

The next generation styrene acrylic dispersion for high performance decorative and silicate paint

Dispersione stirene acrilica di nuova generazione per pitture decorative (di alta prestazione) e a base di silicati

Thomas Bernhofer, SYNTHOMER

 The enforced labelling rules for MIT will be effective from January 2020 onwards. Therefore it is necessary to look for alternative solutions to stabilise a water based paint. One of the possible ways is to stabilise the paint at high pH (i.e. pH 11.4), which might limit microorganism activity. This however means the binder has to be designed to remain stable at such high pH. This requires saponification resistance and no significant changes in viscosity during storage. When successful, a binder that can remain stable in highly alkaline condition will also likely be suitable for silicate paint, allowing paint formulators to create different formulations with the same binder.

The development study is therefore with a target to look into the following scope:

- improve water resistance (low water uptake)
- improve wet abrasion resistance (high wet scrub resistance; EN 13300 Class 1)
- high pH stability (stability against potassium hydroxide and water glass at pH 14)
- improved hiding power (EN 13300 Class 1)

SILANE AS POST ADDITION ADDITIVE

Silanes as post addition additive improve water resistance, wet scrub resistance and adhesion to substrate. The preliminary result in this study by adding two silanes in a

 L'applicazione delle norme sull'etichettatura per il MIT entrerà in vigore nel mese di gennaio 2020. Quindi, sarà necessario reperire soluzioni alternative per stabilizzare la pittura a base acquosa.

Una delle possibili tecniche consiste nello stabilizzare la pittura con pH elevato (cioè pH 11,4), che potrebbe limitare l'attività dei microrganismi. Ciò significa, comunque, che il legante deve essere sviluppato in modo che rimanga stabile a questo alto valore pH, e, a tal fine, è richiesta la resistenza alla saponificazione e nessuna variazione significativa della viscosità durante lo stoccaggio.

Se questa operazione ha esito positivo, un legante in grado di conservare stabilità in condizioni di elevato tasso di alcalinità, sarà anche adatto alle pitture a base di silicato, consentendo così ai formulatori di realizzare diverse formulazioni con il medesimo legante.

Lo studio delle attività di sviluppo persegue l'obiettivo di esaminare queste finalità:

- migliorare la resistenza all'acqua (ridotto assorbimento di acqua)
- migliorare la resistenza all'abrasione su bagnato (elevata resistenza allo sfregamento; EN 13300 Classe 1)
- Elevata stabilità al pH (stabilità contro l'idrossido di potassio e il vetro solubile a pH 11.4)
- Superiore potere coprente (ENI 3300 -C classe 1).



standard styrene-butyl- acrylate dispersion as post additive did confirm the effectiveness in improving wet scrub resistance and fulfil EN 13300 – Class 1 requirement. However, further looking into the performance after ageing at room temperature for 28 days, there was a decrease in wet scrub resistance as well as significant drop of paint viscosity after storage at 40 C for 28 days (Tab. 1).



IL SILANO COME ADDITIVO AGGIUNTO

I silani aggiunti come additivi migliorano la resistenza all'acqua, la resistenza allo sfregamento e l'adesione al substrato. Il risultato preliminare di questo studio con l'aggiunta di due silani in una dispersione standard styrene-butyl acrilata, come additivo aggiunto dopo, ha confermato la sua efficacia nel migliorare la resistenza allo sfregamento

su bagnato, in conformità con i requisiti di EN 13300 – Classe 1. Tuttavia, se si analizza la prestazione a seguito dell'invecchiamento a temperatura ambiente per 28 giorni, si è riscontrata una diminuzione della resistenza allo sfregamento su bagnato oltre ad una riduzione significativa della viscosità della pittura dopo lo stoccaggio a 40°C per 28 giorni (Tab. 1).

Tutto questo indica ovviamente una reazione di degradazione dei silani che ha luogo durante lo stoccaggio che induce a concludere che l'utilizzo di un silano come additivo aggiunto dopo non è adeguata e non è la soluzione ideale per ottenere una pittura stabile dotata di elevata resistenza allo sfregamento durante lo stoccaggio. Per stabilizzare il silano e conservare i vantaggi

tecnici che arreca, l'approccio più idoneo consiste quindi nella polimerizzazione dello stesso nella catena polimerica.

