

Optimizing the amount of phosphate surfactant in waterborne corrosion protection binders

Oihane Llorente, Maria Paulis, Jose Ramon Leiza - POLYMAT, UNIVERSITY OF THE BASQUE COUNTRY (UPV/EHU)

Corrosion in metal infrastructures has a great impact in our daily life, and obviously in the global economy.

One of the most used strategies to protect metal surfaces in high performance applications is the application of protective polymeric coatings. The use of waterborne polymeric coatings instead of their counterpart solventborne ones, contributes to decreasing environmental pollution and the risks for health and safety associated with the use of solvents in the last ones. However, waterborne formulations require the use of surfactants to stabilize polymer particles, which must be carefully chosen as they can migrate to the surface during the film formation. Furthermore, waterborne coatings can produce flash-rust upon application on metal substrates before being completely dried.

IN-SITU PHOSPHATIZATION BY THE COATING

Polymat (UPV/EHU) has developed in collaboration with Cidetec a new technology to produce polymeric waterborne binders that provide corrosion protection by the formation of an in-situ passivating phosphate layer in the metal surface during the film formation of the coating (Reference: Leiza JR., Paulis M., Chimenti S., Vega J.M., Garcia E. A method for providing coating systems with corrosion-protective coatings. WO 2020/043327 A1). Sipomer Pam200 has been selected as polymerizable surfactant, necessary not only to stabilize polymer particles, but also to enhance corrosion protection. This surfactant contains on the one hand, a methacrylic double bond, which during the polymerization process is chemically bonded to the (meth)acrylic polymer preventing its migration, and on the

Ottimizzare la quantità del tensioattivo fosfato nei leganti a base acquosa per la protezione dalla corrosione

La corrosione delle infrastrutture in metallo esercita un notevole impatto sulla vita quotidiana di ciascuno di noi e, ovviamente, anche sull'economia globale. Una delle strategie maggiormente utilizzate per proteggere le superfici di metallo in applicazioni di alta prestazione consiste nell'applicazione di rivestimenti polimerici protettivi. L'uso dei rivestimenti polimerici a base acquosa, che sostituiscono le controparti a base solvente, contribuisce alla riduzione dell'inquinamento dell'ambiente e dei rischi per la salute e per la sicurezza, associati all'impiego dei solventi. Tuttavia, le formulazioni a base acquosa richiedono l'utilizzo di tensioattivi per stabilizzare le particelle polimeriche, che devono essere accuratamente selezionate in quanto possono migrare sulla superficie durante la formazione del film. Inoltre, i rivestimenti a base acquosa possono produrre ossidazione superficiale nell'applicazione su substrati metallici prima dell'essiccazione totale.

FOSFATAZIONE IN-SITU MEDIANTE RIVESTIMENTO

Polymat (UPV/EHU), in collaborazione con Cidetec, ha messo a punto una nuova tecnologia per produrre leganti polimerici a base acquosa che forniscono protezione dal processo corrosivo con la formazione di uno strato di passivazione al fosfato in-situ nella superficie metallica durante il processo filmogeno del rivestimento (rif.: Leiza JR., Paulis M., Chimenti S., Vega J.M., Garcia E. A method for providing coating systems with corrosion-protective coatings. WO 2020/043327 A1). Sipomer Pam200 è stato selezionato come tensioattivo polimerizzabile, necessario non soltanto per stabilizzare le

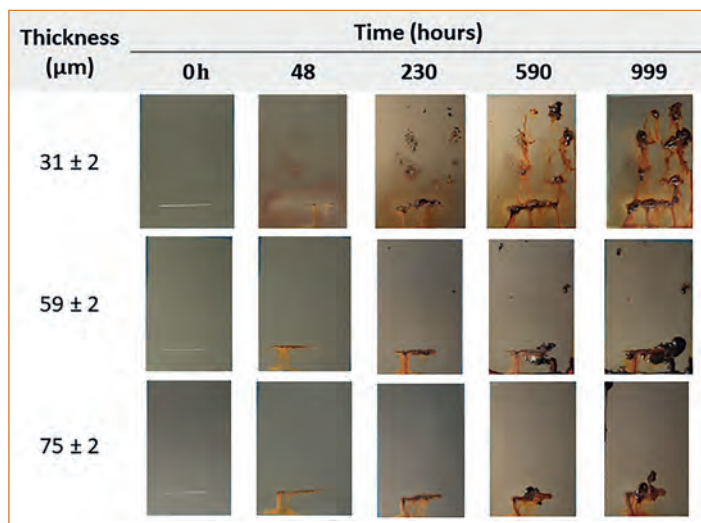


Fig. 1 Effect of the film thickness of phosphated acrylic binder on the corrosion performance in salt spray test

