



Authors/Autori
Brian Vest, Lichang Zhou
SYENSQO



Sustainable alternatives to replace fluorocarbon surfactants in water-based paints

The waterborne coatings industry is increasingly subject to stringent environmental regulations, driving the need for formulations with low VOC content and free of hazardous substances such as fluorocarbon surfactants (FCS). Replacing fluorosurfactants, however, remains a significant challenge, as they deliver critical performance attributes, particularly early-stage blocking resistance during drying. Because fluorosurfactants belong to the PFAS class, which is categorized as substances of very high concern, there is growing pressure to identify safer and more sustainable alternatives.

Background

Block resistance is the capability of a paint, when applied to two surfaces, to not stick upon contact when pressure is applied under various temperature and humidity conditions. For example, good block resistance helps keep a door from sticking to the jamb or a window from sticking to its frame. When two painted surfaces are pressed together, chain diffusion and entanglement can occur from the mobile polymer chain ends, resulting in poor block resistance. Several factors can influence the blocking resistance of a formulation, such as the polymer T_g , the formulation space, and the type of surface-active additives being used.

Fluorocarbon surfactants (FCS) are commonly used to improve blocking resistance in waterborne formulations by providing a “protective layer”

Alternative sostenibili per sostituire i tensioattivi fluorocarbonici nelle pitture a base acquosa

L'industria dei rivestimenti a base acquosa è sempre più soggetta a rigorose normative ambientali, che impongono lo sviluppo di formulazioni caratterizzate da un basso contenuto di VOC e prive di sostanze pericolose, quali i tensioattivi fluorocarburici (FCS). La sostituzione dei fluorotensioattivi rappresenta tuttavia una sfida significativa, poiché tali composti conferiscono proprietà prestazionali importanti, in particolare un'elevata resistenza al blocking nelle fasi iniziali dell'essiccazione. Poiché i fluorotensioattivi appartengono alla classe delle sostanze PFAS, considerate sostanze estremamente preoccupanti, è crescente la pressione normativa e industriale volta ad individuare alternative più sicure e sostenibili.

Premessa tecnica

La resistenza al blocking è la capacità di una pittura, applicata su due superfici, di non aderire tra loro quando sono a contatto, a varie condizioni termiche e diverso tasso di umidità. Ad esempio, una buona resistenza al blocking contribuisce ad evitare che una porta si incolli allo stipite o una finestra a un telaio.

Quando due superfici verniciate vengono pressate, possono aver luogo diffusione e intreccio di catena dalle parti terminali della catena polimerica mobile, da cui deriva una scarsa resistenza al blocking. Sono svariati i fattori che possono influire sulla resistenza

