



Styrene maleic anhydride copolymers as dispersing agents for waterborne tackifier resins

■ Joseph Lazzaro, Polyscope Polymers BV - North America and Daniela Ribezzo, Polyscope Polymers BV - the Netherlands

ABSTRACT

Styrene maleic anhydride copolymers are efficient dispersing agents for C5 and polyterpene resins in aqueous media. The results of this study show that when the molecular weight of the copolymer is lower, the grinding efficiency increases and viscosity decreases. XIRAN® styrene maleic anhydride copolymers with higher maleic anhydride content lead to increased grinding efficiency and lower particle size. In addition, higher pH results in smaller particle size and the sodium salts have a higher grinding efficiency comparing to the ammonium salts. The blending of a higher maleic anhydride/low Mw copolymer with a lower maleic anhydride/high Mw leads to the lowest viscosity systems. Styrene maleic anhydride copolymers outperform the traditionally used monomeric surfactants improving dispersion stability and they are also REACH exempt. The resulted formulations (tackifier dispersions)-taking into account the molecular structure of styrene maleic anhydride- will have improved water resistance and less leaching compared to the ones made with traditional monomeric surfactants. Styrene maleic anhydride copolymers are suitable for producing ready to use aqueous tackifier dispersions, where the resins can be blended with latex to provide waterborne adhesives.

INTRODUCTION

Besides the good performance of waterborne adhesives, there is a growing need for adhesives formulators and manufacturers to develop waterborne adhesives due to environmental and health concerns regarding the solvent borne systems. Waterborne tackifier resin dispersions are very compatible with latex polymers, environmental friendly and FDA compliant. Waterborne tackifier resin dispersions are used in both pressure sensitive adhesives (PSA) and non-PSA. The applications range from labeling and tapes to flooring and contact adhesives.

Interestingly, particle size is a major factor for the performance of tackifier

resin dispersions; small particle size improves dispersion performance which results in increased shelf life and mechanical stability. In addition, other important characteristics of tackifier resin dispersions are the solids content, the viscosity and the wetting properties.

Polymeric surfactants have the ability to form micelle-like aggregates and can solubilize and disperse components such as waxes and tackifier resins. The polymeric structure-compared to the monomeric one- results in higher steric hindrance (higher dispersion stability), ensures less migration to the surface in the end application, and has also less environmental restrictions because of its REACH exemption.

Styrene maleic anhydride co-polymers



I copolimeri stirene-anidride maleica come disperdenti per resine collanti a base acquosa

■ Joseph Lazzaro, Polyscope Polymers BV - Nord America e Daniela Ribezzo, Polyscope Polymers BV - Olanda

RIASSUNTO

I copolimeri stirene-anidride maleica sono disperdenti efficaci per resine C5 e politerpene nel veicolo acquoso. I risultati di questo studio dimostrano che quando il peso molecolare del copolimero è inferiore, aumenta l'efficacia di macinazione e diminuisce la viscosità. I copolimeri stirene-anidride maleica XIRAN® con contenuto superiore di anidride maleica forniscono una maggiore efficacia di macinazione e una granulometria inferiore. Inoltre, valori superiori del pH determinano una granulometria inferiore e i sali di sodio possono essere macinati più facilmente rispetto ai sali di ammonio. La miscela di un copolimero a basso peso molecolare/contenuto maggiore di anidride maleica con uno ad alto peso molecolare/contenuto inferiore di anidride maleica fornisce sistemi a viscosità minima. I copolimeri stirene anidride maleica superano i tensioattivi monomerici tradizionali migliorando la stabilità alla dispersione oltre ad essere esenti dalle prescrizioni REACH. Le formulazioni risultanti (dispersioni collanti), tenuto conto della struttura molecolare dell'anidride maleica stirene, si caratterizzano per una maggiore resistenza all'acqua e lisciviazione inferiore rispetto a quelle realizzate con i tensioattivi monomerici tradizionali. I copolimeri stirene - anidride maleica sono adatti alla produzione di collanti in dispersione pronti per l'uso, dove le resine possono essere miscelate con il lattice per fornire adesivi a base acquosa.