Effetto esercitato dallo spessore del film del legante acrilico fosfatato sulla prestazione anticorrosione nel test della nebbia salina

other hand, a phosphate group, the active agent responsible for providing a surface phosphatization layer to improve the interaction with the metal substrate and the corrosion protection properties (Reference: Chimenti S., Vega J.M., García-Lecina E., Grande HJ, Paulis M, Leiza JR. In-situ phosphatization and enhanced corrosion properties of films made of phosphate functionalized nanoparticles. *React Funct Polym.* 2019;143:104334).

Nevertheless, the addition of this polymerizable phosphate surfactant that provides excellent corrosion protection properties, increases the price of the waterborne binders, and it may require substantial changes in the formulation of paints because of potential interactions with pigments/additives used in the formulations that have been optimized for conventional anionic surfactants. Therefore, several strategies have been studied to decrease its concentration in the final metal coating, without losing the outstanding corrosion performance.

The corrosion protection of the coatings has been evaluated through visual evaluation after exposing the coatings to harsh corrosive conditions (5 wt% NaCl salt fog, ASTM B117 standard) using a salt spray chamber. To do that, acrylic waterborne binders have been applied onto steel substrates (medium carbon steel with 0.5% of C) and dried at 23 °C and 50% relative humidity (R.H.). Before placing the samples in the salt spray chamber, an artificial defect has been made in the samples, as a horizontal incision, to study the corrosion behavior in this scratched area too.

REDUCING THE FILM THICKNESS

Commonly, the higher the thickness of the coating, the better the achieved anticorrosive properties. However, this means

particelle polimeriche, ma anche per intensificare la protezione dal processo corrosivo. Questo tensioattivo contiene da una parte un doppio legame metacrilico, che durante il processo di polimerizzazione viene legato chimicamente al polimero (met) acrilico prevenendone la migrazione, e dall'altra, un gruppo di fosfati, l'agente attivo responsabile della formazione di uno strato di fosfatazione superficiale per migliorare l'interazione con il substrato metallico e le proprietà di protezione dal processo corrosivo (rif.: Chimenti S., Vega JM., Garcia-Lecina E., Grande H.J., Paulis M., Leiza JR. In-situ phosphatization and enhanced corrosion properties of films made of phosphate functionalized nanoparticles. *React Funct Polym.* 2019; 143:104334).

Nonostante ciò, l'aggiunta di questo tensioattivo fosfato polimerizzabile che fornisce eccellenti proprietà protettive, incrementa il prezzo dei leganti a base acquosa e potrebbe richiedere variazioni sostanziali della formulazione delle pitture a causa delle interazioni potenziali con i pigmenti/additivi utilizzati nelle formulazioni, ottimizzate per i tensioattivi anionici. Di conseguenza, sono state studiate diverse strategie per ridurre la concentrazione nel rivestimento finale del metallo, senza compromettere l'eccellente prestazione anticorrosione. La protezione dal processo corrosivo dei rivestimenti è stata valutata con ispezione visiva dopo l'esposizione dei rivestimenti in condizioni corrosive molto severe (5% in peso di nebbia salina NaCl, normativa ASTM B117) utilizzando la camera per il test della nebbia salina. A tal fine, sui substrati d'acciaio sono state applicate leganti di acriliche a base acquosa (acciaio al carbonio medio con lo 0,5% di C), essiccate a 23 °C e il 50% di umidità relativa (R.H.). Prima di collocare i campioni nella camera del test della nebbia salina, nei campioni è stato prodotto un difetto artificiale come incisione orizzontale, al fine di analizzare la risposta alla corrosione anche in questa area scalfita.

