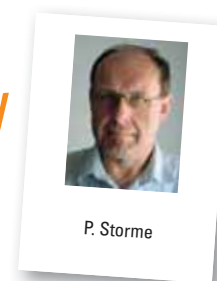


# Highly- efficient acrylic rheology modifier technology for improved performance

■ Pol Storme - Dow Coating Materials



## ABSTRACT

A new technology in hydrophobically modified, alkali-soluble emulsion (HASE) rheology modifiers has been developed whereby these type of acrylic polymers show a moderate pseudoplastic rheology and develop a strong contribution to viscosity in the mid shear rate region. The new HASE combines high thickening efficiency with key properties for quality flat and silk emulsion paints; including good levelling, high applied hiding, good viscosity stability upon storage and good tinting properties including colour acceptance. The low usage level required with the new HASE material can lead to lower water sensitivity of the coating which can be an advantage in both interior and exterior systems.

## INTRODUCTION

Hydrophobically modified, alkali-soluble emulsions (HASE) are widely used as prime rheology modifiers and co-thickeners in architectural coatings. These polymers typically develop viscosity in aqueous systems

via a dual thickening mechanism. Due to the presence of hydrophobic groups, these materials will interact or 'associate' with hydrophobic compounds and surfaces in a coating formulation leading to a structure that creates viscosity and a specific rheology. Due to the hydrophilic acrylic

based polymer chain, these products will partly also develop viscosity due to the 'hydrodynamic volume' that they occupy in the aqueous phase. The relative contribution of thickening via 'hydrodynamic volume' and 'associations' as well as the nature of the associations can be controlled via specific polymer design and reaction process conditions. This allows developing HASE type materials with a broad variety of different rheology responses which is not always possible with rheology modifiers based on natural polymers like cellulose. The rheology response can be categorized according to the shear rate dependence, whereby, the rheology modifier has their major contribution in

either the low shear rate, mid shear rate or high shear rate region. In Figure 1, the different shear rate areas are described and also the coatings properties that are typically associated with these areas. Rheology modifiers which show efficient thickening in the low shear region, called 'low shear builders' have typically a very pseudoplastic rheology. On the other hand, rheology modifiers which show good contribution in the high shear region, called 'high shear builders' have normally a rheology with low pseudoplasticity. Rheology modifiers with an intermediate pseudoplasticity are referred to as 'mid shear builders' and they are typically characterized by balanced levelling performance and sag resist-

# Tecnologia dei modificatori di reologia ad alta efficienza per prestazioni avanzate ed a modificazione idrofoba

■ Pol Storme - Dow Coating Materials

## RIASSUNTO

È stata messa a punto una nuova tecnologia dedicata ai modificatori di reologia (HASE) delle emulsioni solubili in alcali e a modificazione idrofoba laddove queste tipologie di polimeri acrilici presentano una risposta reologica pseudoplastica adeguata offrendo un grande contributo alla viscosità nell'area delle medie forze di taglio. I nuovi HASE associano una elevata efficacia addensante insieme alle proprietà chiave per pitture opache e satinare; tra cui un livellamento soddisfacente, un alto potere coprente applicato, una viscosità soddisfacente in condizioni di stoccaggio e buone proprietà colorimetriche fra cui l'accettazione della tinta. L'uso in quantità ridotte del nuovo materiale HASE può portare una inferiore sensibilità all'acqua del rivestimento, vantaggio sia nei sistemi per ambienti interni che per esterni.

## INTRODUZIONE

Le emulsioni solubili in alcali e modificati idrofobamente (HASE) sono ampiamente utilizzate come modificatori di reologia primari e co-addensanti per rivestimenti decorativi. Questi polimeri sviluppano tipicamente la viscosità nei

sistemi a base acquosa mediante un doppio meccanismo di addensamento. Grazie alla presenza di gruppi idrofobi, questi materiali interagiscono o "si combinano" per un equilibrio tra il livellamento e la resistenza alla colatura con i composti idrofobi e le superfici idrofobe in una formulazione

