This stops the stains from penetrating into the film. But the challenge is to design paint films resistant to both hydrophilic and hydrophobic stains. Earlier studies have shown that resistance to hydrophilic stains is more a function of the binder used in the paint^[1], whereas the resistance to hydrophobic stains is mostly affected by the pigments and fillers in the system^[2]. This means that to get resistance to hydrophilic stains the binder should be as hydrophobic as possible. When it comes to stains in the substrate bleeding into the paint film and up to the paint surface there is two ways to prevent the stains from discoloring the surface of the coating^[3]. One way is to formulate a very dense coating, a sealer, which on the other hand can cause blistering if the coating is too dense for water or extractive components to easily evaporate from the substrate. The second way is

La funzione primaria di qualsiasi rivestimento come una pittura o una vernice è quella di proteggere il substrato, di conservare certe proprietà estetiche e fornire una superficie durevole nel tempo. Inoltre, in molte applicazioni in ambienti interni, si desidera avere la resistenza alla macchia e la ripulibilità dei rivestimenti. Eppure, le macchie di vino rosso o di caffè, ad esempio, possono penetrare nella superficie del rivestimento e rendere estremamente difficile la loro rimozione. Una seconda problematica potrebbe riguardare le macchie dal substrato come i componenti estrattivi dei nodi del legno oppure degradazioni precedenti causate dall'acqua, che si infiltrano facendo perdere il colore alla superficie del rivestimento. Il mercato odierno offre già delle soluzioni a queste problematiche, ad esempio le pitture con effetto barriera e facili da pulire, ma si sono compiuti altri studi per verificare la possibilità di apportare ulteriori migliorie alla prestazione di questi prodotti. In questo articolo si prendono in esame i leganti per sviluppare pitture facili da pulire e resistenti alle macchie.

I FATTORI CHE INFLUISCONO SULLA RESISTENZA ALLA MACCHIA

Una tecnica per risolvere il problema delle macchie che si formano sulla superficie del rivestimento è prevenire che le macchie interagiscano con la superficie o almeno ridurre al minimo l'interazione con la superficie. Una tecnica idonea alla risoluzione di questo problema è la microstruttura controllata della superficie, che inoltre deve essere a base di una matrice continua non porosa. In questo modo le macchie non penetrano più nel film. Nonostante tutto, la sfida è proprio lo sviluppo di film di pittura resistenti alle macchie idrofile e idrofobe. Gli studi precedenti hanno dimostrato che la resistenza alle macchie idrofile si attiva più in funzione del legante utilizzato nella pittura^[1], mentre la resistenza alle macchie idrofile è maggiormente influenzata dai pigmenti e dai riempitivi del sistema^[2]. Ciò significa che per ottenere la resistenza alle macchie idrofile, il legante deve essere quanto più idrofilo possibile.

to include functional groups into the coating binding to the staining components coming from the substrate and thus giving no discoloration but allowing water vapor to evaporate through the coating.

HYDROPHOBICITY OF THE BINDER AND THE PAINT

As resistance to hydrophilic stains is more a function of the monomer composition of the binder polymer dispersions with different monomer composition were prepared. The used monomers were styrene (STY), butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA), and 2-ethyl-hexyl acrylate (2-EHA). After a long optimization process we also got a polymer dispersion, an easy-to-clean binder, with very high hydrophobicity. All polymer dispersions had a film formation temperature, MFFT, around 0°C and a solid content of 45%. All polymer dispersions were formulated with a phosphate ester as the main emulsifier.

Paints with different binders were made according to the formulation in Table 1. Binders and paints were applied 150 µm wet on clean glass plates and dried in +50°C for one hour and in room temperature (+23°C and 50% RH) for 24 hours. The contact angles of water on the films were determined by a Foto-comp surface energy instrument at 0,5 seconds after application of the water droplet. The results in Table 2 are average values of 10 measurements. The styrene acrylic polymer has the lowest contact angle and the optimized easy-to-clean polymer the highest. As expected the same trend can be seen in the contact angles on the paint films.

