

# The influence of the vinyl ester acid copolymerized to obtain environmentally friendly formulations



## Il ruolo svolto dall'acido vinilestere copolimerizzato per formulazioni ecocompatibili

Christof Arz, Vanora AG

Environmental awareness and sustainability is becoming an increasingly important aspect of our daily lives. Global warming and climate change have become well known terms used by the general public. It is becoming increasingly important that next to general technical and performance parameters we must also take into account the environmental impact of a product. Therefore, modern paint and coating systems are characterized by the fact that the use of solvents or plasticizers are minimized, that the VOC content is close to zero and that environmentally hazardous raw materials such as alkylphenol ethoxylates are no longer used. Nevertheless at the same time typical performance properties such as high water resistance, excellent weatherability, good blocking resistance, ease of application etc. need to be maintained. Several options exist to obtain environmentally friendly formulations with good paint and coating properties. New methods and processes can be used for the production of paint binders. By applying core/shell emulsion polymerization techniques, a core consisting of a polymer or nano-particles can be surrounded with a polymeric shell layer. One of the benefits of this approach is that this allows to use different raw materials or compositions for the core and the shell layer. This will have a direct influence on the latex particle morphology and therefore also the performance characteristics of paints and coatings formulated with such binders. In addition, the almost unlimited number of different raw materials available to the polymeric binder producers to choose from, create opportunities to design polymers that meet the desired physical properties and performance. This article will describe the influence of the vinyl ester of VERSATIC™ acid (VeoVa™ monomer) copolymerized with acrylic monomers.

VeoVa™ 10 monomer (Fig. 1) is a vinyl ester monomer with a unique branched tertiary substituted  $\alpha$ -carbon structure. Therefore, this branched molecule is resistant to chemical degradation in alkaline conditions as there is no

La consapevolezza ambientale e la sostenibilità rappresentano ormai un aspetto sempre più importante della nostra vita quotidiana. Il riscaldamento globale e le variazioni climatiche sono termini ben noti e utilizzati dal grande pubblico. È sempre più determinante che oltre a parametri tecnici e prestazionali si debba tenere conto anche dell'impatto ambientale di un prodotto. Di conseguenza, i moderni sistemi di rivestimento e di verniciatura si caratterizzano per il fatto che l'uso dei solventi e dei plastificanti è stato ridotto al minimo, che il contenuto VOC si approssima allo zero e che le materie prime pericolose per l'ambiente come gli alchil-fenol-etossilati non vengono più utilizzati. Nonostante ciò, nello stesso tempo, proprietà prestazionali tipiche come l'elevata resistenza all'acqua, l'eccellente resistenza agli agenti atmosferici, al blocking e la facilità di applicazione devono essere conservati. Per ottenere formulazioni ecocompatibili, dotate di buona proprietà di rivestimento esistono varie opzioni. È possibile inoltre adottare nuovi metodi e processi per la produzione di leganti per pittura. Applicando le tecniche di polimerizzazione in emulsione core/shell, un'anima formata da un polimero o da nanoparticelle può essere circondata da uno strato a guscio polimerico. Uno dei vantaggi offerti da questa tecnica è che essa consente di usare varie materie prime e ottenere

composizioni differenti per core e shell. Tutto questo esercita un influsso diretto sulla morfologia della particella del lattice e, di conseguenza, sulle proprietà prestazionali delle pitture e dei rivestimenti formulati con questi leganti. Inoltre, la quantità pressoché illimitata di varie materie prime disponibili ai produttori di leganti polimerici crea l'opportunità di sviluppare polimeri che soddisfano le proprietà fisiche e le prestazioni desiderate. In questo articolo è descritto l'influsso esercitato dalle vinilestere dell'acido VERSATIC™ (dal monomero VeoVa™), copolimerizzato con i monomeri acrilici.