per rivestimenti creando una struttura che determina la viscosità e una reologia specifica. Per via della catena polimerica idrofila a base di acriliche, questi prodotti sviluppano in parte la viscosità anche in termini di "volume idrodinamico" che questi occupano nella fase acquosa. Sia il contributo relativo dell'addensamento per "volume idrodinamico" che le "associazioni" e la loro stessa natura possono essere controllate sia attraverso la specifica struttura del polimero che attraverso le condizioni di un processo di reazione. Ciò consente di mettere a punto dei materiali di tipo HASE con svariate risposte reologiche, il che non è sempre possibile con i modificatori reologici a base di polimeri naturali come la cellulosa. La risposta reologica può essere classificata in base alla variabile

dipendente del gradiente di taglio, laddove il modificatore reologico offre il maggior contributo sia nel caso di forze di taglio basse, medie o alte. In fig. 1 sono descritte le diverse aree della forza di taglio oltre alle proprietà del rivestimento che vengono associate tipicamente ad esse. I modificatori di reologia che presentano un efficiente addensamento a basse forze di taglio, denominati "addensanti a basse forze di taglio" mostrano tipicamente una reologia pseudoplastica. D'altronde, i modificatori di reologia che offrono un contributo nell'area delle alte forze di taglio, denominati "addensanti alle alte forze di taglio", mostrano normalmente una reologia a bassa pseudoplasticità. I modificatori di reologia con pseudoplasticità intermedia sono noti come "forze di taglio medie" e si

ance. HASE rheology modifiers also offer other advantages. They are low viscosity emulsions which can easily be handled and dosed in a production unit. They can be added at any stage of the production both in the grinding step and in the let down step.

In the grinding step, the proper level of rheology modifier ensures an adequate viscosity consistency to have an efficient grinding with minimal energy input. In the let down the liquid thickener can easily be added to adjust the final paint viscosity. The fact that these thickeners can be added at different stages in production allows the formulator more flexibility in designing the paint and also allows for best production practices, resulting in lower production costs via more concentrated grinds, reduced mixing time and vessel transfer time.

HASE type rheology modifiers are extensively used in higher quality flat and silk interior paints as well as exterior coatings. They can be used as sole thickeners or in combination with other rheology modifiers including cellulose ethers. Important attributes

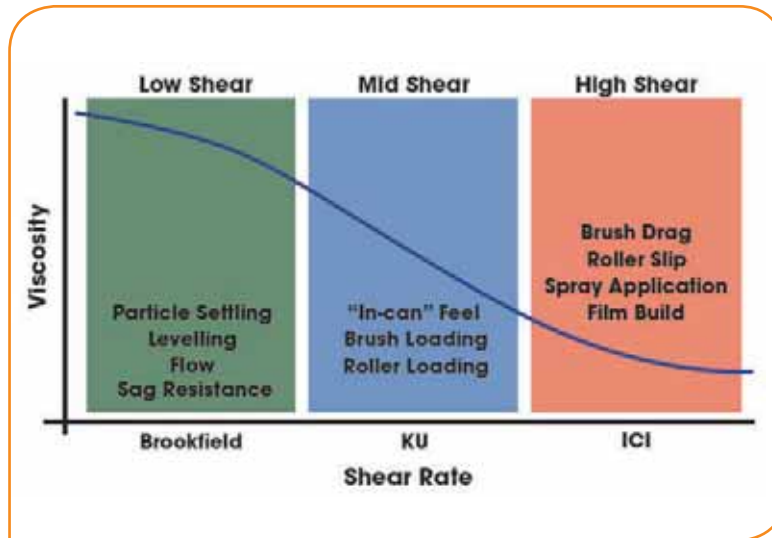


Fig. 1  
Rheology shear rate regions  
*Aree a gradienti di taglio reologici*

for rheology modifiers in these types of coatings include good flow and levelling, excellent stability of paint viscosity on storage, high applied hiding, good scrub and water resistance. All of these properties are desired at a

low thickener cost in the formulation. With all these requirements in mind, we have developed a new mid shear, HASE-type rheology modifier, Acrysol™ DR-180 that offers superior paint performance at low dosages.