Easy to clean paint, PVC 28 Pittura facile da pulire, PVC 28

Raw materials: Materie prime:		
Pigment grind: Macinazione del pigmento		
Water Acqua		56,3
Rheology Modifier I (Nonionic Urethane) Modificatore reologico I (Uretano non-ionico)		8,5
Polyacrylic Dispersant Disperdente poliaccrilico		10,5
Ammonia 25% (aq) Ammoniaca 25% (aq)		0,8
Nonionic Wetting Agent Agente bagnante non-ionico		1,9
In-Can Biocide Biocida in-can		1,9
Defoamer Antischiuma		0,6
Titanium Dioxide Biossido di titanio		169,6
Na-K-alumina silicate, 10 µm Silicato di ammina Na-K, 10 µm		84,8
Let down: Impasto:		
Binder, solids 45% Legante, in solidi 45%		497,8
Defoamer Antischiuma		0,3
Rheology Modifier I (Nonionic Urethane) Modificatore reologico I (Uretano non-ionico)		6,8
Rheology Modifier II (Nonionic Urethane) Modificatore reologico II (Uretano non-ionico)		7,1
Water Acqua		153,1
Total Totale		1000,0
Paint Properties: Proprietà della pittura:		
Solid Content Contenuto solido	weight % peso %	49,3
PVC		28,3

Tab. 1 The tested paints were prepared according to this formulation
Le pitture testate sono state preparate con queste formulazioni

Quando si tratta di macchie nel substrato che lisciviano nel film di pittura fino a raggiungere la superficie della pittura stessa esistono due modalità per prevenire che le macchie provochino la perdita del colore alla superficie del rivestimento^[3]. Una tecnica si basa sulla formulazione di un rivestimento molto denso, un sigillante, che però, a sua volta, può causare vescicamento se il prodotto è troppo denso non consentendo ai componenti estrattivi o l'acqua di evaporare dal substrato. La seconda modalità è l'inclusione di gruppi funzionali nel rivestimento che si legano ai componenti della sostanza che causa la formazione di macchie emergendo dal substrato senza provocare decolorazione ma l'evaporazione del vapore acqueo attraverso il rivestimento.

IDROFOBIA DEL LEGANTE E DELLA PITTURA

Poiché la resistenza alle macchie idrofile si attiva più in funzione della composizione monomerica del legante, sono state preparate dispersioni polimeriche con differenti composizioni del monomero. I monomeri utilizzati erano lo stirene (STY), il butil acrilato (BA), il metil metacrilato (MMA) e 2-etil-esil-acrilato (2-EHA). A seguito di un processo di ottimizzazione prolungato si è ottenuta una dispersione polimerica, un legante facile da pulire a carattere altamente idrofobo. Tutte le dispersioni polimeriche avevano una temperatura filmogena, MFFT, pari a circa 0°C e un contenuto solido pari al 45%. Tutte le dispersioni polimeriche sono state formulate con un estere fosfato come principale emulsionante.

Le pitture contenenti differenti

		STY-BA	MMA-BA	MMA-2-EHA-BA	Easy-to-Clean-Binder Legante facilmente pulibile
Water Contact Angle to Polymer Film <i>Angolo di contatto dell'acqua con il film polimerico</i>	(°)	66	73	79	92
Water Contact Angle to Paint Film <i>Angolo di contatto dell'acqua con il film della pittura</i>	(°)	63	71	77	84

Tab. 2 Water contact angle to polymer film and to paint film of different monomer compositions
Angolo di contatto dell'acqua col film polimerico e film della pittura composta di differenti monomeri

HYDROPHOBICITY OF FILMS VERSUS STAIN RESISTANCE AND STAIN REMOVAL

To tests the stain resistance and stain removal properties draw downs (150 μm wet) of the paints were made onto plastic scrub test panels and dried at room temperature for three days. As mentioned above usually binder type and monomer composition have a greater impact on hydrophilic staining than on hydrophobic staining. Therefore hydrophilic stains were tested. The stains included are not a part of any international norm. They were red wine, coffee, black tea, beetroot, mustard, ketchup and nicotine. A 15 mm wide stripe of each stain was applied across the paint film. After a 60 minutes exposure period the excess liquid was absorbed into a soft paper towel and the test panels were immediately placed into a standard scrub machine.

The abrasive pad was replaced by a piece of expanded polystyrene coated with eight layers of cheese cloth immersed into a 5% aqueous solution of sodium dodecyl benzene sulfonate. The paint films were then subjected to 100 scrub cycles. The test panels were removed from the abrasion tester, rinsed with clean water and dried at room temperature, Figure 1.