Il monomero VeoVa™ 10 (fig. 1) è un

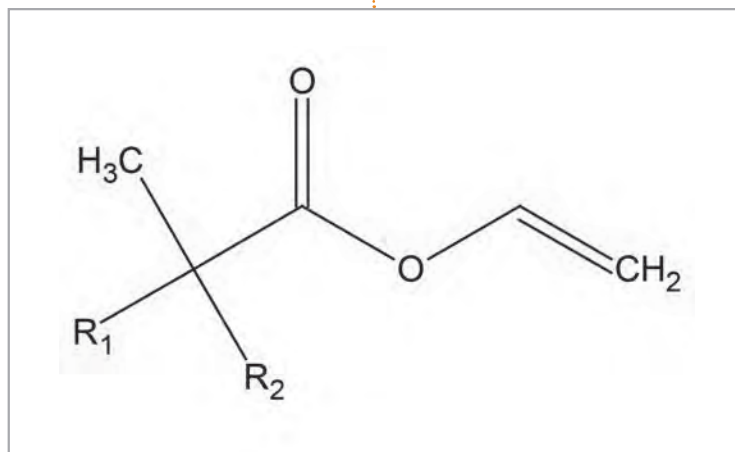


Fig. 1 - Structure of VeoVa™ 10 monomer  
Struttura del monomero VeoVa™ 10

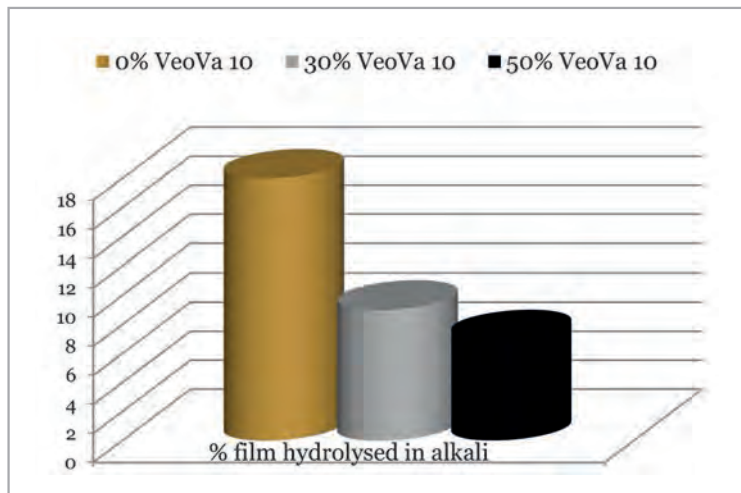


Fig. 2 - Alkaline resistance of copolymers with VeoVa™ monomer  
Resistenza alcalinica dei copolimeri con il monomero VeoVa™

Monomer Monomero	T <sub>g</sub> [°C]
Methylmethacrylate Metilmetacrilato	110
Styrene Stirene	105
Butylmethacrylate Butilmetacrilato	20
VeoVa™ 10 monomer Monomero VeoVa™ 10	-3
Hexylmethacrylate Etilsilmetacrilato	-6
Butylacrylate Butileacrilato	-50
2-Ethylhexylacrylate 2-Etilsilacrilato	-60

Tab. 1 - T<sub>g</sub>-values of common monomers  
Valori T<sub>g</sub> dei comuni monomeri

monomero vinilestere con carbonio- $\alpha$  con struttura terziaria. Di conseguenza, questa molecola ramificata è resistente alla degradazione chimica in condizioni alcaline in quanto non è presente idrogeno nel carbonio- $\alpha$  e la massa strutturale alchilica protegge la funzione estere della molecola dal processo di idrolisi. Da fig. 2 si evince che il grado di resistenza alcalina di un polimero dipende dalla concentrazione di monomero copolimerizzato. Tanto maggiore è la concentrazione del monomero VeoVa™, quanto migliore sarà la resistenza alcalina [fonte: Hexion Inc.]