INTRODUZIONE

Oltre alla buona prestazione degli adesivi a base acquosa, i formulatori e i produttori di adesivi sono sempre più sollecitati a produrre adesivi a base acquosa per la crescente sensibilità alle problematiche ambientali e sanitarie rapportate all'utilizzo dei sistemi a base solvente. Le resine collanti a base acquosa in dispersione sono compatibili con i polimeri a base di lattice, ecocompatibili e conformi al FDA. Le resine collanti a base acquosa in dispersione sono utilizzate per adesivi pressosensibili (PSA) e non PSA. Le applicazioni variano dai prodotti per etichettatura e nastri fino alle pavimentazioni e agli adesivi di contatto. È interessante notare che la granulometria è un fattore molto importante ai

fini della prestazione delle dispersioni delle resine collanti; la granulometria fine apporta migliorie alla prestazione della dispersione da cui deriva una shelf life prolungata e una superiore stabilità meccanica. Inoltre, altre proprietà importanti delle dispersioni di resine collanti sono il contenuto solido, la viscosità e le proprietà bagnanti.

I tensioattivi polimerici possono formare aggregati simili a micelle e possono solubilizzare e disperdere componenti quali le cere e le resine collanti. La struttura polimerica confrontata con quella monomerica dà un superiore impedimento sterico (maggiore stabilità di dispersione), una migrazione meno pronunciata sulla superficie nell'applicazione finale e presenta anche inconvenienti ambientali inferiori per via dell'esenzione dalle norme REACH.

of different molecular weights, varying from 5,000 g/mol to 250,000 g/mol and various maleic anhydride content from 8 – 42 wt.% are produced by Polyscope Polymers.

Styrene maleic anhydride is a polymer and its use in addition to the aforementioned, improves the end formulation's hydrophobicity when dried.

Styrene maleic anhydride copolymers have been appreciated as dispersing agents for pigments and fillers but what has not been studied sufficiently is their ability to also disperse waxes and tackifier resins. This article will examine the use of XIRAN® styrene maleic anhydride as a dispersing agent for C5 aliphatic hydrocarbon and polyterpene resins.

Figure 1 illustrates the general structure of a styrene maleic anhydride co-

polymer. This structure resembles the one of the surfactant where a water soluble (hydrophilic) and a water non soluble (hydrophobic) component are present.

In principle, styrene maleic anhydride is non water soluble but can be hydrolyzed in caustic solutions. It can be also reacted with alcohols and amines, where esterification, amidification and imidization reactions take place. This contributes to additional functionalities for the copolymer as its properties- solubility, HLB and T_g -are modified.

The prime objective of the study was to produce aqueous tackifier dispersions for use in waterborne adhesives that had the following characteristics:

- Viscosity less than 150 centipoise
- 50 wt% solids
- D90 particle size less than 30 micron.

PREPARING THE TESTING MATERIALS

For the sake of laboratory testing, the dispersions were prepared by grinding the resin in a lab scale ball mill.

- Formulations were prepared as follows:
- 5 wt.% XIRAN® copolymer (dry)
 - 45 wt.% tackifier resin (either C5 or polyterpene)
 - 50% water.

The 50 wt% solid solution was placed in a ball mill and milled for 12 hours. After 12 hours an aliquot was removed and analyzed using a Malvern

Mastersizer for D90 particle size.

If the D90 exceeded 30 microns the ball mill was restarted and run for an additional 12 hours. The goal of the study was to determine the effect of maleic anhydride content, molecular weight, counter ion and pH on the grinding efficiency.

Different product solutions were also blended trying to examine the effect of blending on particle size and viscosity. The solutions used in this study are those presented in Table 1. Figure 2 illustrates one of the solutions used.