Tab. 1 - Wet scrub resistance of styrene-butyl acrylate polymers with post addition silane

	S/BA Benchmark Campione S/BA	S/BA Benchmark + Silane 1 Campione S/BA + Silano 1	S/BA Benchmark + Silane 2 Campione S/BA + Silano 2
Wet scrub resistance 200 scrubs, after 28 d RT, in µm Resistenza allo sfregamento su bagnato con 200 sfregamenti, dopo 28 d RT, in µm			
At start / Iniziale	5	3	44
After storage 4 weeks RT Dopo stoccaggio 4 settimane RT	5	3	6
Viscosity (D=44 l/s) mPas Viscosità (D=44 l/s) mPas			
At start / Iniziale	6	9	9
After storage 4 weeks RT Dopo stoccaggio 4 settimane RT	9	30	6
After storage 4 weeks 40 C Dopo stoccaggio 4 settimane 40°C	40	20	6

Tab. 1 - Resistenza allo sfregamento su bagnato dei polimeri stirene-butil acrilati con l'aggiunta successiva del silano

This obviously indicates a degradation reaction of the silanes happening during storage and leads to a conclusion that using silane as post addition additive is inadequate and not the solution to having a stable paint with consistently high wet scrub resistance upon storage. To stabilise silane and maintain the technical benefits it brings, the more sensible approach is therefore to have it polymerised on to the polymer backbone.

INFLUENCE OF MONOMER IN POLYMER PERFORMANCE

In this study, we looked into using 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA) as the hydrophobic soft monomer and compare the performance against butyl acrylate (BA). Three prototypes of styrene/2-EHA with slightly different monomers composition

INFLUSSO DEL MONOMERO SULLA PRESTAZIONE DEL POLIMERO

In questo studio si è analizzato l'utilizzo di 2-etilesil acrilato (2-EHA) come monomero molle idrofobo confrontandone la prestazione con il butil acrilato (BA).

Sono stati sviluppati e analizzati tre prototipi di stirene/2-EHA con composizioni dei monomeri e monomeri funzionali leggermente differenti contro tre campioni di stirene/BA di cui uno diffuso sul mercato. Tutti i leganti sono stati sviluppati e selezionati per essere dotati di proprietà di dispersione di base simili con una temperatura di

 and functional monomers were developed and tested against three styrene/BA samples with one of them being a market accepted benchmark. All binders were designed and selected to have the similar basic dispersion properties with glass transition temperature (T_g) at around 6°C. They are all stabilised with a mix of anionic and non-ionic emulsifiers (Tab. 2). The binders were all tested for their water uptake property, with drying condition 96 hours at room temperature (free film, wet film thickness 500 µm). The film was cut out and immersed in water for 24 hours, giving first water uptake reading. It was then dried for 24 hours at room temperature and re-immersed in water for another 24 hours, giving the second water uptake value. The second set of value is usually lower due to some of the hydrophilic ingredient in the polymer (e.g. free surfactant) being removed during the first round of testing. Overall, the binders based on styrene/2-EHA have much lower water uptake than styrene/BA, with an average of 10% against 15-35% water uptake. The test result strongly suggests the benefit of using 2-EHA in place of BA, if a high water resistance polymer is in need (Graph 1).

COMPATIBILITY WITH SILICATE

To develop a polymer dispersion suitable as binder for standard decorative wall paint and silicate paint, the compatibility of binder with silicate is essential. The test was carried out with 10% potassium silicate solution added to the binders and stored at both room temperature (23°C) and 40°C for accelerated test. The three binders with 2-EHA showed good compatibility and stability with silicate - no coagulation was detected with small fluctuation in viscosity upon storage. On the other hand, all three binders with BA exhibited poor compatibility and were coagulated after 3 – 7 days storage (Tab. 3).

STABILITY OF POLYMER DISPERSION AT HIGH PH

The committee of risk assessment from European Chemicals Agency (ECHA) announced in April 2016 a reduced specific

 transizione vetrosa (T_g) pari a circa 6°C. Essi sono stati stabilizzati con una miscela di emulsionanti anionici e non-ionici (Tab. 2). I leganti sono stati tutti analizzati per la loro proprietà di

Tab. 2 - Physical properties of polymer dispersion

Property <i>Proprietà</i>	Value <i>Valore</i>	Unit <i>Unità</i>	Test-Method <i>Metodo di test</i>
Solid content <i>Contenuto solido</i>	6	%	ISO 35
pH-value <i>Valore pH</i>	3		ISO 9
Viscosity (23 C, D = 100 l/s) <i>Viscosità (23°C, D = 100 l/s)</i>	0	mPas	ISO 39
Glass Transition temperature <i>Temperatura di transizione vetrosa</i>	6	°C	
MFFT	4	°C	
Particle size <i>Granulometria</i>	0	µm	
Density <i>Densità</i>	0	g/cm ³	