I gruppi alchilici a massa ramificata del monomero agiscono da ombrello. Ciò spiega l'elevata resistenza all'acqua, la buona idrorepellenza e idrofobia dei polimeri in esso contenuti. Il valore T<sub>g</sub> omopolimerico del monomero VeoVa™ 10 è prossimo a -3°C, il che significa che si tratta di un monomero piuttosto flessibile. Mediante copolimerizzazione con i monomeri acrilici o metacrilici è possibile coprire una vasta serie di valori T<sub>g</sub> copolimerici. I rapporti di reattività fra il monomero e i monomeri acrilati o metacrilati è tale che possono reagire facilmente insieme nel processo di polimerizzazione dell'emulsione. Soltanto la differenza della reattività con lo stirene è così ampia da causare difficoltà nella polimerizzazione dell'emulsione.

#### PITTURE:

Attualmente i requisiti dei leganti per pitture in emulsione sono molto diversificati. Oltre agli aspetti ambientali sopramenzionati nell'introduzione come sostituti dei solventi, sono previste altresì le loro caratteristiche prestazionali come la resistenza all'acqua e agli agenti atmosferici, il trattamento o le proprietà ottiche come il livellamento, la brillantezza, ecc. Le pitture a base di VeoVa™ vinilestere/acriliche sono caratterizzate da una buona resistenza all'acqua. Tutto questo è dimostrabile nell'analisi comparata con le stirene/acriliche. Quando queste pitture vengono applicate su

hydrogen on the  $\alpha$ -carbon and the bulky alkyl structure protects the ester function of the molecule from hydrolysis. It can be seen from figure 2. that the degree of alkaline resistance of a polymer depends on the concentration of copolymerized monomer. The higher the concentration of VeoVa™ monomer the better the alkaline resistance [source: Hexion Inc.]

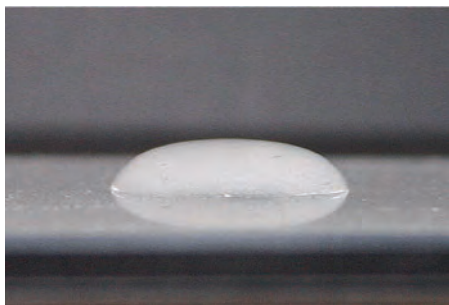
The bulky branched alkyl groups of the monomer act as an umbrella. This explains the high water resistance, good water repellence as well as the very high hydrophobicity of the polymers it is used in. The homopolymer T<sub>g</sub> value of VeoVa™ 10 monomer is close to -3°C which means it is a rather flexibilizing monomer. By copolymerizing with acrylic or methacrylic monomers a wide range of copolymer T<sub>g</sub> values can be covered. The reactivity ratios between monomer and acrylate or methacrylate monomers is such that they can still easily react together in emulsion polymerisation. Only the difference of reactivity with styrene is so large that it can lead to difficulties in emulsion polymerisation.



Fig. 3 - Adhesion of paints after water immersion. Left Styrene/Acrylics, right VeoVa™/Acrylics  
Adesione delle pitture dopo l'immersione in acqua.  
A sinistra le stirene/acriliche, a destra le VeoVa™/acriliche

