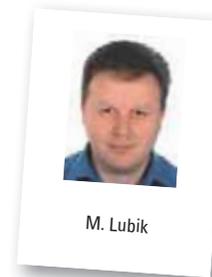


VOC Free Alternative for Green Coatings The Future of Emulsion Polymerization

■ Matthias Lubik, L. Brüggemann KG - Germany / Paul Fithian, BrüggemannChemical US - USA



New regulations, market needs, and customer requirements demand new emulsion formulations that are low in VOC content. Many of these new formulations use hydrophobic monomers that present significant challenges regarding productivity and monomer conversion.

Recent development work with the formaldehyde free reducing agent Bruggolite® FF6 M in emulsion redox systems has shown that it is capable of substantially reducing free monomers, reaction time, and yellowing. It offers other benefits as well.

Emulsion polymerization redox systems have historically used Ascorbic Acid (AA) or Sodium Formaldehyde Sulfoxylate (SFS) reducers along with t-Butyl Hydroperoxide (TBHP) oxidizer.

These systems are well established and have been used for emulsion polymer production for more than 50 years. Bruggolite® FF6 M (FF6) is relatively new, it is more powerful than either AA or SFS, is formaldehyde free, and is best suited for lower pH reactions.

These three reducing agents can be represented by the following structures:

REDUCING AGENT EFFECTIVENESS

Their comparative effectiveness as reducing agents can be seen by the following, where SFS takes twice as long to remove oxygen as FF6.

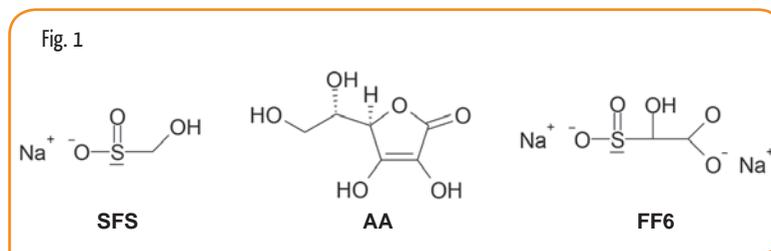
Both are significantly more effective than AA.

(Fig. 2)

EXAMPLE POLYMERIZATION DATA

A model emulsion polymerization of vinyl acetate to PVAC has been thoroughly studied and demonstrates the effectiveness of FF6 compared to SFS and AA when used as the main polymerization reducing agent. This system clearly shows higher conversion percentage and shorter conversion time for an FF6 redox system. (Fig. 3) Similar results can be seen when FF6 is used as the reducing agent for vinyl acetate and VeoVa™ systems and substituting H₂O₂ for TBHP, resulting in a VOC free process: (Fig. 4)

In a test polymerization with another vinyl acetate system, the aim of the evaluation was to reduce the residual monomer content of vinyl acetate in



Alternativa VOC-free per green coatings - Il futuro della polimerizzazione delle emulsioni

■ Matthias Lubik, L. Brüggemann KG - Germany / Paul Fithian, BrüggemannChemical US - USA

Le richieste dei clienti, le esigenze di mercato e le nuove legislazioni, richiedono sempre più emulsioni con formulazioni a basso contenuto di VOC. Molte di queste nuove formulazioni utilizzano monomeri idrofobici, incidendo sulla loro produttività e conversione in monomeri. Recenti lavori di sviluppo hanno dimostrato che l'agente riducente senza formaldeide Bruggolite® FF6 M (FF6) utilizzato nei sistemi redox per le emulsioni, è in grado di ridurre notevolmente i monomeri liberi, il tempo di reazione e l'ingiallimento. Da sempre si sono utilizzati come riducenti nei sistemi redox per la polimerizzazione delle emulsioni, l'Acido Ascorbico (AA) ed il sodio Solfoxilato Formaldeide (SFS) insieme con l'ossidante Idroperossido T-Butile (TBHP). (Fig. 1)

Questi sistemi, ben consolidati, sono stati utilizzati per ben 50 anni. Bruggolite® è relativamente nuovo, è più

potente sia dell'AA che del SFS, è senza Formaldeide ed è più adatto per reazioni a pH più basso.

Questi tre agenti riducenti sono rappresentati nella Figura 2. Si può vedere la loro efficacia di agenti riducenti

messa a paragone nella Figura 3, dove SFS impiega il doppio del tempo rispetto al FF6 per rimuovere l'Ossigeno. Entrambi sono significativamente più efficaci dell'AA.