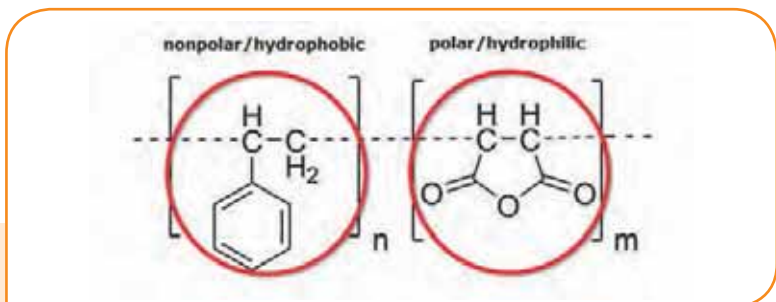


Fig. 1 Hydrophilic and hydrophobic groups in styrene maleic anhydride copolymer
Gruppi idrofili e idrofobi nel copolimero stirene anidride maleica

I copolimeri stirene anidride maleica di differente peso molecolare, (variano da 5 g/mol a 250,000 g/mol) e a vario contenuto di anidride maleica (da 8 a 42 di peso in percentuale) sono prodotte e commercializzate da Polyscope Polymers.

Lo stirene anidride maleica è un polimero e il suo utilizzo, oltre a quanto detto sopra, apporta migliorie al carattere idrofobo della formulazione dopo il processo di essiccazione.

I copolimeri stirene anidride maleica sono apprezzati come agenti disperdenti per pigmenti e riempitivi, ma quello che non è stato ancora studiato a sufficienza è la loro ulteriore funzionalità disperdente di cere e resine collanti. In questo articolo si prende in esame l'utilizzo dello stirene anidride maleica XIRAN® come agente disperdente per resine idrocarboniche alifatiche C5 e politerpene.

In fig. 1 è descritta la struttura gene-

rale di un copolimero stirene anidride maleica. Questa struttura assomiglia a quella del tensioattivo in cui siano presenti un componente idrosolubile (idrofilo) e uno non solubile in acqua (idrofobo).

Fondamentalmente, lo stirene anidride maleica non è solubile in acqua, ma può essere idrolizzato nelle soluzioni caustiche. Può reagire inoltre con gli alcoli e con le ammine, in cui hanno luogo le reazioni di esterificazione e la conversione in amidi e immidi. Ciò contribuisce ad aggiungere le funzionalità riferite ai copolimeri, con modificazioni delle proprietà di solubilità, HLB e T_g . Il primo obiettivo perseguito da questo studio è consistito nel produrre dispersioni collanti a base acquosa per l'uso in adesivi a base acquosa dotati delle seguenti caratteristiche:

- viscosità inferiore ai 150 centipoise
- 50% solido in peso
- granulometria D90 inferiore ai 30 micron.

| Samples Campioni | Type of styrene maleic anhydride solution Tipologia di soluzione stirene-anidride maleica | wt.% Maleic Anhydride peso % anidride maleica | Mw (g/mol) Peso mol. (g/mol) |
|---------------------|--|--|---------------------------------|
| #1 | Ammonium salt solution Soluzione sali di ammonio | 42% | 5,000 |
| #2 | Ammonium salt solution amic acid Soluzione sali di ammonio Acido amminico | 42% | 5,000 |
| #3 | Ammonium salt solution Soluzione sali di ammonio | 25% | 10,000 |
| #4 | Sodium salt solution Soluzione sali di sodio | 26% | 80,000 |
| #5 | Ammonium salt solution Soluzione sali di ammonio | 26% | 80,000 |
| #6 | Ammonium salt solution Soluzione sali di ammonio | 26% | 120,000 |

Tab. 1 XIRAN® solutions used in this study
Soluzioni XIRAN® utilizzate in questo studio

PREPARAZIONE DEI MATERIALI DEL TEST

Per compiere i test di laboratorio, le dispersioni sono state preparate macinando la resina in un mulino a sfere su scala di laboratorio.

Le formulazioni sono state preparate come segue:

- copolimero XIRAN® al 5% in peso
- resina collante al 45% in peso (o C5 o politerpene)
- 50% di acqua.

La soluzione con contenuto solido al 50% in peso è stata collocata in un mulino a sfere e trattata per 12 ore. Dopo 12 ore ne è stata rimossa e analizzata una parte con l'ausilio del Mastersizer Malvern per ottenere una granulometria D90. Nei casi in cui D90 avesse superato i 30 micron il mulino sarebbe stato riattivato per altre 12 ore. La finalità di questo studio è consistito nel determinare l'effetto del contenuto di



Fig. 2 XIRAN® salt solution
Soluzioni saline XIRAN®

anidride maleica, del peso molecolare, del controione e del pH sull'efficacia di macinazione. Sono state poi miscelate varie soluzioni del prodotto, nel tentativo di esaminare l'effetto esercitato dalla miscelazione sulla granulometria e sulla viscosità. Le soluzioni utilizzate per compiere questo studio sono quelle presentate in tab. 1. Fig. 2 mostra una delle soluzioni utilizzate.