#### PAINTS:

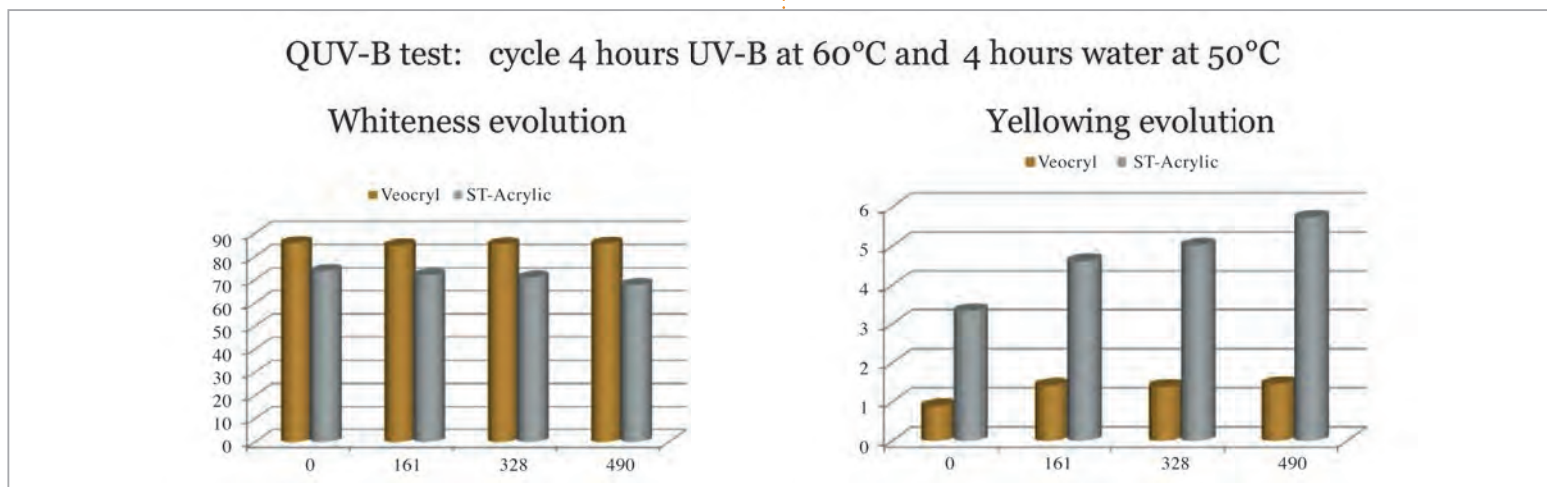
Nowadays the requirements for binders for emulsion paints are very diverse. In addition to the environmental aspects mentioned in the introduction such as refraining from the use of solvents, etc. also performance characteristics such as water resistance and weatherability, processability, or also optical properties such as leveling, gloss, etc. are expected. Paints based on VeoVa™ Vinyl Ester/Acrylic are characterized by good water resistance. This can be seen very well when compared with Styrene/Acrylic. When such paints are applied on glass and immersed in water after drying (Fig. 3), the film with the Styrene/Acrylic binder detaches after just a few hours while the film with the VeoVa™ Vinyl Ester/Acrylic paint retains a very good adhesion to the glass after prolonged immersion. A higher concentration of the monomer leads to further improved adhesion. At a usage level of above 50% of the monomer, the film



**Fig. 4**  
**Hydrophobicity of**  
**copolymers with VeoVa™**  
**monomer**  
**Idrofobicità dei copolimeri**  
**con il monomero VeoVa™**

will adhere to the glass for days. This can be explained on one hand by the very low water absorption of well below 5%, and on the other by the high water repellency (Fig. 4). In order to achieve the same effects for Styrene/Acrylics, large amounts of silicone additives have to be co-formulated. However, this leads to a large increase in the cost of the formulated paint. Through the above mentioned water repellency the Vinyl Ester/Acrylic monomers are also very suitable binders for the production of paints with water beading or self-cleaning properties. This allows a façade to be easily cleaned with water. The high weatherability of these resins can also be seen in the QUV test (Fig. 5). Compared to Styrene/Acrylics clearly better values are obtained for the Vinyl Ester/Acrylic [source : Hexion Inc.]. At the same time the gloss values of such VeoVa™ Vinyl Ester/Acrylic paints applied on Leneta charts equal to those of Styrene/Acrylic systems.