RIDUZIONE DELLO SPESSORE DEL FILM

Generalmente, più è alto lo spessore del rivestimento, migliori sono le proprietà anticorrosione. Tuttavia, ciò significa che viene richiesta una quantità superiore di materiale legante, con lo svantaggio ulteriore che il tempo richiesto dall'evaporazione dell'acqua è superiore. La finalità perseguita in questa sezione è analizzare quale sia lo spessore del film minimo che non riduca la prestazione protettiva dalla corrosione dei leganti acrilici fosfatati. In Figura 1 sono illustrati i pannelli d'acciaio rivestiti con film di vario spessore (essiccati a 23 °C e il 50% di umidità relativa di notte), sottoposti al test della nebbia salina per vari lassi di tempo.

Il film con spessore minimo ($31 \pm 2 \mu\text{m}$) è quello che mostra chiaramente i risultati peggiori, dopo un'esposizione della durata di soltanto 48 ore; si osserva un deterioramento

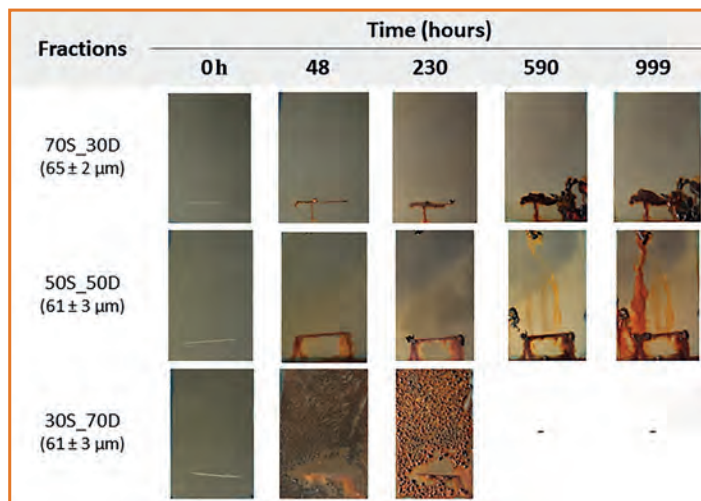


Fig. 2 Effect of the fraction of phosphated latex (equal particle size latexes) on the corrosion performance in salt spray test
Effetto esercitato dalla frazione di lattice fosfatato (lattici con medesima granulometria) sulla prestazione anticorrosione nel test della nebbia salina

that a larger amount of binder material is needed, with the added disadvantage that water evaporation takes longer. The aim of this section is therefore to analyze which is the minimum film thickness that does not reduce the corrosion protection performance of the acrylic phosphated binders. Figure 1 shows the appearance of the steel panels coated with different film thicknesses (dried at 23 °C and 50% R.H. overnight) and subjected for different hours to the salt spray test.

The film with the lowest thickness ($31 \pm 2 \mu\text{m}$) is clearly the one that shows the worst results, as just after 48 hours of exposure, surface deterioration can be already observed, which is severely worsened for longer periods under the salt spray. However, in samples coated with thicknesses of $59 \pm 2 \mu\text{m}$ and $75 \pm 2 \mu\text{m}$ there are only signs of corrosion around the incision, which, although increasing in size with exposure time, are not considered to spread extensively.

Otherwise, the film with higher thickness ($75 \mu\text{m}$) remains almost unalterable after 999 hours of exposure to salt spray fog. In any case, $59 \mu\text{m}$ binder film can be considered as the minimum phosphated binder amount needed to offer a substantial corrosion protection.

REDUCING THE AMOUNT OF PHOSPHATED LATEX BY BLENDING

Taking into account that the corrosion protection effectiveness of the phosphated polymer is ascribed mainly to its interaction with the metal substrate, one way to decrease the total amount of phosphated surfactant in a coating formulation is to blend the phosphated latex with a latex produced by conventional surfactants. For this purpose, the phosphated latex produced with Sipomer Pam200 (S latex), is blended with a latex

superficiale, ulteriormente peggiorato durante periodi prolungati di esposizione alla nebbia salina. È anche vero però che nei campioni rivestiti con film di $59 \pm 2 \mu\text{m}$ e $75 \pm 2 \mu\text{m}$ si osservano segni di corrosione attorno all'area incisa, che, nonostante aumentino con il prolungarsi dei tempi di esposizione, non sono soggetti ad un'ulteriore estensione rilevante. D'altra parte, il film con spessore superiore ($75 \mu\text{m}$) rimane quasi inalterato dopo 999 ore di esposizione alla nebbia salina. In ogni caso, il film di legante con spessore di $59 \mu\text{m}$ può essere considerato la quantità minima richiesta per offrire una protezione sostanziale.