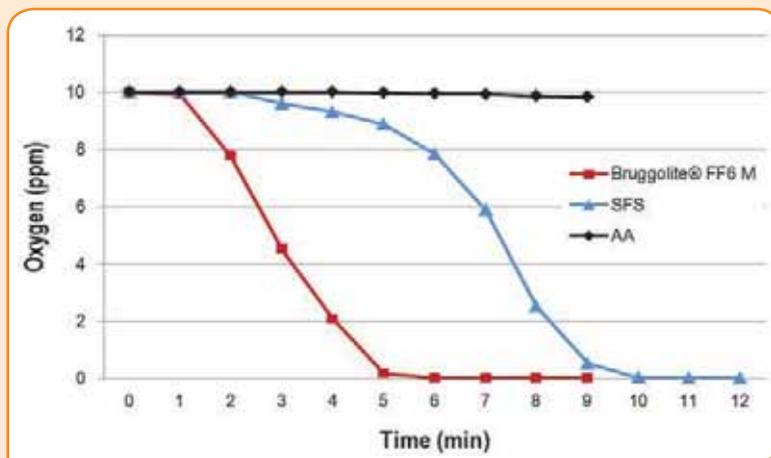


Fig. 2
Reduction of oxygen in water at 2°C and pH=5, with 1% reducing agent
Riduzione di ossigeno in acqua a 2°C e pH=5, con 1% di agente riducente

ESEMPIO DI POLIMERIZZAZIONE

Sono stati fatti diversi studi su un modello di polimerizzazione dell'emulsione di vinilacetato in PVAC, dimostrando la reale efficacia del FF6 paragonato all'AA e SFS, utilizzando come principale agente riducente. Nel sistema redox si possono chiaramente vedere i tempi più brevi di conversione e percentuale più alta di conversione con l'utilizzo del FF6. (Fig. 3)

Si possono vedere risultati simili utilizzando come agente riducente FF6 nei sistemi per vinilacetato e VeoVa™ e sostituendo H₂O₂ per TBHP, risultando

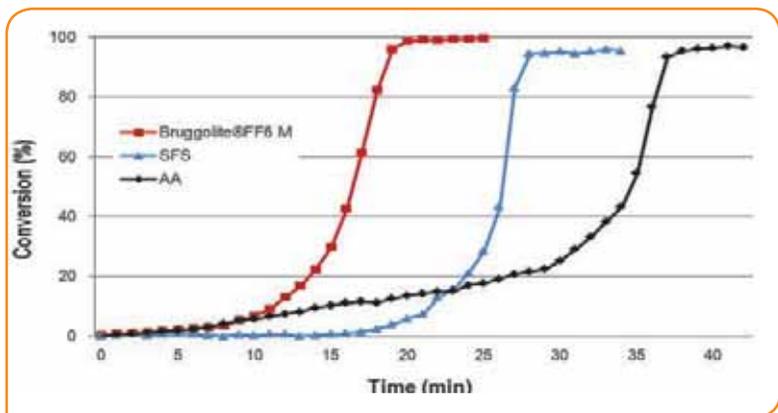


Fig. 3
Emulsion polymerization of Vinyl acetate at 20°C and pH=5
Polimerizzazione dell'emulsione di acetato di vinile a 20°C e pH=5

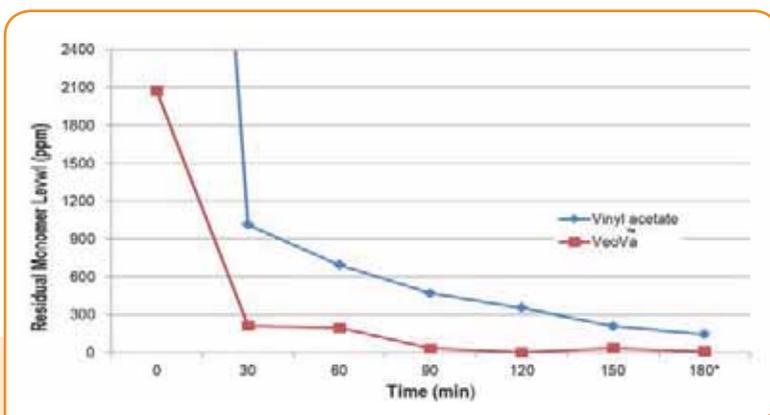


Fig. 4
Emulsion polymerization of Vinyl acetate and VeoVA™ using H₂O₂ oxidizer
Polimerizzazione di emulsione di acetato di vinile e VeoVA™ con l'uso dell'ossidante H₂O₂

in processo libero da VOC. (Fig. 4)
L'ossidante utilizzato era H₂O₂, escludendo il TBHP. I tempi previsti per la post-polimerizzazione erano pari a 60 minuti. Il grafico sotto mostra la

rapida conversione del monomero e una quantità molto limitata di monomero residuo, superando in questo modo le aspettative in termini di durata e di livelli di monomeri residui (Fig. 5).