## POSITIONING OF THE NEW RHEOLOGY MODIFIER

A large number of HASE low shear builders exist which have a pseudoplastic rheology and are typically targeted as alternatives to cellulose ethers or are specifically developed to generate good sag resistance for high solids coatings or coatings with large particle size extenders.

As shown in Fig. 2, these low shear builders are available in a wide range of efficiencies.

HASE mid shear builders typically do not cover the higher efficiency range which leads to higher usage levels in the formulation combined with a higher thickener formulation cost.

The new HASE technology allows us to design polymers, like Acrysol™ DR-180, which are high-efficiency mid shear builders.

The advantage of using a mid shear builder over a high shear builder is the possibility to improve flow and levelling of the coating. In Fig. 3, the better flow of Acrysol™ DR-180 versus

caratterizzano tipicamente per addensanti. I modificatori di reologia HASE offrono però altri vantaggi: essi sono emulsioni a bassa viscosità e possono essere usati e dosati facilmente in un impianto di produzione. Possono essere aggiunti in qualsiasi momento del processo produttivo, sia durante la macinazione che nella fase dell'impasto. Nella fase di macinazione, la quantità adeguata di modificatore reologico garantisce un'adeguata viscosità e una macinazione efficiente con apporto di energia minimo. Nella fase dell'impasto l'addensante liquido può essere aggiunto facilmente al fine di regolare la viscosità finale della pittura. Il fatto che questi addensanti possano essere aggiunti durante le varie fasi del processo di produzione offre al formulatore una maggiore flessibilità nell'attività di sviluppo della pittura permettendo un'ottimizzazione della produzione, da cui scaturiscono costi di produzione inferiori di macinazione più concentrati e tempi di miscelazione e di trasferimento ridotti.

I modificatori di reologia di tipo HASE sono largamente impiegati per pitture

opache e satinata di più alta qualità sia per ambienti interni che per esterni. Essi possono essere utilizzati come addensanti unici oppure in combinazione

con altri modificatori di reologia, fra cui gli eteri di cellulosa. Fra gli attributi importanti dei modificatori di reologia per queste tipologie di rivestimenti si cita-

no il buono scorrimento e livellamento, l'eccellente stabilità della viscosità in condizioni di stoccaggio delle pitture, l'elevato potere coprente, la resistenza allo sfregamento e all'acqua molto elevata. Tutte queste proprietà sono richieste ad un costo vantaggioso dell'addensante in formulazione. Tenendo in considerazione tutti questi requisiti, abbiamo sviluppato un nuovo tipo di modificante reologico HASE a medie forze di taglio, Acrysol™ DR-180 che offre alla pittura prestazioni avanzate a dosaggi bassi.

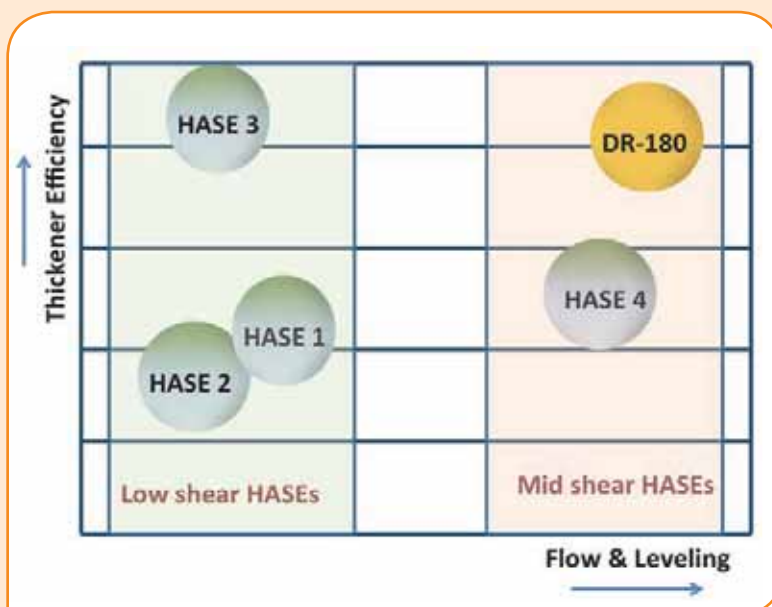


Fig. 2  
Positioning of the new HASE rheology modifier technology  
*Posizionamento della nuova tecnologia di modificanti di reologia di tipo HASE*