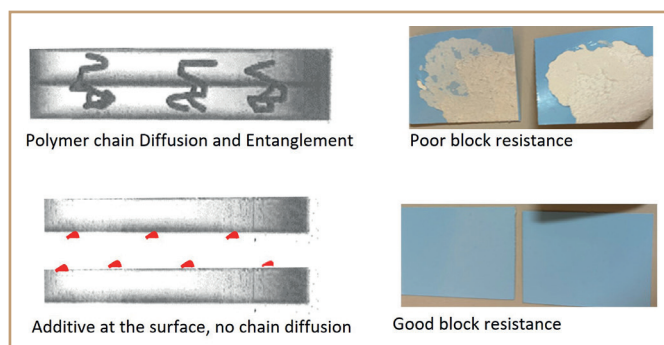


Fig. 1 - Cartoon schematic of block resistance

Schema animato della resistenza al blocking



Additive Additivo	Additive chemistry Chimica dell'additivo	Solids Solidi	Use level (Active ingredient in paint) Livello di utilizzo (Ingrediente attivo nella pittura)
FCS	Pass Control - Anionic, phosphated fluorosurfactant - ammonium salt <i>Controllo positivo - tensioattivo fluorurato fosfato anionico - sale di ammonio</i>	35%	0.04%
Non-ionic Non ionico	Fail Control - Mid-HLB APE free ethoxylated alcohol <i>Controllo negativo - alcol etossilato senza APE (alchilfenoli etossilati), a HLB medio</i>	90%	0.3%
SLS	Sodium Lauryl Sulfate <i>Laurilsolfato di sodio</i>	30%	0.3%
DDBS	Dodecyl Benzene sulfonate <i>Dodecilbenzensolfonato</i>	22.5%	0.3%
Sulfosuccinate Solfosuccinato	Mono-esters Sulfosuccinate - sodium salt <i>Monoesteri solfosuccinati - sale sodico</i>	31%	0.3%
DOSS	Diocetyl sulfosuccinate - sodium salt <i>Solfosuccinato diottilico - sale di sodio</i>	75%	0.3%
Commercial PE PE in commercio	Commercial phosphate ester - potassium salt <i>Estere fosfato in commercio - sale di potassio</i>	25%	0.3%

Tab. 1 - Additives Used for Initial Screening. A 100% acrylic semi-gloss paint formulated to a pigment volume concentration (PVC) of 22% and a volume solid (VS) of 36% was used to benchmark the additives. The acrylic latex used in this study was prepared internally, consisting of butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA), and methacrylic acid (MAA) in a ratio targeting a T_g of $\sim 10^\circ\text{C}$ and a final particle size of $\sim 100\text{ nm}$

Per campionare gli additivi è stata utilizzata una pittura semibrillante acrilica al 100% formulata con una concentrazione in volume del pigmento (PVC) pari al 22% e un volume solido (VS) pari al 36%. Il lattice acrilico utilizzato in questo studio è stato preparato all'interno ed è costituito in butil acrilato (BA), metil metacrilato (MMA) e acido metacrilico (MAA) in un rapporto mirato a una T_g pari a $\sim 10^\circ\text{C}$ e a una granulometria finale pari a $\sim 100\text{ nm}$

at the surface, thereby preventing polymer-to-polymer entanglement (Fig. 1). However, due to the environmental challenges and regulations associated with fluorocarbon chemistry, formulators need a new additive solution to improve block resistance. The scope of this project was to identify an additive that could be easily used by the formulator, either as a post-add to an emulsion or added directly into the formulation, that could match the block resistance performance of fluorosurfactant chemistry without the environmental concerns.

al blocking di una formulazione, ad esempio la T_g del polimero, lo spazio della formulazione e la tipologia di additivi a tensione superficiale che vengono utilizzati.

I tensioattivi fluorocarbonici (FCS) vengono utilizzati comunemente per apportare migliorie alla resistenza al blocking nelle formulazioni a base acquosa creando uno "strato protettivo" sulla superficie, prevenendo così l'intreccio polimero-polimero (Fig. 1). Tuttavia, per via delle sfide e delle normative sulla tutela dell'ambiente associate ai processi chimici fluorocarbonici, i formulatori hanno bisogno di una nuova soluzione di additivo per migliorare la resistenza al blocking. La finalità di questo progetto è consistita nell'individuare un additivo che potesse essere utilizzato facilmente dal formulatore, o come aggiunta successiva a una emulsione oppure direttamente nella formulazione, tale da eguagliare la prestazione di resistenza al blocking dei processi chimici del fluorotensioattivo senza rischio per l'ambiente.

Parte sperimentale

Per studiare gli effetti

esercitati dal processo chimico dell'additivo sulla resistenza al blocking, è stata scelta una serie di processi chimici di comuni agenti bagnanti, in base alla struttura e alla funzionalità. Gli additivi sono stati campionati contro un tensioattivo anionico, un riferimento industriale per quanto riguarda la resistenza al blocking. Gli additivi scelti per la selezione iniziale sono presentati in Tabella 1.