RESULTS

In order to examine the effect of molecular weight on particle size and viscosity, we used the samples #3, #5 and #6 (see Table 1).

The data in Figures 3 and 4 show that as the molecular weight increases, the viscosity also increases and this has a negative effect on the grinding efficiency resulting in larger particle size. Even after 24 hours in the ball mill, #5/C5 and #6/C5 formulations did not meet the 30 micron D90 target.

The effect of maleic anhydride content on grinding efficiency is presented in Figures 5 and 6. Solutions #1 and #3 (see Table 1) which differ in maleic anhydride content were used.

The data clearly show the increased maleic anhydride content was much more effective in reducing viscosity and D90 particle size for the C5 resin.

The particle size reduction was less dramatic for polyterpene and the viscosity slightly increased as the maleic anhydride content increased.



Fig. 3 The effect of molecular weight on viscosity
Effetto del peso molecolare sulla viscosità

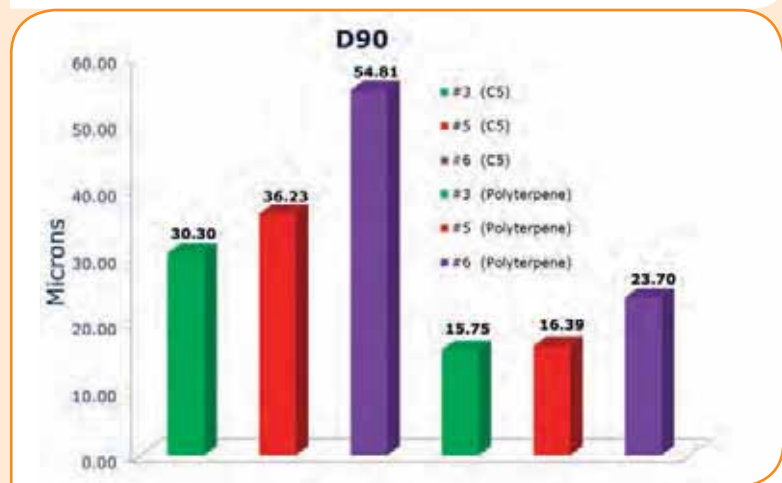


Fig. 4 The effect of molecular weight on particle size
Effetto del peso molecolare sulla granulometria

RISULTATI

Per esaminare l'effetto esercitato dal peso molecolare sulla granulometria e sulla viscosità, sono stati utilizzati i

campioni #3, #5 e #6 (tab. 1). I dati di fig. 3 e 4 mostrano che aumentando il peso molecolare aumenta anche la viscosità, con effetti negativi sull'efficacia di macinazione e da cui

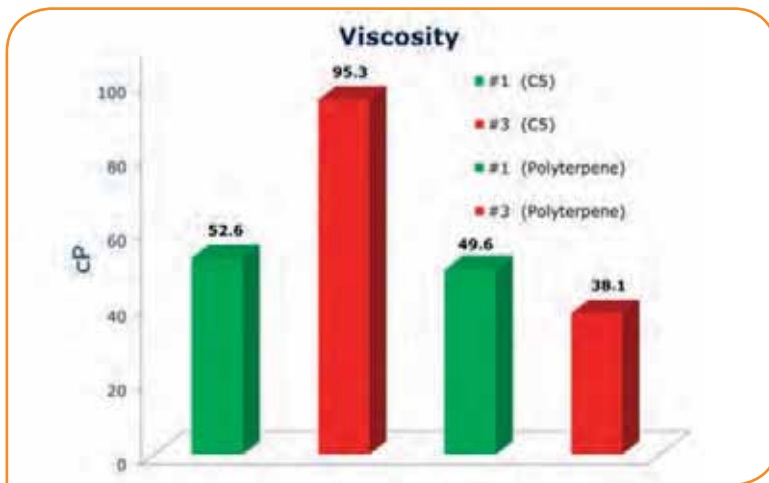


Fig. 5 The effect of maleic anhydride content on viscosity
Effetto del contenuto di anidride maleica sulla viscosità