## RUOLO DEL NUOVO MODIFICATORE DI REOLOGIA

Sul mercato è presente un numero elevato di addensanti a basse forze di taglio HASE che presentano reologia pseudoplastica e che sono considerati tipicamente prodotti alternativi agli eteri di cellulosa oppure sviluppati specificatamente per dar luogo a una soddisfacente resistenza alla colatura nei rivestimenti alto solido oppure rivestimenti con cariche a granulometria superiore.

a typical HASE-type low shear builder is presented as measured by the NYPC levelling test and the sagging test in a 71% PVC, styrene-acrylic based flat paint. The overall balance of sag and levelling can be controlled via combi-

nation of mid and low shear builder. Due to the improved flow, the mid shear builders show a substantial improvement in applied hiding as shown in Fig. 4 where the paints have been applied by brush.

### EFFICIENCY OF THE NEW HASE TECHNOLOGY

A critical requirement for paint producers to stay competitive in the market is to achieve performance benefits whilst controlling or improving the cost of the formulation. The new HASE technology delivers improved performance with high efficiencies to meet this requirement.

In Fig. 5, the relative efficiency of the new mid shear HASE Acrysol™ DR-180 is presented against the mid shear HASE 4 and two low shear HASEs 1 and 2. These data are obtained on a styrene-acrylic based flat paint at 71% PVC whereby the paint was thickened by the HASE as only thickener and also by the HASE in combination with a constant level of HEC.

The efficiency data are presented as relative usage levels versus Acrysol™ DR-180 and are calculated both based on the wet rheology modifier usage levels as well as the dry rheology modifier usage levels.

The reason for considering the usage levels both on wet and dry basis is

the fact that Acrysol™ DR-180 is an emulsion provided at 35% solids whereas the HASE 1, HASE 2 and HASE 4 contain 30% solids.

However, on a dry basis, the new HASE technology improves the efficiency of usage, both as a sole thickener and in combination with cellulosic rheology modifier.

### PAINT PERFORMANCE OF THE NEW HASE TECHNOLOGY

The new HASE technology represented by Acrysol™ DR-180, offers the typical paint performance of mid shear HASEs including good levelling and applied hiding as illustrated before. Furthermore, the new HASE rheology modifier shows good colour acceptance and heat age viscosity stability.

In Fig. 6, the heat age stability data of several low and mid shear HASE thickened styrene-acrylic based flat paints at 71% PVC have been presented and the superior heat age stability with Acrysol™ DR-180, especially when used as sole thickener, is demonstrated.



Fig. 3  
Flow properties of low and mid shear HASE  
Proprietà di scorrimento di HASE a medie e basse forze di taglio



Fig. 4  
Applied hiding of HASE-type mid-shear and low-shear builders  
Potere coprente applicato dei modificanti di reologia di medie e basse forze di taglio di tipo HASE

Come indicato in Fig. 2, questi addensanti a basse forze di taglio sono disponibili con un ampio ventaglio di efficacia. Gli addensanti HASE a medie forze di taglio non coprono di solito il range della più alta efficienza, comportando l'utilizzo di quantità superiori nella formulazione che risulta in maggiori costi di addensanti in formulazione. La nuova tecnologia HASE ci permette di sviluppare polimeri come Acrysol™ DR-180, che sono addensanti ad alta efficacia a forze di taglio medie. Il vantaggio offerto dall'addensante alle forze di taglio medie rispetto al promotore di addensante alle alte forze di taglio consiste nella possibilità di apportare migliorie allo scorrimento e al livellamento del rivestimento. Nella Fig. 3

è dimostrato il migliore scorrimento dell'Acrysol™ DR-180 in confronto ad un tipico addensante HASE a forze di taglio basse, come misurato mediante il

test del livellamento NYPC e il test della colatura di una pittura opaca a base di stirolo acrilico con un PVC al 71%. Il bilanciamento generale tra la colatura e il livellamento può essere controllato mediante la combinazione tra un addensante alle medie e uno alle basse forze di taglio. Grazie alle migliori proprietà di scorrimento i modificanti di reologia alle medie forze di taglio mostrano un miglioramento sostanziale del potere coprente applicato, come evidenziato nella Fig. 4 ove le pitture sono state applicate a pennello.