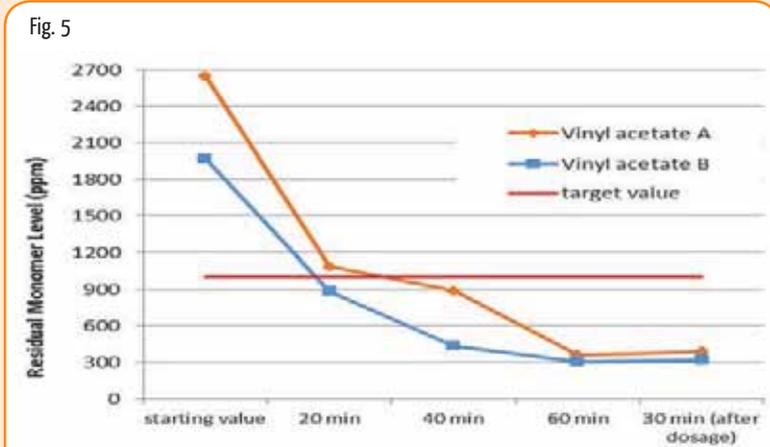


Fig. 5

two given lattices with the help of FF6 down to a level below 1000ppm using VOC free techniques. TBHP has been excluded, the oxidizer was H₂O₂. The target time for post polymerization was 60 minutes.

The chart below demonstrates rapid monomer conversion and very low residual monomer levels, exceeding the expectations of the formulation in both time and residual monomer level. (Fig. 5)

RECOMMENDED PROCESS CONDITIONS FOR FF6 USE

For optimization of monomer conversion and reaction time, FF6 works best in the range of process conditions depicted by the green ranges, as to figure 6:

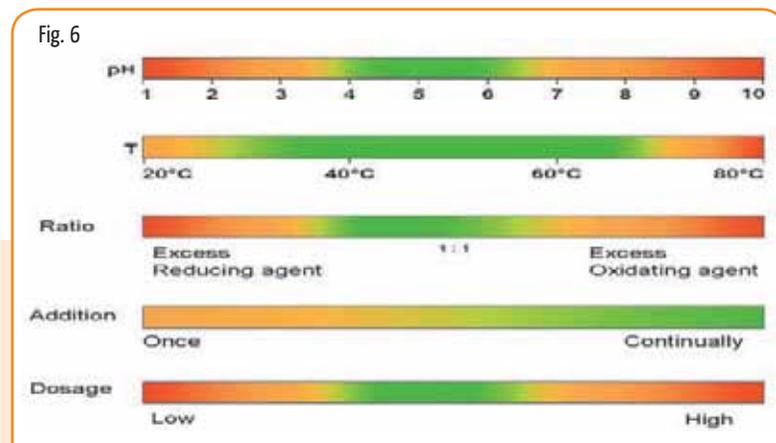


Fig. 6

In un test di valutazione con altro sistema di vinilacetato, l'obiettivo della valutazione era di ridurre il contenuto residuo di monomero di vinilacetato in due lattici dati, con l'aiuto del FF6 sino a un livello inferiore 1000 ppm, utilizzando tecniche senza VOC.

CONDIZIONI RACCOMANDATE DI PROCEDURA

Per ottimizzare la conversione dei monomeri ed i tempi di reazione, l'agente FF6 funziona meglio nelle condizioni di processo raffigurate nella fascia verde nella figura 6.

Per la sua natura chimica, FF6 si sposta più verso il lato acido del bilancio acido/salato a valori più bassi di pH. Sistemi di emulsione con pH molto basso possono risultare in una

By its chemical nature, FF6 shifts more to the acid side of the salt/acid balance at lower pH values. Very low pH emulsion systems may result in rapid generation of free radicals and reaction termination. A similar result can be seen at higher temperatures. Where thermal splitting of SFS can begin at 90°C, FF6 will begin to split at 65°C. The goals for pH and temperature settings are to manage the generation of free radicals to control the polymerization reaction at a steady pace.