To measure the effect of pH, we looked at two ammonium salt solutions with same molecular weight and maleic anhydride content (#1 and #2 from Table 1). The difference was that the amic acid version was hydrolyzed with 1 mole of ammonium hydroxide whereas the other was hydrolyzed with 2 moles and the resulting pH was 5.50 and 8.50 respectively. As seen in Figures 7 and 8, the viscosity remained

about the same for polyterpene dispersions and was reduced by about 50% in the C5 although the higher pH resulted in smaller particle size for both C5 and polyterpene resin.

To measure the effect of counter-ion on grinding efficiency, we looked at samples #4 (sodium salt solution) and #5 (ammonium salt solution) (see Table 1). The viscosity was similar for #4-C5 and #5-polyterpene

deriva una granulometria maggiore. Anche dopo 24 ore nel mulino a sfere, le formulazioni #5/C5 e #6/C5 non raggiungono l'obiettivo dei 30 micron D90. L'effetto esercitato dall'anidride maleica sull'efficacia di macinazione è presentato in figg. 5 e 6. Sono state utilizzate le soluzioni #1 e #3 (tab. 1) con contenuto di anidride maleica

differente. I dati dimostrano chiaramente che la maggiore quantità di anidride maleica sono risultate più efficaci nel ridurre la viscosità e la granulometria D90 per la resina C5. La riduzione della dimensione della particella è stata meno pronunciata nella resina politerpene e la viscosità è aumentata leggermente, proporzio-



Fig. 6 The effect of maleic anhydride content on particle size
Effetto del contenuto di anidride maleica sulla granulometria

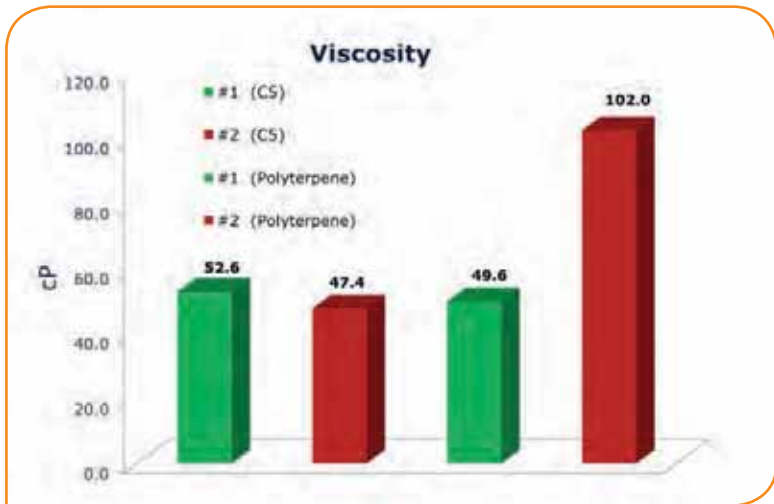


Fig. 7 The effect of pH on viscosity
Effetto del pH sulla viscosità

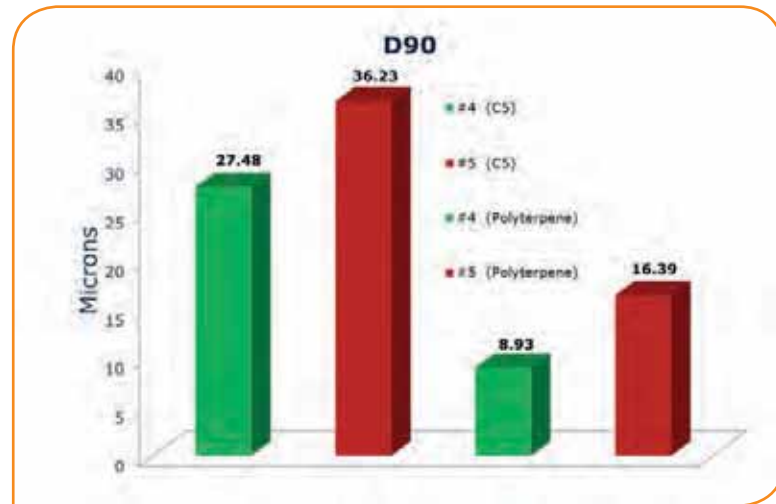


Fig. 10 The effect of counter-ion on particle size
Effetto del controione sulla granulometria