vetro oppure immerse in acqua dopo il processo di essiccazione (fig. 3), il film con legante stirene/acrilico si distacca dopo qualche ora mentre il film della pittura VeoVa™ vinilestere/acrilica conserva una soddisfacente adesione sul vetro a seguito di un'immersione prolungata. Una concentrazione maggiore del monomero dà un'adesione superiore. Con quantità in uso superiori al 50% del monomero, il film aderisce sul vetro per diversi giorni. Ciò può essere spiegato da una parte dal limitato assorbimento di acqua, ben al di sotto del 5% e, dall'altra, dall'idrorepellenza (fig. 4). Per ottenere gli stessi effetti delle stirene/acriliche, è necessario co-formulare con ingenti quantità di additivi silicici. Tuttavia, ciò determina un grande incremento dei costi della pittura formulata. Grazie all'idrorepellenza sopramenzionata i monomeri vinilesteri/acrilici sono leganti ideali alla produzione di pitture dotate di proprietà bagnanti o autopulenti. Ciò permette di ripulire facilmente una facciata con l'acqua. L'alta resistenza agli agenti atmosferici di queste resine è osservabile nel test QUV (fig. 5). Rispetto alle stirene/acriliche, si ottengono valori migliori per le vinilestere/acriliche [fonte: Hexion Inc.]. Nello stesso tempo i valori di brillantezza di queste pitture VeoVa™ vinilestere/acriliche applicate su cartoncino di contrasto Leneta risultano uguali a quelli dei sistemi stirene/acrilici.



**Fig. 5 - QUV-Test results with paints made with VeoVa™/Acrylics and Styrene/Acrylics**  
**Risultati del test QUV con pitture VeoVa™/acriliche e stirene/acriliche**

#### PLASTERS:

The main criteria for the use of binders for plaster are on the one hand a good soiling and dirt pick-up resistance and on the other side, a longer service life. Deficiencies in both properties are very visually noticeable and require swift action to repair. In addition to paints also high quality plasters can be formulated with these resins. Due to the high water resistance of the monomer, the typical softening of a plaster during water immersion is virtually eliminated. The waterproofing by the monomer also leads to a very good dirt pick-up resistance. Because the adhesion of dirt particles is quite low they are simply washed away when it rains. As described above, since VeoVa™ 10 monomer is a rather soft monomer, problems with the hardness of such dispersions may occur. By copolymerization with methacrylate monomers, the glass transition temperature can be raised. Because of this, the minimum film forming temperature also increases and so such plasters that are based on harder binders have to be formulated with

#### INTONACI:

Il criterio principale dell'utilizzo dei leganti per intonaci è da un lato l'alta resistenza all'assorbimento dello sporco e dall'altro, una vita utile prolungata. Le carenze osservate in queste due proprietà sono chiaramente visibili e richiedono un'azione celere di ripristino. Oltre alle pitture, è possibile formulare anche intonaci di alta qualità con queste resine. Grazie all'alta resistenza all'acqua del monomero, il tipico rammollimento di un intonaco durante l'immersione in acqua viene virtualmente eliminato e l'impermeabilità del monomero determina una resistenza alla presa di sporco molto soddisfacente. Poiché l'adesione delle particelle impure è piuttosto limitata, queste vengono dilavate facilmente dalla pioggia. Come descritto sopra, dal momento che il monomero VeoVa™ 10 è un monomero piuttosto morbido, potrebbero insorgere problemi di durezza in queste dispersioni. Agendo sulla copolimerizzazione con i monomeri metacrilati, la temperatura di transizione vetrosa può essere

incrementata. A causa di ciò, aumenta anche la temperatura minima filmogena e di conseguenza questi intonaci, costituiti da leganti più duri, devono essere formulati con solventi. Usando la tecnologia core/shell, con l'anima metacrilata dura, rivestita dal guscio vinilestere/acrilico è possibile ottenere una elevata durezza dell'intonaco senza aumentare la temperatura minima filmogena. Questi intonaci possono essere comparati con quelli a base di stirene/acriliche.