The ratio of FF6 to oxidizer and addition rate should also be controlled to optimize the reaction. Best performance has been observed when these redox agents are added continuously on a 1:1 ratio.

It has been observed that less FF6 is needed for effective emulsion

generazione rapida di radicali liberi ed in una terminazione rapida della reazione. Un risultato simile si può vedere a temperature più elevate.

Se la scissione termica del SFS può cominciare a 90°C, quella del FF6 può cominciare a 65°C. Gli obiettivi per l'impostazione di pH e temperatura sono di gestire la generazione di radicali liberi per mantenere ad un ritmo costante la reazione di polimerizzazione.

La quantità di FF6 di ossidante e la percentuale di aggiunta, dovrebbe essere controllata per ottimizzare la reazione. Le migliori prestazioni si sono ottenute quando questi agenti redox sono aggiunti continuamente ad una proporzione di 1:1.

Si è visto inoltre che si necessita di una quantità minore di FF6 rispetto al SFS per effettive reazioni di emulsione. Ciò è dato dalla più alta reattività del FF6.

reactions vs. SFS, this is due to the higher reactivity of FF6.

It is believed that excess dosage of FF6 can destroy free radicals and terminate polymerization as can be seen from the chart below. This clearly shows that less FF6 used will result in lower monomer content at the end of the polymerization, especially at elevated temperatures.

MEASURING AND CONTROLLING REDOX POTENTIAL

Recent developments in redox potential measurement probes now enable better control of the addition rate of redox chemicals and provide insight into optimization of reaction time. As can be seen in the chart below, the redox potential (red line)

goes from negative to positive as the polymerization progresses. In this model reaction, the redox addition rate is controlled to maintain 60°C tank temperature, providing an overall uniform, fast polymerization rate.

As the redox potential reaches positive, it indicates the polymerization has essentially reached completion. Further reactor time is unnecessary,

demonstrating that redox potential monitoring can improve productivity.

POLYMER YELLOWING

Tests have shown that FF6 will also reduce polymer yellowing and oxidation, both during polymerization and after. It has also been shown that FF6 can

Fig. 7

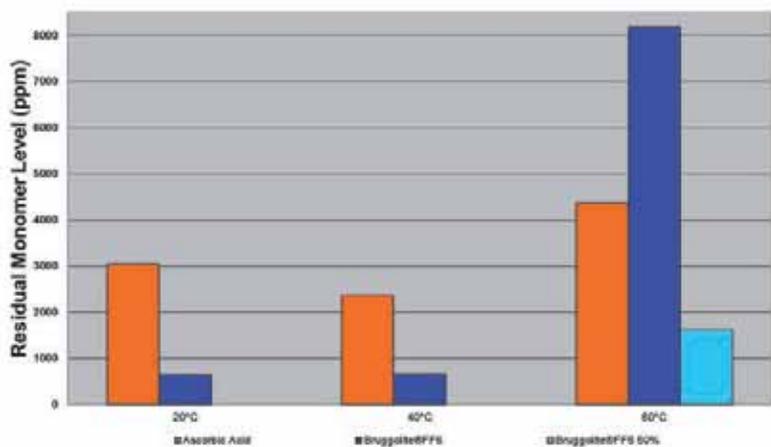
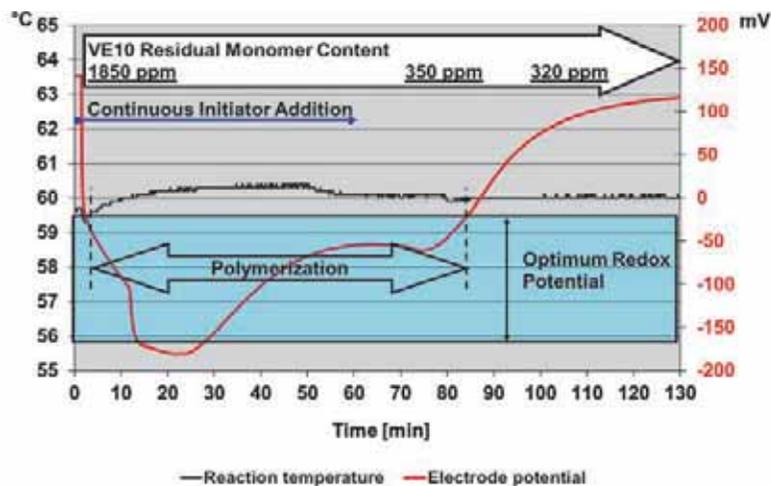