CIELab measurements were performed on the areas exposed to stains. The difference in color was measured as ΔE between unexposed areas and exposed scrubbed ones. This means that the smaller the ΔE value the better the chemical resistance and the better the stain removal of the paint. The results of the ΔE values of the different stains are shown in Figure 2. The most difficult stains are the ones of red wine, coffee and nicotine, which give the highest ΔE values. Generally it can be seen that the main drivers in achieving



Fig. 1 Paint film exposed to water soluble stains for one hour and then immediately subjected to 100 scrub cycles. The stains were from the left: Red Wine, Coffee, Tea, Beetroot, Mustard, Ketchup and Nicotine
Film di pittura esposta a macchie solubili in acqua per più di un'ora e poi immediatamente soggetta a 100 cicli di sfregamento. Le macchie erano a sinistra: vino rosso, caffè, tè, barbabietola, senape, ketchup e nicotina

leganti sono state realizzate in base alla formulazione riportata in tab. 1. I leganti e le pitture sono state applicate a 150 μm bagnate su lastre di vetro pulite ed essiccate in + 50°C per un'ora e a temperatura ambiente (+ 23°C e 50% di umidità relativa) per 24 ore. Gli angoli di contatto dell'acqua sui film sono stati determinati con l'ausilio dello strumento per la misura dell'energia superficiale Fotocomp a 0,5 secondi dopo l'applicazione delle gocce d'acqua. I risultati riportati in tab. 2 sono i valori medi di 10 misure. Il polimero stirene acrilico presenta un angolo di contatto minimo e il polimero ottimizzato facile da pulire, il più alto. Come prevedibile, la stessa tendenza può essere osservata negli angoli di contatto dei film di pittura.

CARATTERE IDROFOBO DEI FILM IN FUNZIONE DELLA RESISTENZA ALLA MACCHIA E DELLA RIMOZIONE DELLE MACCHIE

Per analizzare le proprietà di resistenza alla macchia e di rimozione della macchia è stata applicata una pittura (150 μm bagnata) su pannelli da test di plastica ruvida, poi essiccata a temperatura ambiente per tre giorni. Come detto sopra, solitamente la tipologia di legante e la composizione del monomero

esercitano un impatto superiore sulla formazione di macchie idrofile rispetto a quelle idrofobe. Di conseguenza, sono state analizzate le macchie idrofile. Le macchie in questione non rientrano nella normativa internazionale. Esse erano macchie di vino rosso, caffè, tè nero, bietola, senape, ketchup e nicotina. È stata poi applicata una striscia larga 15 mm di sostanza in tutto il film di pittura. Dopo una esposizione della durata di 60 minuti, il liquido in eccesso è stato assorbito in un fazzoletto di carta morbido e i pannelli del test sono stati posti immediatamente in una

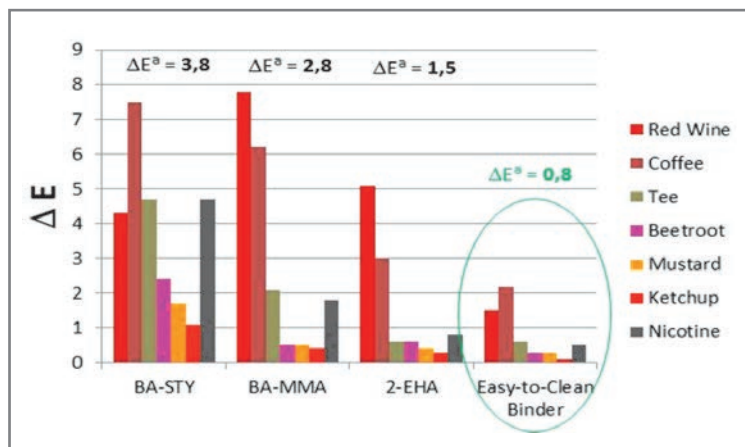


Fig. 2 The average of ΔE and especially the ΔE of red wine and coffee are much lower for the paint based on the easy-to-clean binder compared to the paints based on traditional binders

La media di ΔE e in particolare di ΔE del vino rosso e caffè sono più basse per la pittura a base di legante facilmente pulibile a confronto con le pitture con resine tradizionali

a good stain resistance is the monomer composition and the hydrophobicity of the film. The paint based on the styrene acrylic binder, which has a water contact angle of 63° , gives an average ΔE value of 3,8. A paint based on our optimized easy-to-clean binder, which has a water contact angle of 84° , gives an average ΔE value of only 0,8. This means that the higher the water contact angle i.e. the more hydrophobic paint film the better the stain resistance and the stain removal.