#### **RESISTENZA ALLA CORROSIONE**

La proprietà principale di un rivestimento anticorrosione o primer è la sua durabilità, offrendo una buona protezione per rimanere integro nel tempo. Dal momento che la protezione dalla corrosione è richiesta per vari substrati esposti a una ampia serie di sollecitazioni, i requisiti di questo legante sono considerevoli. Per via dell'elevata resistenza all'acqua del monomero, le VeoVa™ vinilestere/acriliche offrono un grande vantaggio in quanto a resistenza all'acqua. Grazie alla considerevole idrofobia del monomero anche il livello di essiccazione è superiore rispetto alle stirene/acriliche. Ciò determina una considerevole resistenza all'acqua. Per l'alta resistenza agli alcali, le pitture a base di resine vinilestere/acriliche offrono buone prestazioni nel test della

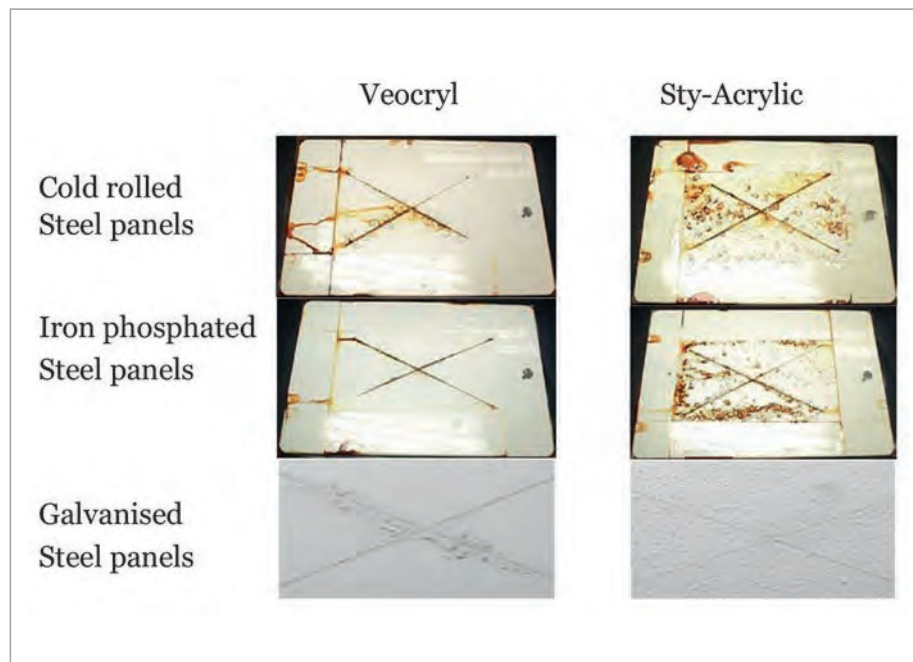


Fig. 6 - Salt-spray test after 500 hrs / Test della nebbia salina dopo 500 ore

solvents. By using core/shell technology, whereby a hard methacrylate core is surrounded with a Vinyl Ester/Acrylic shell, it is possible to achieve a high hardness of the plaster without increasing the minimum film forming temperature. Such plasters can be well compared with plasters based on Styrene/Acrylics.

#### CORROSION RESISTANCE:

The most important property of an anti-corrosion coating or primer is its durability such as offering good protection while remaining intact over time. As corrosion protection is required on various substrates which are exposed to a wide variety of stresses, the requirements for such binder are very high. Due to the high water resistance of the monomer, VeoVa™ Vinyl Ester/Acrylics have a strong advantage in water resistance. Thanks to the high hydrophobicity of the monomer the drying rate is also improved compared to Styrene/Acrylics. This leads to an outstanding early water resistance. Thanks to the high alkali resistance of the Vinyl Ester/Acrylic based paints exhibit very good results in the salt spray test. Although high monomer levels give better value in the salt spray test and for flexibility, the lower  $T_g$  of VeoVa™ 10 monomer limits the use of such dispersions as binder for topcoat. In this case, core/shell technologies and/or the VeoVa™ monomers with a higher  $T_g$  value can be used. VeoVa™ 9 for example has a homo-polymer  $T_g$  of nearly +40°C. Fig. 6 shows a comparison of Vinyl Ester/Acrylics resins with Styrene/Acrylics in the salt spray test [Source: Hexion Inc.].