Fig. 8 The effect of pH on particle size
Effetto del pH sulla granulometria

formulations whereas the sodium salts provided smaller D90 particle size for both resins (Figure 9 and 10). In figures 11 and 12, the effect of blending solution #1 (42 wt.% maleic anhydride and 5,000 g/mol Mw) and solution #6 (26 wt.% maleic

anhydride /120,000 g/mol Mw) in a 50:50 ratio is illustrated. The same synergistic effect was noticed for both polyterpene and C5 leading to the lowest viscosity systems. Blending resulted in lowest particle size for polyterpene.

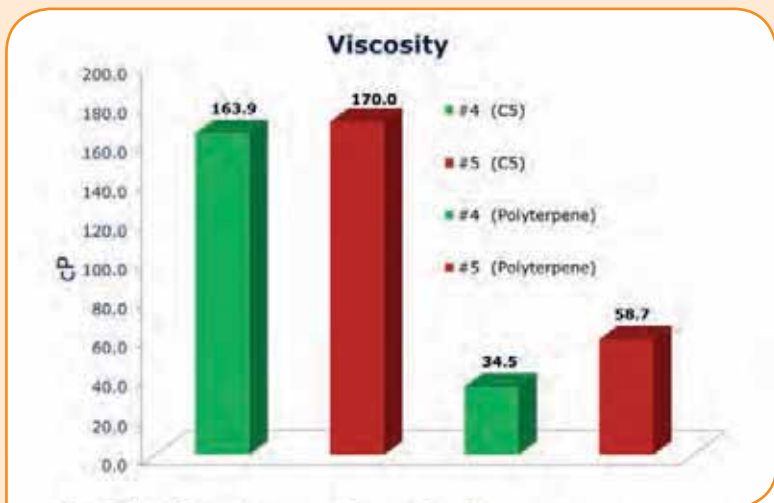


Fig. 9 The effect of counter-ion on viscosity
Effetto del controione sulla viscosità

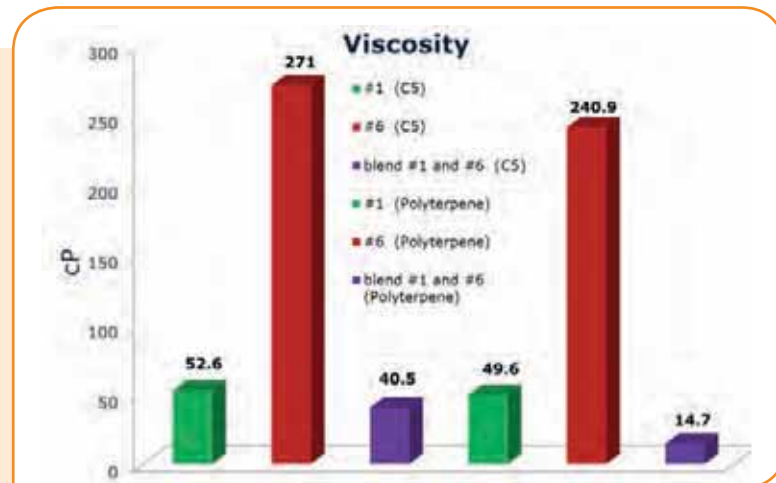


Fig. 11 The effect of blending on viscosity
Effetto della miscelazione sulla viscosità

nalmente all'incremento dell'anidride maleica. Per misurare l'effetto del pH, sono state studiate due soluzioni di sali di ammonio con il medesimo peso molecolare e contenuto di anidride maleica (#1 e 2, tab. 1). La differenza era che la variante dell'acido aminico era stata idrolizzata con una mol di idrossido di ammonio mentre l'altra era stata idrolizzata con 2 mol e il pH risultante era pari a 5,50 e 8,50,

rispettivamente. Come si osserva nelle figure 7 e 8, la viscosità è rimasta più o meno uguale nelle dispersioni del politerpene e ridotta di circa il 50% nella C5 sebbene il pH superiore avesse determinato una granulometria inferiore sia nella resina C5 che politerpene.