### EFFICACIA DELLA NUOVA TECNOLOGIA HASE

Un requisito fondamentale per i produttori di pitture che mirano a conservare la propria competitività sul mercato è il conseguimento dei vantaggi prestazionali, fermo restando il controllo o il miglioramento dei costi della formulazione. La nuova tecnologia HASE fornisce prestazioni superiori unite ad un'alta efficienza per soddisfare questa esigenza. Nella Fig. 5, l'efficacia relativa del nuovo HASE Acrysol™ DR-180

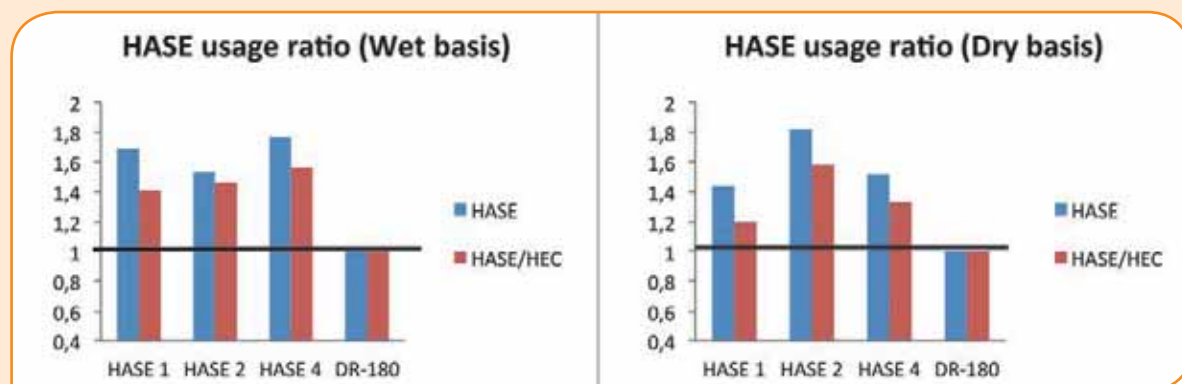


Fig. 5  
The relative usage ratios of HASE polymers versus Acrysol™ DR-180 in a flat emulsion paint  
Rapporti d'uso relativi dei polimeri HASE rispetto all'Acrysol™ DR-180 in una pittura in emulsione opaca



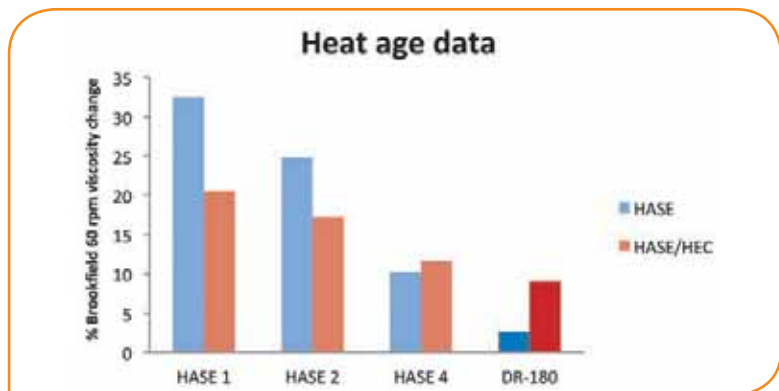


Fig. 6  
Brookfield viscosity change upon heat age of flat emulsion paint  
*Variazioni della viscosità Brookfield in stufa della pittura in emulsione opaca*

## CONCLUSIONS

A new technology to produce hydrophobically modified, alkali-soluble emulsion (HASE) type rheology modifiers has been developed with high thickening efficiency and a strong contribution to viscosity in the mid shear rate region. Flat and silk emulsion paints formulated with this HASE technology are characterised by low formulation cost due to very good thickening efficiency combined with improved paint performance. Paints formulated with Acrysol™ DR-180 show good levelling, high applied hiding, good viscosity stability upon storage and good colour acceptance. The low usage level required with the new HASE material lead to lower water sensitivity of the coating which can be an advantage in both interior and exterior systems.