Test della resistenza al blocking

Il metodo del test del blocco termico (del giorno 1 è sta-

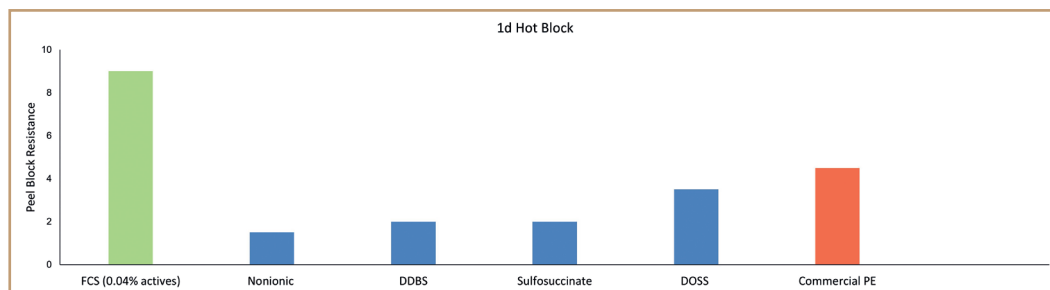


Fig. 2 - Early “hot” block resistance of common surfactant chemistries (use levels in Tab. 2)

Resistenza iniziale al blocking “a caldo” delle comuni chimiche di tensioattivi (livelli di utilizzo riportati nella Tab. 2)

Experimental

To study the effect of additive chemistry on block resistance, a series of common wetting agent chemistries were chosen based on structure and functionality. The additives were benchmarked against an anionic fluorosurfactant, which is an industry benchmark for block resistance. The additives chosen for the initial screening are shown in Table 1.

Block resistance testing

Early hot-block (1 day) was measured by ASTM D4946-89. Paint films (~50µm dry film thickness) were cured for 24h at ~23° C & 50% RH, then placed face-to-face at 50° C under a 1 kg weight for 30 minutes and rated 0-10 with 10 being the best.

Results and discussion

Screening of different surfactant chemistries

A range of common wetting aid chemistries were screened to determine if existing products could reach the early hot block resistance performance of an FCS wetting aid. The 1-day hot block resistance results from the screening study are shown in Figure 2. The wetting aids tested could not reach the early hot block resistance achieved when using the FCS; however, the commercial phosphate ester did show some improvement in block resistance. These results led to a DOE study focused on developing modified phosphate ester structures that would maximize their surface activity at the air/water interface and improve block resistance.

Novel block additive variables

Three modified phosphate esters (PE#1–#3) were developed with all showing lower static surface tension than the commercially available phosphate ester. The new phosphate esters were evaluated in the same semi-gloss formulation and tested at a reduced use level of 0.2% actives, while the FCS was kept at 0.04% active. PE#2 matched the FCS early hot-block performance; PE#3 improved block modestly, while PE#1 required a higher dosage. After 10-day heat aging

to eseguito in base al metodo ASTM D4946-89.

Film di rivestimento (spessore del film secco di circa 50 µm) sono state polimerizzate per 24 ore a circa 23° C e 50% di umidità relativa, quindi posizionate una di fronte all'altra a 50° C sotto un peso di 1 kg per 30 minuti e valutate su una scala da 0 a 10, dove 10 rappresenta il risultato migliore.

Risultati e discussione

Selezione di vari processi chimici dei tensioattivi

Una gamma di comuni agenti bagnanti è stata sottoposta a screening per determinare se i prodotti esistenti fossero in grado di raggiungere le prestazioni iniziali di resistenza al blocking a caldo di un agente bagnante FCS. I risultati della resistenza al blocking a caldo dopo 1 giorno, ottenuti dallo studio di screening, sono riportati nella Figura 2.

Gli agenti bagnanti testati non sono riusciti a raggiungere la resistenza iniziale al blocking a caldo ottenuta con l'utilizzo dell'FCS; tuttavia, il fosfato estere in commercio ha mostrato un certo miglioramento della resistenza al blocking. Questi risultati hanno portato a uno studio DOE (Design of Experiments) finalizzato allo sviluppo di strutture modificate di fosfato estere in grado di massimizzare la loro attività superficiale all'interfaccia aria/acqua e migliorare la resistenza al blocking.