EFFECT OF PIGMENT VOLUME CONCENTRATION ON THE STAIN REMOVAL

To investigate the effect of the pigment volume concentration, PVC, on the chemical resistance and stain removal properties paints based on the easy-clean binder with PVC 18 and PVC 40 were prepared and tested in the same way as earlier. The results are presented in Figure 3.

The average ΔE is on the same level for both PVC 18 and PVC 28, which means that a lower PVC than 28% does not considerably improve the stain resistance or the stain removal properties. At PVC of 40% a decrease in the stain removal properties can be seen. A higher PVC increases the porosity of the surface and leads to a deeper penetration of the stains into the surface.

EFFECT OF MATTING AGENTS ON THE STAIN REMOVAL PROPERTIES

The gloss of the paint with PVC 28 is 24 GU at 60° . If a paint with lower gloss is desirable an increase of PVC is not the right way to go as the stain removal properties are decreased with higher PVC. To investigate the addition

attrezzatura standard idonea ad eseguire le scalfitture.

Il tampone abrasivo è stato poi sostituito con un pezzo di polistirene espanso, rivestito con otto strati di bucce di formaggio immerse in una soluzione acquosa al 5% di sodio dodecil benzene solfonato. I film di pittura sono stati poi sottoposti a 100 cicli di operazioni di sfregamento. I pannelli del test sono stati poi rimossi dal tester dell'abrasione, sciacquati con acqua pulita ed essiccati a temperatura ambiente (fig. 1). Sulle aree esposte alle macchie sono state poi eseguite le misure CIELab misurando le differenze presenti nella colorazione come E fra le aree non esposte e quelle scalfite ed esposte. Ciò significa che quanto più è basso il valore ΔE , tanto maggiore è la resistenza chimica e la rimozione delle macchie dalla pittura. I risultati dei valori ΔE delle diverse macchie sono riportati in fig. 2.

Le macchie più difficili da rimuovere sono quelle del vino rosso, del caffè e della nicotina che danno il valore massimo ΔE . Generalmente si osserva che i principali fattori che determinano una resistenza alla macchia soddisfacente sono la composizione del monomero e il carattere idrofobo del film. La pittura a base del legante stirene acrilico, con un angolo di contatto pari a 63° , dà un valore ΔE medio di 3,8. Una pittura che contiene il legante facile da pulire ottimizzato trattato in questo articolo, con un angolo di contatto di $84^\circ C$ dà un valore ΔE medio pari a soltanto 0,8. Ciò significa che quanto più alto è l'angolo di contatto con l'acqua, vale a dire

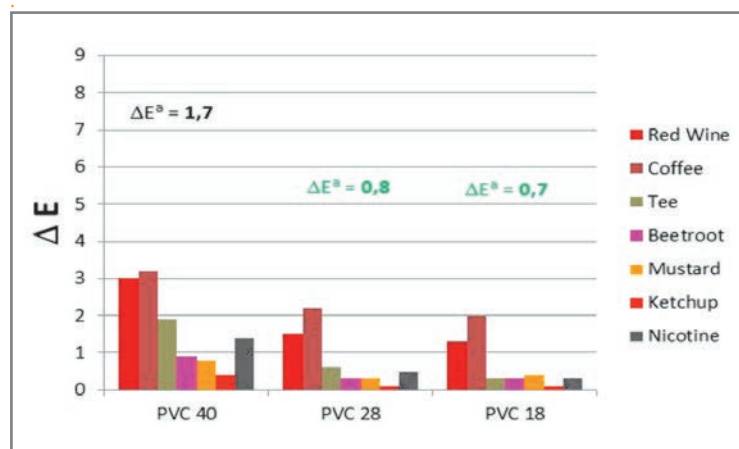


Fig. 3 The average ΔE at different PVC of paints based on the easy-to-clean binder. A lower PVC than 28% does not considerably improve the stain resistance or the stain removal properties. A higher PVC increases the porosity of the surface and leads to a deeper penetration of the stains into the surface