Tab. 2 - Proprietà fisiche della dispersione polimerica

assorbimento di acqua, in condizioni di essiccazione di 96 ore a temperatura ambiente (film libero, spessore del film bagnato 500 µm). Il film è stato poi tagliato e immerso in acqua per 24 ore, dando una prima lettura dell'assorbimento di acqua. E' stato poi essiccato per 24 ore a temperatura ambiente e reimmerso in acqua per altre 24 ore, dando

Graph 1 - Water uptake of polymer dispersion

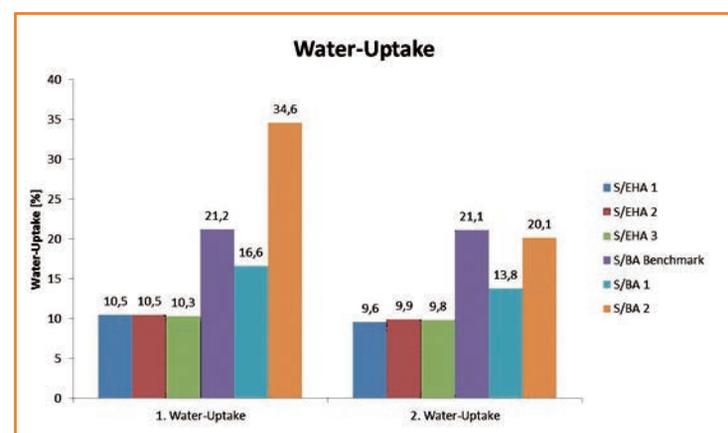


Grafico 1 - Assorbimento di acqua della dispersione polimerica



concentration limit (SCL) for MIT of 100 ppm . Above 100 ppm it may cause an allergic skin reaction (H302) . The oral decision was then taken in February 2018 and this classification is expected to be legally binding in



il secondo valore di assorbimento di acqua. La seconda serie di dati è solitamente inferiore a causa di alcuni degli ingredienti idrofili del polimero (ad. es. il tensioattivo libero) che viene rimosso durante il primo ciclo

Tab. 3 - Silicate compatibility of dispersion

	Brookfield- Viscosity LVT 1/6 mPas <i>Viscosità Brookfield LVT 1/6n Pas</i>	S/EHA 1	S/EHA 2	S/EHA 3	S/BA Benchmark <i>Campione</i>	S/BA 1	S/BA 2
Storage <i>Stoccaggio</i>	Initial viscosity <i>Viscosità iniziale</i>	8	25	115	5	0	40
23 C / 40 C	2	42 / 0	20 / 0	20 / 0	0 / 45	0 coagulated	0 coagulated
23 C / 40 C	2	0 / 9	0 / 15	0 / 13	0 coagulated	23 coagulated	13 coagulated
23 C / 40 C	4d	45 / 9	10 / 0	10 / 0	0 coagulated	3 coagulated	3 coagulated
23 C / 40 C	2d	23 / 8	10 / 15	10 / 15	0 coagulated	0 coagulated	0 coagulated

Tab. 3 - Compatibilità del silicato nella dispersione



January 2020 after the 18 months implementation period. The industry has been exploring possibilities to comply with the regulation without having to label on the packaging of finished paints. A new trend is to produce



di test. In generale, i leganti a base di stirene/2-EHA presentano un grado di assorbimento di acqua di molto inferiore rispetto allo stirene BA, con una media del 10% contro il 15-35% di assorbimento di acqua. I risultati del test indicano chiaramente il vantaggio offerto dall'utilizzo di 2-EHA al posto di BA, se è richiesta una elevata resistenza all'acqua del polimero (Grafico 1).