RIDUZIONE DELLA QUANTITÀ DI LATTICE FOSFATATO MEDIANTE MISCELAZIONE

Considerato che l'efficacia della protezione dalla corrosione del polimero fosfatato è principalmente dovuta all'interazione con il substrato metallico, un modo per ridurre la quantità totale di tensioattivo fosfatato in una formulazione di rivestimento è miscelare il lattice fosfatato con un lattice prodotto con tensioattivi convenzionali. A tale scopo, il lattice fosfatato prodotto con Sipomer Pam200 (lattice S), viene miscelato con un lattice realizzato con il tensioattivo anionico convenzionale Dowfax 2A1 (lattice D). Inizialmente, è stata selezionata la stessa dimensione della particella per entrambi i lattici e realizzate le miscele del 70-30% di lattice S (70S_30D, 50S_50D e 30S_70D). I film con spessore nel range di $60 \mu\text{m}$ sono stati fusi su substrati d'acciaio ed essiccati a 23 °C e 50% di umidità relativa di notte. La Figura 2 dimostra che i risultati ottenuti includendo la quantità minima di tensioattivo polimerizzabile nel legante della miscela (30S_70D) sono i peggiori, vale a dire che il 30% del lattice fosfatato non è sufficiente a produrre uno strato di fosfatazione omogeneo per proteggere il substrato metallico. Aumentando la quantità dal 30 al 50% si osserva un evidente miglioramento e arrivando al 70% i segni della corrosione sono visibili soltanto attorno all'area incisa, a dimostrare che se non è presente un'incisione artificiale, la superficie rimane inalterata dopo 999 ore di esposizione alla nebbia salina. Comparando il risultato ottenuto con il 70 e il 100% di tensioattivo polimerizzabile (Fig. 1), si può concludere che è possibile sostituire il 30% di lattice fosfatato con un lattice convenzionale stabilizzato con un tensioattivo anionico non polimerizzabile dai costi contenuti, riducendo in questo modo il costo totale del prodotto senza alterare i risultati della protezione dalla corrosione.

MISCELE CON GRANULOMETRIE DIFFERENTI: STRATIFICAZIONE

Una strategia per ridurre ulteriormente la quantità di lattice fosfatato nella miscela con il lattice prodotto con tensioattivo

produced with Dowfax 2A1 conventional anionic surfactant (D latex). Initially, the same particle size of both latexes has been chosen, and blends with 70 to 30% of S latex produced (70S_30D, 50S_50D and 30S_70D). Films with a thickness in the range of 60 μm have been casted on steel substrates and dried at 23 °C and 50% R.H. overnight.

Figure 2 shows that the results obtained when including the lowest amount of polymerizable surfactant in the blend binder (30S_70D) are the worst ones, meaning that 30% of the phosphated latex is not enough to produce an homogeneous phosphatization layer to protect the metal substrate. Increasing the amount from 30 to 50% a clear improvement is observed, and going to 70%, the corrosion signs are only visible around the incision, which means that if there was no artificial incision, the surface will remain unaltered after 999 hours of salt spray exposure.

Comparing the result obtained with 70 and 100% of polymerizable surfactant (Fig. 1), it can be concluded that it is possible to substitute 30% of phosphated latex by a conventional latex stabilized by a cheaper non-polymerizable anionic surfactant, decreasing the overall price of the product without altering the corrosion protection results.

BLEND WITH UNEQUAL PARTICLE SIZE: STRATIFICATION

One way to reduce even more the amount of phosphated latex in the blend with a latex produced with non-polymerizable surfactant is by taking advantage of the known stratification phenomenon that occurs during film formation. In blends of latexes with different particle sizes, the bigger ones will sediment to the bottom of the film, while the smaller ones will remain on the top of it. Therefore, if larger polymer particles made with the polymerizable surfactant are blended with smaller polymer particles made with a non-polymerizable one, the larger ones will go to the bottom and stay in contact with the metal surface creating the passivation layer, while the smaller particles will remain above providing barrier properties. In fact, Figure 3 shows that 30S_70D blend with larger phosphated polymer particles presents a very good corrosion protection behavior, as the area above the incision does not present any sign of corrosion after 999 hours. Therefore, the amount of phosphated binder can be reduced down to 30%, without losing its corrosion protection capacity, if stratification is successfully controlled.