Fig. 8



Si pensa che l'eccessivo dosaggio di FF6 possa distruggere i radicali liberi e concludere la polimerizzazione, come si può vedere nella figura 7. Si nota chiaramente che con una quantità minore di FF6, ci sarà un contenuto minore di monomeri alla fine della polimerizzazione, specialmente a temperature elevate.

uniforme livello di polimerizzazione. Non appena il potenziale redox raggiunge il positivo, vuol dire che la polimerizzazione è stata completata. Non è necessario ulteriore tempo di reazione, dimostrando che monitorando il potenziale redox, si può aumentare la produttività.

nei sistemi redox. I polimeri possono essere creati su misura, ottenendo prestazioni fisiche migliori. Si può avere un lento e controllato inizio di

polimerizzazione, senza però compromettere i tempi del ciclo di reazione. È inoltre possibile una temperatura più bassa di iniziazione per la generazione

MISURE E CONTROLLO DEI POTENZIALI REDOX

Recenti sviluppi nelle sonde di misurazione dei potenziali redox consentono ora un controllo migliore sulle quantità di aggiunta dei chimici redox ed anche di percepire l'ottimizzazione dei tempi di reazione. Come si può vedere nella figura 8, il potenziale redox (linea rossa) passa da negativo a positivo col progredire della polimerizzazione. In questo modello di reazione, la quantità di aggiunta è controllata per mantenere la temperatura di 60°C del contenitore, fornendo un veloce ed

INGIALLIMENTO DEI POLIMERI

Le prove hanno dimostrato che l'utilizzo di FF6 riduce l'ingiallimento e l'ossidazione dei polimeri. È stato anche dimostrato che FF6 può raggiungere livelli accettabili di reazione, senza aggiungere il ferro, il quale contribuirebbe alla ritenzione del colore dei polimeri. (Fig. 9)

CONCLUSIONI

L'utilizzo di FF6 nel passaggio principale della polimerizzazione, porta ad un maggior controllo della reazione

Fig. 9



provide acceptable reaction rates without the addition of iron, further contributing to polymer color retention.

CONCLUSIONS

When used in the main polymerization step, more controlled reactions are possible with an FF6-redox system. Polymers can be tailor made with improved physical properties.

Slow, controlled initiation of the polymerization is possible with no retardation later in the reaction cycle. Lower temperature initiation for free radical generation is also possible, avoiding side reactions and cross-linking. This can result in tighter control of molecular weight distribution.

When used in the post polymerization step, physical stripping of residual monomers may not be necessary, resulting in less energy consumption. Recycling

of monomer and associated process equipment may not be necessary. For both main and post polymerization use, FF6 can provide faster reactor throughput and more complete conversion of monomer to higher quality polymer. But perhaps the biggest advantage is that low VOC polymers can be made with formaldehyde free redox agents. The product is distributed in Italy by Eico Specialties.

di radicali liberi, evitando reazioni collaterali e reticolazioni. Questo permette un controllo più stretto della distribuzione del peso molecolare. Quando viene utilizzato nel passaggio successivo alla polimerizzazione, non necessariamente si deve effettuare lo stripping dei monomeri residui. Utilizzando FF6 sia nella fase principale

che in quella successiva la polimerizzazione, si ottiene un reattore più veloce, convertendo i monomeri in polimeri di alta qualità. Ma il vero vantaggio è ottenere polimeri a basso contenuto VOC, utilizzando agenti redox senza formaldeide.

Il prodotto è distribuito in Italia da Eico Specialties.

curriculum vitae

Matthias Lubik acquired a degree in polymer chemistry in 1993 and has gathered broad based experience in the specialty chemicals and coatings industry. During his career he has held several positions in R&D, Technical Application Labs, and Technical Marketing in Germany and the U.S.A. Recently he assumed responsibility for the reducing agent portfolio of BrüggemannChemical, an internationally operating specialty chemicals manufacturer located in Heilbronn, Germany.

Matthias Lubik ha ottenuto il diploma di laurea in Chimica dei polimeri nel 1993 e ha esperienze nell'industria dei prodotti vernicianti e delle specialità chimiche. Durante la sua carriera ha coperto diversi incarichi di lavoro nelle aziende: nel reparto Ricerca e Sviluppo, nel laboratorio di applicazioni tecniche e marketing tecnico sia in Germania che negli Stati Uniti. Recentemente dirige la Divisione "agenti riducenti" di BrüggemannChemical, produttore di fama internazionale di agenti chimici di specialità con sede a Heilbronn, Germania.