Nuove variabili di additivo blocking

Sono stati sviluppati tre fosfati esteri modificati (PE#1–PE#3), tutti caratterizzati da una tensione superficiale statica inferiore rispetto al fosfato estere commerciale disponibile sul mercato. I nuovi fosfati esteri sono stati valutati nella stessa formulazione semi-gloss e testati a un livello di utilizzo ridotto pari allo 0,2% di sostanza attiva, mentre l'FCS è stato mantenuto allo 0,04% di sostanza attiva. Il PE#2 ha eguagliato le prestazioni iniziali di resistenza al blocking a caldo dell'FCS; il PE#3 ha mostrato un miglioramento moderato della resistenza al blocking, mentre il PE#1 ha richiesto un dosaggio più elevato. Dopo un invecchiamento termico di 10 giorni a 60° C, solo il PE#2 e l'FCS hanno mantenuto un'elevata resistenza al blocking a caldo (Tab. 2).

Sulla base dei risultati, è stato selezionato l'additivo a base di estere fosfato PE#2 per ulteriori test, al fine di confrontare le prestazioni complessive della pittura rispetto a quelle di controllo non ioniche ed FCS. La pittura contenente PE#2 non solo ha migliorato la resistenza iniziale



Additive <i>Additivo</i>	Additive chemistry <i>Chimica dell'additivo</i>	CMC %	ST @ CMC (mN/m)	Initial 1d Hot block <i>Resistenza iniziale al blocking giorno 1</i>	1d Hot block after Heat-aging <i>Resistenza al blocking a caldo dopo 1 giorno su pitture sottoposte a invecchiamento termico</i>
FCS	Anionic Fluorosurfactant Fluorotensioattivo anionico	0.01	19	9	9
Nonionic <i>Nonionico</i>	Mid-HLB APE free ethoxylated alcohol Alcol etossilato esente da APE a medio HLB	0.01	27.2	2	1
Commercial PE <i>PE in commercio</i>	Commercial phosphate ester - K ⁺ salt Fosfato estere in commercio - sale di potassio (K ⁺)	0.002	37	4	2
PE#1	Modified phosphate ester - K ⁺ salt Estere fosfato modificato - K ⁺ salt	4.5	24	5	4
PE#2		0.2	23	9	8
PE#3		0.03	25.8	6	4

Tab. 2 - 1-Day Hot Block After Heat-Aging Paints (10d/60° C) – 22 PVC/36% VS/50 g/L Formulation

Resistenza al blocking a caldo dopo 1 giorno su rivestimenti sottoposti a invecchiamento termico (10 giorni / 60° C) – Formulazione 22 PVC / 36% VS / 50 g/L

at 60 °C, only PE#2 and FCS retained strong hot-block resistance (Tab. 2).

Based on the results, phosphate ester additive PE#2 was chosen for further testing to compare the overall paint performance versus the non-ionic and FCS control paints. The paint containing PE#2 not only improved the early hot block resistance but also matched the performance for other key properties such as scrub resistance, household stain resistance, color acceptance, water resistance, gloss, and stability.

Understanding additive performance

PE#2 was identified as a new, novel additive which can provide excellent early hot block resistance, matching the performance of the fluorosurfactant for 1d hot block. The anti-blocking additive must also have a balance of compatibility within the system, in which the preferential state is at the air/water interface, or the blocking efficiency could decrease over time due to interactions with other interfaces. This effect was seen after aging the paints and retesting hot block resistance (Tab. 2). By modifying the structure of PE#2, the long-term robustness in block resistance is not an issue. To better understand the surface coverage, the slope of the CMC curve was used to

al blocking a caldo, ma ha anche eguagliato le prestazioni per altre proprietà importanti, quali resistenza allo scrub, resistenza alle macchie domestiche, accettazione del colore, resistenza all'acqua, brillantezza (gloss) e stabilità.