La media di ΔE a differenti PVC di pittura a base di legante facilmente lavabile. Un PVC più basso del 28% non migliora in modo significativo la resistenza alle macchie e le proprietà di rimozione dello sporco. Un PVC più alto migliora la porosità delle superfici e porta ad una penetrazione della macchia più in profondità

of a matting agent one third of the functional filler Na-K-Alumina Silicate was replaced by a matting agent, which means 2,5% of matting agent calculated on the total formulation. This gave a gloss of 15 GU at 60° of the paint i.e. the same gloss level as for the PVC 40 paint, which had a gloss of 14 GU. The stain removal properties were then tested as before and the results can be seen in Figure 4. Decreasing the gloss by a matting agent gives only a slight decrease in the stain removal properties with an average ΔE of 1,1. This means that if a matter paint is desirable it is preferable to use a matting agent and to keep the PVC around 30%.

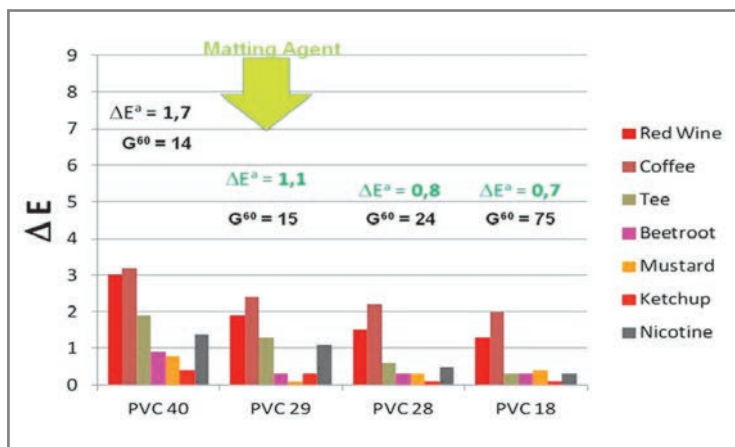


Fig. 4 Addition of a matting agent decreases the gloss from 24 GU to 15 GU but the stain removal properties remains approximately on the same level
L'aggiunta di un opacizzante riduce il gloss da 24 GU a 15 GU ma le proprietà antimacchia restano quasi allo stesso livello

BARRIER OR STAIN LOCKING PROPERTIES OF THE EASY-TO-CLEAN BINDER

To initially investigate the barrier properties of the easy-to-clean binder a stain locking primer at a PVC of 56 % was made. Primers were also made based on two different commercial acrylic binders. The stain locking properties were tested on a tropical wood panel of merbau. The primers were applied in one or two layers onto the merbau panel, Figure 5. One part of the merbau panel was not primed. The primers were let to dry for two hours and then a high PVC (80%) paint was applied as a top coat on the whole panel.

On the non-primed area a lot of tannins and extractive component from the merbau were migrating and bleeding through the top coat. The same trend could be seen with the two acrylic based primers even when they were applied in two layers. But the primer based on the easy to clean

quanto più idrofobo è il film di pittura, tanto maggiore sarà la resistenza alla macchia e la rimozione della macchia.

EFFETTO DELLA CONCENTRAZIONE IN VOLUME DEL PIGMENTO SULLA RIMOZIONE DELLE MACCHIE

Per analizzare l'effetto della concentrazione in volume del pigmento, PVC, sulle proprietà di resistenza chimica e di rimozione delle macchie, sono state preparate e analizzate le pitture contenenti il legante facile da pulire con PVC 18 e PVC 40, seguendo la stessa modalità descritta sopra. I risultati sono presentati in fig. 3.

Il valore medio ΔE si attesta allo stesso livello per entrambe PVC 18 e PVC 28, il che significa che un valore PVC inferiore al 28% non migliora in modo considerevole le proprietà di resistenza alla macchia o di rimozione della stessa. Con un PVC pari al 40%, si osserva un peggioramento delle proprietà di rimozione della macchia. Un PVC più elevato aumenta la porosità superficiale e determina una penetrazione maggiore delle macchie nella superficie.