Per misurare l'effetto esercitato dal controione sull'efficacia della dispersione sono stati esaminati i campioni

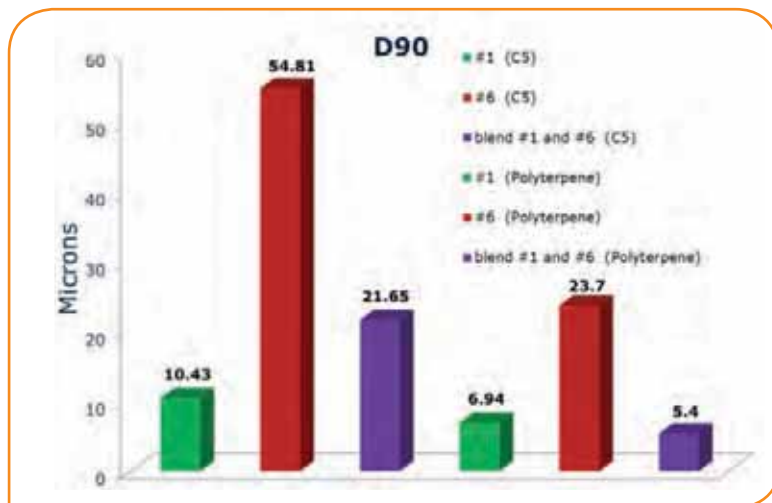


Fig. 12 The effect of blending on particle size
Effetto della miscelazione sulla granulometria

CONCLUSION

The present study reveals that styrene maleic anhydride copolymers are suitable to produce ready to use tackifier dispersions which can be blended with a natural or synthetic polymer latex or blend of latexes. Overall, taking also into account the molecular structure of styrene maleic anhydride copolymers, we can conclude that we believe that the resulting

formulations (tackifier dispersions) will have improved water resistance and less leaching compared to the ones made with traditional monomeric surfactants. Further research needs to be conducted in nanoparticle encapsulation technique to produce sub micron styrene maleic anhydride encapsulated tackifier resins aiming to reach lower particle size which is a major factor for the performance of tackifier resin dispersions.

#4 (soluzione di sali di sodio) e #5 (soluzione sale di ammonio) (tab. 1). La viscosità è risultata simile nelle formulazioni #4-C5 e #5—politerpene, mentre i sali di sodio hanno fornito una granulometria D90 più fine in entrambe le resine (figg. 9 e 10).

Nelle figg. 11 e 12, è presentato l'effetto esercitato dalla soluzione in miscela #1 (42% di anidride maleica e 5.000 g/mol peso mol) e la soluzione #6 (26% di anidride maleica / 120.000 g/mol peso molecolare) in un rapporto 50:50.

Lo stesso effetto sinergico è stato notato in entrambe le resine C5 e politerpene da cui si sono ricavati sistemi a viscosità minima. Le operazioni di miscela hanno determinato nella resina politerpene una granulometria minima.

CONCLUSIONI

Lo studio presentato in questo articolo rivela che i copolimeri stirene

anidride maleica sono ideali per la produzione di dispersioni collanti pronte per l'uso, che possono essere miscelate con un lattice polimerico naturale o sintetico oppure con miscela di lattici. In generale, prendendo in considerazione anche la struttura molecolare dei copolimeri stirene anidride maleica, si può giungere alla conclusione che le formulazioni risultanti (collanti in dispersione) sono dotate di una superiore resistenza all'acqua e minore lisciviazione rispetto a quelle realizzate con i tensioattivi monomeric tradizionali. Saranno indispensabili nuove attività di ricerca relativamente alla tecnica di incapsulazione delle nanoparticelle al fine di produrre resine collanti incapsulate a base di stirene anidride maleica in submicron per raggiungere una granulometria inferiore, il che è un aspetto determinante per la prestazione della resina collante in dispersione.