Comprensione delle prestazioni dell'additivo

PE#2 è stato identificato come un additivo innovativo in grado di fornire un'eccellente resistenza iniziale al blocking a caldo, eguagliando le prestazioni del tensioattivo fluorurato nel test di blocking a caldo dopo 1 giorno. L'additivo anti-blocking deve inoltre presentare un equilibrio di compatibilità all'interno del sistema, in cui lo stato preferenziale è all'interfaccia aria/acqua; in caso contrario, l'efficienza anti-blocking può ridursi nel tempo a causa delle interazioni con altre interfacce. Questo effetto è stato osservato dopo l'invecchiamento delle vernici e la successiva rivalutazione della resistenza al blocking a caldo (Tab. 2). Modificando la struttura di PE#2, la robustezza a lungo termine della resistenza al blocking non rappresenta un problema. Per comprendere meglio la copertura superficiale, è stata utilizzata la pendenza della curva CMC (concentrazione micellare critica) per ricava-



Surfactant Tensioattivo	$\Gamma_{\max}$ ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	Acmc ($\text{\AA}^2$)
SLS (C12-sulfate) SLS (solfo C12)	3.9	43
C12 Phosphate ester Ester fosfato C12	3.6	46
Commercial Phosphate Ester Ester fosfato in commercio	5.20	32
PE #1	1.9	89
PE #2	2.3	77
PE #3	2.3	72

Tab. 3 - Gamma Max and Amin Data
Gamma Max e Amin Data

derive information on how the additives are behaving at the air/water interface. Using the CMC slope, the Acmc (area per surfactant molecule), which is the minimum area occupied by a single amphiphilic molecule at the air/water interface, was calculated (Tab. 3)^[2]. Larger Acmc values indicate greater surface coverage and may support better block resistance. Method validity was checked with SLS (Acmc 43 $\text{\AA}^2$ vs literature $\sim 47 \text{\AA}^2$)^[3].

The calculated Acmc values for the three new phosphate esters are significantly higher than the commercial phosphate ester (Tab. 3). The Acmc of the novel phosphate esters increases as the hydrophobicity decreases. This could be due to different packing or alignment of the molecules at the air/water interface. Based on the structure modifications, it is suspected that the hydrophobic chains are inclining or laying horizontally at the interface in samples PE#1 and PE#2. From these findings, it was expected that samples PE#1 and PE#2 would have improved block resistance versus the commercial phosphate ester; however, due to the high CMC of PE#1, the use level during screening of 0.2% active in the formulation was not sufficient to improve block resistance. When the use level is increased to 0.5% active ingredient in the formulation, there is a significant boost in block resistance (Fig. 3). When comparing the Amin with the 1-day hot block results, there appears to be a trend towards larger Acmc values and improved block resistance (Fig. 3). PE#2 provides the best balance between use level and block resistance. PE#1 provides excellent early hot block; however, the use level needs to be increased to 0.5% active ingredient in the formulation due to the high CMC, making this less favorable.

re informazioni sul comportamento degli additivi all'interfaccia aria/acqua.

Utilizzando la pendenza della CMC è stata calcolata l'Acmc (area per molecola di tensioattivo), ovvero l'area minima occupata da una singola molecola anfifilica all'interfaccia aria/acqua (Tab. 3^[2]). Valori più elevati di Acmc indicano una maggiore copertura superficiale e possono favorire una migliore resistenza al blocking. La validazione del metodo è stata effettuata con SLS (Acmc 43 $\text{\AA}^2$ vs valore di letteratura $\sim 47 \text{\AA}^2$)^[3].

I valori di Acmc calcolati per i tre nuovi esteri fosfato sono significativamente più elevati rispetto all'estere fosfato in commercio (Tab. 3). L'Acmc dei nuovi esteri fosfato aumenta al diminuire dell'idrofobicità. Ciò potrebbe essere dovuto a differenti modalità di impacchettamento o allineamento delle molecole all'interfaccia aria/acqua.

Sulla base delle modifiche strutturali, si ipotizza che le catene idrofobiche siano inclinate o disposte orizzontalmente all'interfaccia nei campioni PE#1 e PE#2. A partire da queste evidenze, ci si aspettava che i campioni PE#1 e PE#2 presentassero una resistenza al blocking superiore rispetto all'estere fosfato in commercio; tuttavia, a causa dell'elevata CMC del PE#1, il livello di utilizzo durante lo screening (0,2% di attivo in formulazione) non è stato sufficiente a migliorare la resistenza al blocking.