EFFETTO ESERCITATO DAGLI OPACIZZANTI SULLE PROPRIETÀ DI RIMOZIONE DELLE MACCHIE

La brillantezza della pittura con PVC 28 è 24 GU a 60°C. Se si desidera ottenere una pittura a brillantezza ridotta, non è consigliabile aumentare il PVC perché le proprietà di rimozione della macchia peggiorano con l'aumentare del PVC. Per studiare la possibilità di aggiungere l'agente opacizzante, un terzo del riempitivo funzionale Na-K-Silicato di Alluminio è stato sostituito con un agente opacizzante, calcolato sulla formulazione totale. Con questo si è ottenuta una brillantezza di 15 GU a 60° della pittura, vale a dire il medesimo grado di brillantezza della pittura con PVC 40, che aveva una brillantezza di 14 GU. Le proprietà di rimozione della macchia sono state poi esaminate come in precedenza e i risultati sono riportati in fig. 4. La riduzione della brillantezza con un agente opacizzante determina soltanto una lieve attenuazione delle proprietà di rimozione delle macchie con una media ΔE 1,1. Ciò significa che se si vuole utilizzare una pittura, è consigliabile usare un opacizzante e mantenere il PVC attorno al 30%.

EFFETTO BARRIERA O PROPRIETÀ DI BLOCCO DELLA MACCHIA DEL LEGANTE FACILE DA PULIRE

Per studiare in fase iniziale le proprietà barriera del legante facile da pulire, è stato realizzato un primer con effetto di blocco delle macchie con PVC al 56%. I primer sono stati preparati con l'ausilio di due diversi leganti acrilici disponibili in commercio. Le proprietà bloccanti delle macchie sono state analizzate su pannelli di legno tropicale di merbau. I primer sono stati applicati con uno o due strati sul pannello

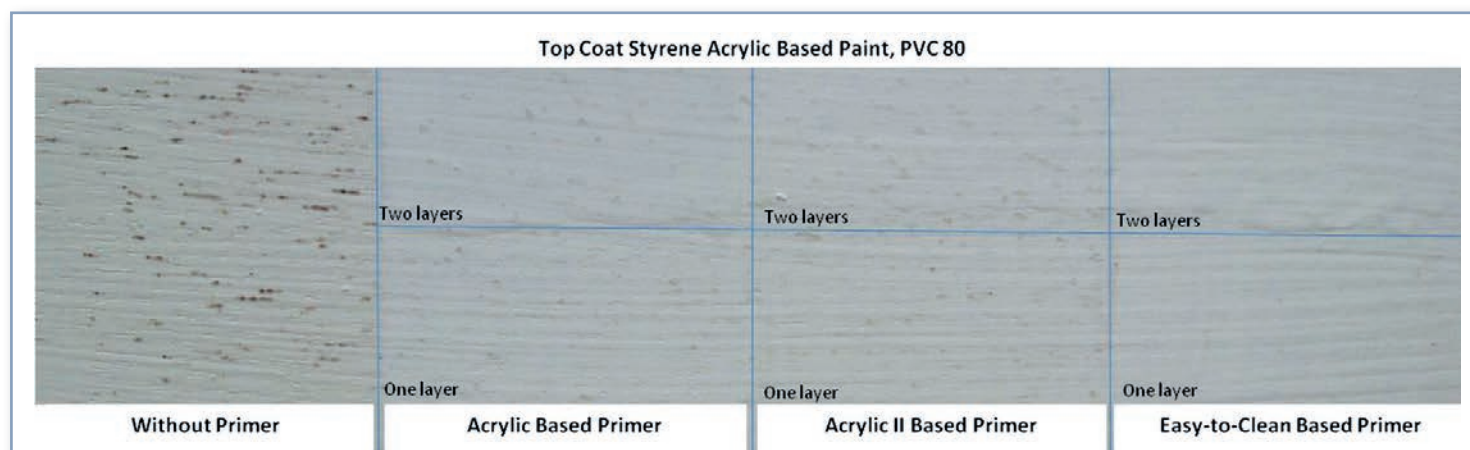


Fig. 5 A merbau panel without primer or with one or two layers of primer and a PVC 80 paint as the top coat
Un pannello merbau senza primer o con 1 o 2 strati di primer e PVC 80 della pittura come finitura

binder seems to give stain locking properties with no tannins discoloring the top coat. Anyhow the stain locking properties have to be investigated in more detail.