Tab. 4 - Storage stability of dispersion at high pH

	S/EHA 1	S/EHA 2	S/EHA 3
pH-value Valore pH			
At start / Iniziale	14	14	14
After storage 4 weeks RT Dopo stoccaggio 4 settimane RT	13	13	13
After storage 8 weeks RT Dopo stoccaggio 8 settimane RT	11	11	12
Viscosity (D=91 s) mPas Viscosità (D=91 s) mPas			
At start / Iniziale	9	45	3
After storage 4 weeks RT Dopo stoccaggio 4 settimane RT	7	9	8
After storage 8 weeks RT Dopo stoccaggio 8 settimane RT	4	9	6
Water-Uptake in % Assorbimento acqua in %			
1. Water-Uptake 1. Assorbimento acqua	9	97	47
2. Water-Uptake 1. Assorbimento acqua	29	8	9

Tab. 4 Stabilità allo stoccaggio della dispersione ad alto pH

biocide-free wallpaints at high pH (i.e. 11.4). This requires all raw-materials used in the paint formulation, including the binder, to remain stable at such high pH for a reasonable shelf life. In this study, only the binders with 2-EHA were looked at. The three samples were adjusted to pH 11.4 with potassium hydroxide and potassium waterglass, and stored at room temperature for 8 weeks. pH and viscosity of the samples were checked in between and water uptake of the samples were tested. Results showed that all three samples were stable at high pH with marginal decrease in pH and minimum fluctuation in viscosity.

The water uptake of all three samples increased when adjusted to high pH, with sample 1 and 3 increased from 10% to 40-50%. Interestingly, sample 2 showed relatively milder increase in water uptake than the others (up to 20%), indicating the

potrebbe causare una reazione allergica della cute (H317). La decisione è stata presa nel mese di febbraio 2018 e questa classificazione diventerà legalmente vincolante nel mese di gennaio 2020 dopo un periodo di implementazione di 18 mesi. L'industria sta indagando circa le possibilità di conformarsi alle normative senza dover etichettare l'imballaggio delle pitture finite. Una nuova tendenza consiste nel produrre pitture murali esenti da biocidi con pH elevato (cioè 11,4). Ciò richiede che tutte le materie prime utilizzate nella formulazione di pittura, incluso il legante, debbano rimanere stabili con questi valori pH per una shelf life ragionevole. In questo studio, sono stati analizzati soltanto i leganti contenenti 2-EHA. I tre campioni sono stati regolati a un valore pH 11,4 con idrossido di potassio e vetro solubile, poi stoccati a temperatura ambiente per 8 settimane.



functional monomer used has significant impact at water sensitivity at high pH (Tab 4).



Il pH e la viscosità dei campioni sono stati controllati ad intervalli regolari oltre a testare l'assorbimento

di acqua dei campioni stessi. I risultati hanno dimostrato che tutti e tre i campioni si sono rivelati stabili ad alti valori pH con un decremento marginale del pH e una fluttuazione minima dei valori della viscosità. L'assorbimento di acqua di tutti e tre i campioni hanno registrato un aumento quando regolati al pH elevato e i campioni 1 e 3 hanno fornito un incremento dal 10% al 40-50%. È interessante notare che il campione 2 ha dato un aumento dell'assorbimento di acqua non considerevole rispetto agli altri (fino al 20%), a indicare

Tab. 5 - Formulation A (67% PVC)

Position Posizione	Raw material Materie prime	P.B.W
1	Water / Acqua	8
2	Tylose MH 6 YG 8	5
3	NaOH, 0%	1
4	Calgon N	1
5	Lopon LF	4
6	Agitan 8	2
7	Acticide MBS	3
8	Tiox de TR 2	20
9	Omyacarb 2 GU	5
10	Omyacarb 3 G U	5
11	Dorkafill H	6
12	Dorkafill pro Void	9
13	Agitan 8	2
14	S/EHA - Dispersion	10
		10

Tab. 5 - Formulazione A (% PVC)

POLYMER PERFORMANCE IN PAINT FORMULATIONS

Performance tests were carried out for the three 2-EHA polymers with two paint formulations:

(A) = premium formulation at 67% PVC and (B) = standard formulation at 70% PVC.

With formulation A, all three binders show an excellent wet scrub-resistance (4 – 24 µm) and fulfil EN 13300 – class 1 after 28 days drying at room temperature very well. The hiding power is as well for all three binders EN 13300 – class 1 (>= 9%).

With formulation B samples 2 and 3 achieve wet scrub resistance EN 13300 class 1 whereas sample 1 was tightly in class 2. The hiding power is rated for all three samples EN 13300 class 2.

FINDINGS AT A GLANCE

With the data gathered through this study, the following conclusions can be drawn:

Tab. 6 - Formulation B (70% PVC)

Position Posizione	Raw material Materie prime	P.B.W
1	Water / Acqua	28
2	Walocel XM 6 V	5
3	NaOH (0%)	1
4	Calgon N	1
5	Dispex A 40	3
6	Foamstar SI 220	3
7	Acticide MV	1
8	Acticide MBS	2
9	TronoxR -KB-2	20
10	Socal P2	6
11	Finntalc M5	6
12	Durcal 5	225
13	S/EHA - Dispersion	6
		10

Tab. 6 - Formulazione B (% PVC)

che il monomero funzionale utilizzato esercita un impatto significativo in quanto a sensibilità all'acqua e alto pH (Tab. 4).