#### WOOD COATINGS:

The requirements for binders for wood coatings are increasing steadily also. So gloss, water resistance, good processability and blocking resistance are required as well as high UV and weathering resistance. Again, VeoVa™ Vinyl Ester/Acrylics are excellent binders thanks to the good water resistance. This also means that for these binders good weathering and UV resistance can be obtained without any problem. A good blocking resistance is achieved by core/shell polymerization [2]. Many binders available on the market are self-crosslinking polymers. This functionality can also be employed in the Vinyl Ester/Acrylics and allows for chemical resistance and blocking resistance to be further increased, without changing other properties. Also for glossy wood coatings and varnishes there are optimization options for VeoVa™ Vinyl Ester/Acrylics. A wide variety of functional monomers are available, which copolymerized in the Vinyl Ester/Acrylics, lead to improvements. Fig. 7 shows how it is possible to significantly increase the gloss of a wood varnish by copolymerization with a ethoxylated phenylmethacrylate.

#### VEOVA™ VINYL ESTER/ACRYLIC AS ADDITIVES

Decorative paints are often formulated with cheap binders. The resistance of these paints is often very low. With small additions of the VeoVa™ Vinyl Ester/Acrylics, the performance of these systems can be optimized. The upgraded formulation can be cheaper than a formulation with a high quality sole binder. Functions such as water repellency and paint flow, are improved by the addition of VeoVa™ Vinyl Ester/Acrylics. An interior paint must achieve a flawless surface appearance. As a rule, interior paints are painted twice, so that a uniform coverage is achieved. If the paint has been rendered hydrophobic with a Vinyl Ester/Acrylic then the water of the second layer penetrates more slowly in the water-repellent first layer. This leads to the delayed drying of the second layer. The effect of drying delay can also be set with slow evaporating solvents. Often, the professional painters will add a little solvent on-site, if better applicability and handling properties such as flow, drying and open time are desired. The method with VeoVa™ Vinyl Ester/Acrylic additives, however, is substantially more advantageous, since no additional VOC is used and the risk of agglomeration of the binder by addition of solvent is eliminated.

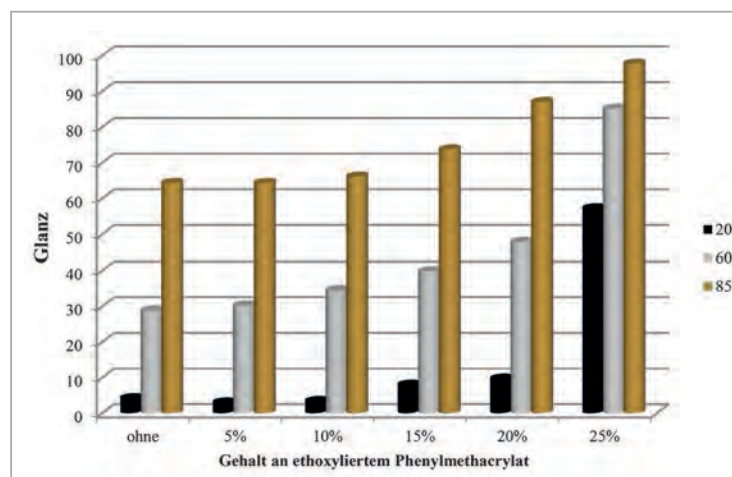


Fig. 7 - Gloss of a wood paint as a function of polymerized ethoxylated phenyl-methacrylate  
*Brillantezza di una vernice per legno con funzione di fenilmetacrilato etossilanica polimerizzata*