BI-LAYER SYSTEMS

Phosphate groups can also generate interactions with pigments when they are incorporated into the paint formulations, causing aggregates and preventing the correct mixing of the components. In order to overcome this second

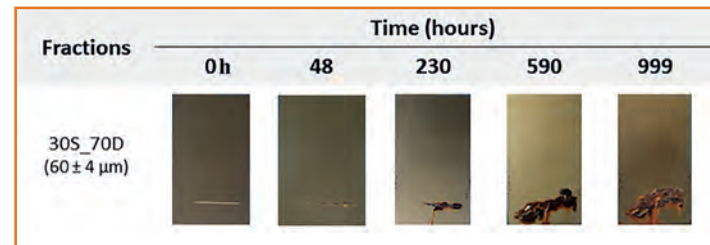


Fig. 3 Effect of the fraction of phosphated latex (unequal particle size latexes) on the corrosion performance in salt spray test
Effetto esercitato dalla frazione di lattice fosfato (granulometria differente) sulla prestazione anticorrosione nel test della nebbia salina

non polimerizzabile consiste nel trarre vantaggio dal fenomeno noto della stratificazione che ha luogo durante il processo filmogeno. Nelle miscele di lattici con varie granulometrie, quelle di dimensione superiore sedimentano sul fondo del film, mentre le più piccole rimangono sulla parte superiore. Di conseguenza, se le particelle polimeriche più grandi, formatesi con il tensioattivo polimerizzabile vengono miscelate con le particelle più piccole, realizzate con il materiale non polimerizzabile, quelle con dimensione maggiore sedimentano sul fondo e rimangono in contatto con la superficie del metallo, creando uno strato di passivazione, mentre le particelle di dimensioni inferiori rimangono in alto fornendo proprietà barriera. In Figura 3 si osserva che la miscela 30S_70D con particelle polimeriche fosfatate più grandi offre una risposta anticorrosione molto soddisfacente, in quanto l'area al di sopra dell'incisione non dà prova di segni di corrosione visibili dopo 999 ore. Ne consegue che la quantità di legante fosfatato può essere ridotta fino al 30% senza perdere le proprietà protettive dalla corrosione, se la stratificazione viene sufficientemente controllata.

SISTEMI BI-STRATO

I gruppi fosfato possono dar luogo anche ad interazioni con i pigmenti quando vengono incorporati nelle formulazioni di pittura, determinando la formazione di aggregati e prevenendo la corretta miscelazione dei componenti. Per superare questo nuovo inconveniente, non solo deve essere ridotta la quantità di tensioattivo fosfatato polimerizzabile, ma, se possibile, esso deve essere separato dal rivestimento principale. Come soluzione è stato proposto un sistema bi-strato (ad esempio primer o finitura), utilizzando il tensioattivo polimerizzabile contenente il legante a base acquosa (definito sopra S) come primer e quello non polimerizzabile (definito D) come finitura, che può essere formulato.

Gli studi preliminari sono stati eseguiti con questi sistemi bi-strato applicando un primo strato di circa 30 μm di lattice S e un secondo strato, applicato dopo l'essiccazione totale del precedente, di circa 20 μm di lattice D, entrambi essiccati a 23 °C e il 50% di umidità relativa. In Figura 4

drawback, not only the amount of polymerizable phosphated surfactant has to be reduced, but if possible, it should be separated from the main formulated coating. A bi-layer system (e.g., primer and topcoat) is proposed as a solution, using the polymerizable surfactant containing waterborne binder (previously named as S) as primer and the non-polymerizable one (named D) as top-coat, which can be formulated.

Preliminary studies have been carried out with these bi-layer systems applying a first layer of around 30 μm of S latex and a second layer, applied after complete drying of the previous one, of 20 μm of D latex, both dried at 23 °C and 50% R.H. In Figure 4, salt spray results at different exposure times of the substrate coated with this bilayer are shown.