CONCLUSION

By increasing the hydrophobicity of the polymer a so called easy-to-clean binder giving excellent resistance to hydrophilic stains and outstanding stain removal properties especially to coffee, red wine and nicotine can be produced. For optimal stain removal properties a PVC of the paint around 30% is recommended. If a lower gloss of the paint is desirable a matting agent should be used. Initial tests of the stain or tannin locking properties on tropical wood show that the easy-to-clean binder seems to give a certain level of barrier properties. But these properties have to be investigated in more detail.

ACKNOWLEDGEMENT

Application Specialist Saija Vehviläinen is thanked for the comprehensive laboratory work including synthesis of the binders, preparation of the paints and execution of the tests.

REFERENCES

- [1] Gun Lundsten, Färg och Lack Scandinavia, 57(2) July 2012, pp. 5-11
- [2] Oliver Wagner et al: European Coatings Journal 10 (2010) pp. 32-37
- [3] G Lundsten, Pitture e Vernici 83(4) 2007 pp. 17-21

merbau, fig. 5. Una parte del pannello merbau non è stato trattato con primer. I primer sono stati lasciati ad essiccare per due ore per poi applicarvi una pittura ad alto PVC (80%) come finitura su tutto il pannello.

Sull'area priva di primer attraverso lo strato di finitura migrano e lisciviano molti tannini e componenti estrattivi dal merbau e la stessa tendenza si è osservata con due primer a base di acriliche anche nei casi in cui essi erano stati applicati in due strati. Eppure, il primer contenente il legante facile da pulire sembra offrire proprietà bloccanti della macchia senza il rischio che i tannini provochino la decolorazione della finitura. Tuttavia, le proprietà bloccanti delle macchie devono essere ancora studiate nei dettagli.

CONCLUSIONI

Accentuando il carattere idrofobo del polimero, è possibile produrre il cosiddetto legante facile da pulire che offre una eccellente resistenza alle macchie idrofile e sorprendenti proprietà di rimozione delle macchie, specialmente di caffè, vino rosso e nicotina. Per ottenere proprietà ottimali di rimozione delle macchie, si consiglia un PVC della pittura che si aggira sul 30%. Se si desidera ottenere una brillantezza inferiore della pittura, è bene utilizzare un agente opacizzante. I test iniziali della macchia oppure le proprietà bloccanti del tannino sul legno tropicale dimostrano che il legante facile da pulire fornisce un buon livello di proprietà barriera. Nonostante ciò, anche queste proprietà devono essere studiate con attenzione.



about the author

Gun Lundsten studied Physical Chemistry at the Åbo Akademi University in Finland and got her PhD degree in 1995. Since that she has been working with R&D in the paint binder business. During the period 1995-2008 Gun Lundsten worked as a project manager at FINNDISP, OY Forcit AB, in Hanko, Finland. As Rohm & Haas acquired FINNDISP in 2008 she continued as a leader of the architectural R&D group in Hanko. When DOW acquired Rohm & Haas and the FINNDISP unit in Hanko was closed in 2010 Gun Lundsten moved to CH-Polymers OY in Raisio, Finland, to become a R&D manager of the business unit for paints and coatings.

Gun Lundsten ha studiato Chimica Fisica presso la Åbo Akademi University in Finlandia e ha ottenuto il suo dottorato di ricerca nel 1995. Da allora ha lavorato nella Ricerca e Sviluppo nel settore dei leganti per vernici. Durante il periodo 1995-2008 Gun Lundsten ha lavorato come project manager presso FINNDISP, OY Forcit AB, ad Hanko, Finlandia. Siccome Rohm & Haas acquisì FINNDISP nel 2008, ha continuato come leader del gruppo di R&S per prodotti ad uso architettonico ad Hanko. Dopo che DOW acquisì Rohm & Haas e l'unità FINNDISP a Hanko fu chiusa nel 2010, Gun Lundsten si trasferisce presso CH-Polymers OY a Raisio, Finlandia, per diventare un manager di R&S per il business aziendale relativo a pitture e vernici.