### curriculum vitae

**Dr. Pol Storme** received his Doctorate in Chemistry from the Belgian State University of Gent on a subject related to organic synthesis of natural products. Since 1986 he has been working mainly in the area of cellulose ethers and is currently technical service specialist for Dow Coating Materials in EMEA for coatings additives including rheology modifiers and dispersants.

*Dr. Pol Storme consegue il dottorato in Chimica alla Belgium State University di Gent discutendo un argomento relativo alla sintesi organica dei prodotti naturali. Dal 1986 si occupa principalmente degli eteri di cellulosa e allo stato attuale riveste la posizione di specialista del servizio tecnico per Dow Coating Materials in EMEA per quanto concerne gli additivi per rivestimenti, fra cui i modificatori reologici e i disperdenti.*

viene confrontata con un'addensante, HASE 4, alle medie forze di taglio e due addensanti, HASE 1 e 2, alle basse forze di taglio. Questi dati sono stati ottenuti con una pittura opaca a base di stirolo acrilico con un PVC al 71, in cui la pittura è stata addensata con un HASE come unico addensante e anche con un HASE, in combinazione con quantità costanti di HEC. I dati che si riferiscono all'efficienza sono presentati come quantità d'uso relative rispetto all'Acrysol™ DR-180 e sono stati calcolati sia in base alle quantità d'uso del modificatore reologico bagnato che di quello essiccato. Le ragioni per cui considerare le quantità d'uso sia su base bagnata che essiccata sta nel fatto che l'Acrysol™ DR-180 è un'emulsione fornita al 35% di solidi, mentre HASE 1, HASE 2 e HASE 4 contengono il 30% di solidi. Tuttavia, su una base essiccata, la nuova tecnologia HASE aumenta l'efficienza d'uso, sia come addensante unico che in combinazione con il modificatore reologico a base di cellulosa.

## PRESTAZIONE DELLA PITTURA GRAZIE ALLA NUOVA TECNOLOGIA HASE

La nuova tecnologia HASE rappresentata dall'Acrysol™ DR-180 offre la tipica prestazione della pittura con un addensante di tipo HASE alle medie forze di taglio incluso un livellamento soddisfacente e un buon potere coprente applicato come sopra illustrato. Inoltre, il nuovo modificatore di reologia HASE presenta una buona

accettazione del colore e una buona stabilità della viscosità in stufa. Nella Fig. 6 sono riportati i dati relativi alla stabilità in stufa di diverse pitture opache a base di stirolo acrilico con un PVC al 71%, addensate con addensanti HASE a basse e medie forze di taglio che dimostrano la superiore stabilità in stufa con l'Acrysol™ DR-180, in particolare quando utilizzato come addensante unico.

## CONCLUSIONI

È stata messa a punto una nuova tecnologia per la produzione di modificanti di reologia di tipo HASE (emulsioni solubili in alcali modificate idrofobicamente), dotati di elevata efficacia addensante e con un forte contributo a determinare la viscosità nell'area delle forze di taglio medie. Le pitture in emulsione opache e satinare, formulate grazie a questa nuova tecnologia HASE, si caratterizzano per i costi contenuti della formulazione grazie alla elevata efficacia addensante unita alla migliorata prestazione della pittura. Le pitture formulate con Acrysol™ DR-180 mostrano un buon livellamento, un alto potere coprente applicato, una buona stabilità della viscosità in condizioni di stoccaggio e una buona accettazione del colore. Le quantità ridotte richieste del nuovo addensante di tipo HASE riducono la sensibilità all'acqua del rivestimento che può rivelarsi un vantaggio sia per i sistemi per ambienti interni che per ambienti esterni.