Quando il livello di utilizzo viene aumentato allo 0,5% di ingrediente attivo in formulazione, si osserva un significativo incremento della resistenza al blocking (Fig. 3). Dal confronto tra l'Amin e i risultati di blocking a caldo dopo 1 giorno, sembra emergere una tendenza: valori più elevati di Acmc sono associati a una migliore resistenza al blocking (Fig. 3). Il PE#2 fornisce il miglior equilibrio tra livello di utilizzo e resistenza al blocking. Il PE#1 offre

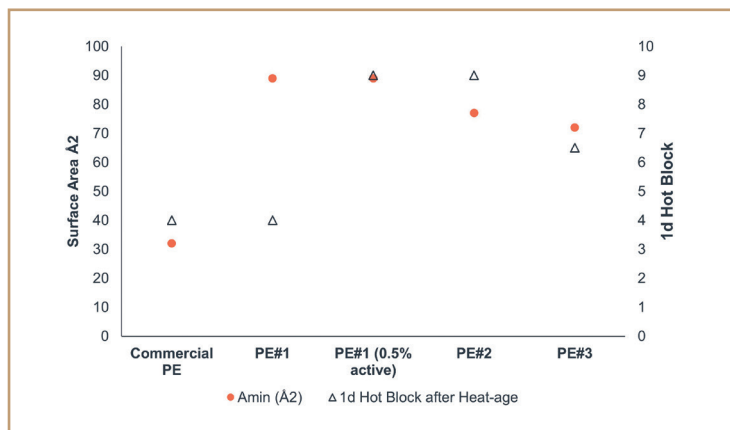


Fig. 3 - Comparison of Acmc vs. 1-Day Hot Block Resistance in SG Formulation

Confronto fra Acmc e la resistenza al blocco termico di 1 giorno nella formulazione SG



Conclusions

The replacement of fluorosurfactants in water-based coatings is challenging, but a novel phosphate ester structure has demonstrated strong early hot block resistance without compromising other properties. A potential correlation between surfactant area (Acmc) and block resistance was observed, although further studies in formulated systems are needed. Among the developed solutions, a modified phosphate ester (PE#2) matched FCS early hot-block resistance without sacrificing key coating properties and remained effective after heat aging. PE#2 performed across multiple resin platforms and bases and can also contribute wetting, reducing the need for other additives.

References

1. 2017 Annual Book of ASTM Standards, vol. 6.02. ASTM international, 2017, pp. 456-457.
2. S Abbott, Surfactant science: principles & practice. Lancaster, Pennsylvania: Destech Publications, Inc, 2017.
3. A. Czajka, G. Hazell, and J. Eastoe, "Surfactants at the Design Limit," Langmuir, vol. 31, no. 30, pp. 8205-8217, Apr. 2015, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00336>.

un'eccellente resistenza iniziale al blocking a caldo; tuttavia, il livello di utilizzo deve essere aumentato allo 0,5% di ingrediente attivo in formulazione a causa dell'elevata CMC, rendendolo meno favorevole.

Conclusioni

La sostituzione dei fluorotensioattivi nei rivestimenti a base acquosa è molto critica, ma la struttura del nuovo estere fosfatato ha mostrato una forte resistenza al blocking termico senza compromettere le altre proprietà. E' stata osservata una correlazione potenziale fra l'area del tensioattivo (Acmc) e la resistenza al blocking, ma è indispensabile compiere nuovi studi sui sistemi formulati. Fra le soluzioni messe a punto, un estere fosfato modificato PE#2 ha eguagliato la resistenza iniziale al blocco a caldo di tensioattivi fluorocarbonici senza sacrificare le proprietà principali del rivestimento, mantenendo inoltre la propria efficacia dopo l'invecchiamento termico. PE#2 ha mostrato buone prestazioni su diverse piattaforme di resine e basi formulative e può anche contribuire al miglioramento della bagnabilità della superficie, riducendo quindi la necessità di altri additivi.



KONICA MINOLTA

Formulazione del colore accurata con il nostro software Colour Matching di ultima generazione

Ottimizza i processi di formulazione grazie a software intelligenti e strumenti di misurazione ad alta precisione, per risultati rapidi, affidabili e ripetibili.

NUOVO