After two days of salt spray exposure, some dots are observed around the incision, dots that increase in size with the exposure time, but no surface change is observed on the rest of the film. Therefore, it seems that these bi-layer systems are able to show good corrosion performance by reducing the thickness of the layer containing the polymerizable surfactant by half (from 59 μm to 27 μm), without the need to blend waterborne formulations and avoiding future interactions with pigments.

OVERALL PERFORMANCE BENEFITS

The excellent corrosion protection of waterborne acrylic binders prepared with polymerizable phosphate surfactant have been shown, by their resistance to 999 hours of salt spray test with film thicknesses as low as 59 μm . Drying conditions of 23 °C and 50% R.H. have been used to produce such optimum coating films, whose high protection comes from the formation of a phosphatization layer on the interface between the polymer and the metal.

Several strategies have been tried to reduce the amount of the polymerizable phosphate surfactant in the final coating film, with the aim of decreasing the price and avoiding possible interactions with pigments when incorporating to a paint formulation, and without reducing the corrosion protection performance. Blends of phosphated acrylic latexes and conventional acrylic latexes with equal and unequal particle sizes and bi-layer systems have been coated and tested. The results show that it is possible to substitute 30% of polymerizable surfactant for a non-polymerizable one when using same particle size waterborne formulations, and up to 70% of the polymerizable surfactant when different particle size latexes are used, taking advantage of the stratification during film formation. Finally, preliminary results show that with around 30 μm of phosphate containing primer and at least 20 μm of top coat, samples show promising results against corrosion.

Thickness (μm)	Time (hours)				
	0h	48	230	590	999
SIP: 27 \pm 1					
Total: 47 \pm 3					

Fig. 4 Effect of a bi-layer system on the corrosion performance in salt spray test

Effetto esercitato dal sistema bi-strato sulla prestazione anticorrosione nel test della nebbia salina

sono presentati i risultati del test della nebbia salina con tempi di esposizione differenti del substrato rivestito con questo bi-strato.

Dopo un'esposizione alla nebbia salina della durata di due giorni, sono stati osservati alcuni punti attorno all'area incisa, che aumentano in dimensione proporzionalmente ai tempi di esposizione, ma non è stata rilevata nessuna variazione superficiale sulla parte restante del film. Quindi, si può presumere che questi sistemi bi-strato siano in grado di fornire una prestazione anticorrosione soddisfacente riducendo lo spessore dello strato contenente il tensioattivo polimerizzabile di una metà (da 59 μm a 27 μm), senza dover miscelare le formulazioni a base acquosa ed evitando possibili interazioni future con i pigmenti.

VANTAGGI PRESTAZIONALI GENERALI

È stata dimostrata l'eccellente protezione dalla corrosione dei leganti acrilici a base acquosa con il tensioattivo fosfato polimerizzabile, con la resistenza a 999 ore del test della nebbia salina dei film con spessore di soltanto 59 μm . Per realizzare questi film di rivestimento ottimali sono state scelte condizioni di essiccazione di 23°C e il 50% di umidità relativa; la protezione deriva dalla formazione di uno strato di fosfatazione nell'interfaccia fra il polimero e il metallo.

Sono state inoltre adottate diverse strategie per ridurre la quantità di tensioattivo fosfato polimerizzabile nel film di rivestimento finale, al fine di diminuire i costi ed evitare le possibili interazioni con i pigmenti quando vengono incorporati nella formulazione, ed ancora senza sminuire la prestazione anticorrosione. Sono state applicate e testate le miscele di lattici acrilici fosfati e i lattici acrilici convenzionali con granulometria uguale o differente con i sistemi bi-strato. I risultati hanno dimostrato che è possibile sostituire il 30% di tensioattivo polimerizzabile con uno non polimerizzabile utilizzando le stesse formulazioni e granulometria e fino al 70% di tensioattivo polimerizzabile con l'utilizzo di lattici a granulometria differente, traendo vantaggio dalla stratificazione durante il processo filmogeno. Infine, i risultati preliminari hanno dimostrato che con circa 30 μm di fosfato nel primer e almeno 20 μm della finitura, i campioni si rivelano promettenti nella protezione dal processo corrosivo.