PRESTAZIONE DEL POLIMERO NELLE FORMULAZIONI DELLA PITTURA

I test prestazionali sono stati eseguiti su tre polimeri 2-EHA con due formulazioni di pittura: (A) = formulazione premium al 67% PVC e (B) = formulazione standard, PVC al 70%.

Con la formulazione A, tutti e tre i leganti presentano un'eccellente resistenza allo sfregamento (1,4 – 2,4 µm) e sono conformi ad EN 13300 – classe 1 dopo un'essiccazione della durata di 28 giorni a temperatura ambiente. Il potere coprente è per i tre leganti conforme a EN 13300 – classe 1 (>= 99,5%).

Con la formulazione B, i campioni 2 e 3 raggiungono una resistenza allo sfregamento EN13300-classe 1, mentre per il campione 1, la classe è 2. Il potere coprente è stato classificato per tutti e tre i campioni EN 13300-classe 2.

UNO SGUARDO GLOBALE AI DATI

Con i dati raccolti in questo studio, è possibile trarre le



- Post addition of silane can temporarily improve the wet scrub resistance of the polymer dispersion or paint, but has a tendency of performance deterioration upon storage. The better approach is to polymerise the silane on to the polymer backbone.
- The modified styrene-2-EHA dispersions show a significantly better water resistance than those based on n-BA.



- seguenti conclusioni:*
- *L'integrazione successiva del silano può migliorare temporaneamente la resistenza allo sfregamento su bagnato della dispersione polimerica o pittura, ma presenta la tendenza al deterioramento durante lo stoccaggio. Un approccio migliore è la polimerizzazione del silano nella catena polimerica.*

Tab. 7 - Paint performance in formulation A & B

Property Proprietà	Formulation A Formulazione A			Formulation B Formulazione B			Unit Unità	Test-Method Metodo di test
	S/EHA 1	S/EHA 2	S/EHA 3	S/EHA 1	S/EHA 2	S/EHA 3		
Solid Content Contenuto solido	47	46	48	42	40	45	%	ISO 35
PVC	0	0	0	0	0	0	%	
Density / Densità	0	0	0	0	0	0	g/cm ³	
Contrast Ratio Rapporto di contrasto	9	9	9	9	9	9	%	Film-applicator, G ap height 0.1 m
Hiding Power Potere coprente	1	1	1	2	2	2	Class	EN 0
Wet scrub resistance Sfregamento su bagnato	24	4	8	5	43	46	µm	20 crubs, 28 R T, DIN EN ISO 10
Wet scrub resistance Sfregamento su bagnato	1	1	1	2	1	1	Class	EN 0

Tab. 7 Prestazione della pittura nella formulazione A&B

- The binders show a very good pigment absorption capacity and thus achieve in formulations high hiding power class 1 - EN 13300 and an improvement of the wet abrasion resistance on class 1 - EN 13300.
- Due to the very good alkali stability, the binder can be used in silicate systems and is also potentially suitable for biocide-free wall paints with a high pH value.
- Due to the small proportion of residual monomers and a low VOC content, the binder can be used in environmentally friendly formulations that meet the requirements of the environmental labels, like RAL UZ 0.

REFERENCE

[1] : Odair Araujo (2017) . The route towards ultra-low VOC polymer dispersions. E CS.

- *Le dispersioni modificate stirene-2-EHA mostrano una resistenza all'acqua significativamente migliore rispetto a quelle a base di n-BA.*
- *I leganti presentano una capacità di assorbimento del pigmento molto soddisfacente nelle formulazioni con alto potere coprente della classe 1 – EN 13300 e con un miglioramento della resistenza all'abrasione di classe 1 – EN 13300.*
- *Per la stabilità alcalina molto soddisfacente, il legante può essere utilizzato nei sistemi a base di silicati e si addice anche alle pitture murali esenti da biocidi con elevato valore pH.*
- *Per la quantità limitata di monomeri residui e il ridotto contenuto VOC, il legante può essere utilizzato nelle formulazioni ecocompatibili che soddisfano i requisiti delle etichettature per la tutela dell'ambiente, quali RAL UZ 102.*