*nebbia salina. Sebbene alte quantità di monomero diano risultati migliori nel test della nebbia salina e della flessibilità, la  $T_g$  inferiore del monomero VeoVa™ 10 limita l'utilizzo di queste dispersioni come legante per finiture. In questo caso, è possibile usare le tecnologie core/shell e/o i monomeri VeoVa™ con valore  $T_g$  più elevato. VeoVa™ 9, per esempio, presenta una  $T_g$  omopolimerica pari a +40°C. In fig. 6 è rappresentata un'analisi comparata di resine vinilestere/acriliche con le stirene/acriliche nel test della nebbia salina (fonte: Hexion Inc.)*

#### RIVESTIMENTI PER LEGNO

*I requisiti dei leganti per rivestimenti per legno sono anch'essi in costante crescita. Quindi, sono richiesti brillantezza, resistenza all'acqua, trattamento ottimale e resistenza al blocking così come alta resistenza agli UV e agli agenti atmosferici. Ancora una volta, le VeoVa™ vinilestere/acriliche sono leganti eccellenti grazie alla loro più che buona resistenza all'acqua. Ciò significa che per questi leganti la buona resistenza agli agenti atmosferici e la resistenza agli UV sono ottenibili senza alcuna difficoltà. La resistenza al blocking ottimale è ottenuta mediante polimerizzazione core/shell [2]. Molti leganti disponibili sul mercato sono polimeri autoreticolanti. Questa funzionalità può essere utilizzata nelle vinilestere/acriliche ed essa consente di incrementare ulteriormente la resistenza chimica e al blocking senza modificare altre proprietà. Inoltre, per quanto riguarda i rivestimenti e le vernici brillanti per legno esistono varie opzioni per l'ottimizzazione delle vinilestere/acriliche. Sono disponibili molte varietà di monomeri funzionali, che, quando vengono copolimerizzati nelle vinilestere/acriliche promuovono miglioramenti. Fig. 7 descrive come ottenere un aumento significativo della brillantezza di una vernice per legno mediante copolimerizzazione con un fenilmetacrilato etossilato.*

#### VEOVA™ VINILESTERE/ACRILICHE COME ADDITIVI

*Le pitture decorative sono formulate spesso con leganti a buon prezzo e la resistenza di queste pitture risulta essere spesso molto ridotta. Con aggiunte di quantità limitate di VeoVa™ vinilestere/acriliche, la prestazione di questi sistemi può essere ottimizzata. La formulazione avanzata può essere più economica rispetto alla formulazione a base di un unico legante di alta qualità. Funzionalità quali l'idrorepellenza e lo scorrimento della pittura migliorano aggiungendo il prodotto. Una pittura per interni deve presentare buone proprietà estetiche e assenza di difetti. Per principio, le pitture per interni sono applicate due volte in modo da ottenere una copertura uniforme. Se una pittura è stata resa idrofoba con le vinilestere/acriliche, l'acqua del secondo strato penetra più lentamente nel primo strato idrorepellente. Con ciò l'essiccazione del secondo strato è ritardata. L'effetto del ritardo nel processo di essiccazione può essere impostato*

con l'uso di solventi che evaporano lentamente. Spesso i verniciatori professionali aggiungono piccole quantità di solvente nel punto di interesse nel caso in cui siano richieste migliori proprietà di applicazione e di trattamento come lo scorrimento, l'essiccazione e i margini di intervento. Il metodo basato sull'utilizzo degli additivi vinilestere/acrilici, tuttavia, è molto più vantaggioso, dal momento che non sono presenti VOC aggiuntivi e il rischio di agglomerazione del legante per addizione è limitato.

### CONCLUSIONI

Come si evince dai dati esposti sopra, il vinilestere VeoVa™ 10 è un monomero interessante per varie applicazioni. La buona resistenza all'acqua, l'idrorepellenza e la resistenza agli alcali sono solo alcuni dei vantaggi che è possibile ottenere. Grazie alle corrette morfologie delle particelle, rapporti adeguati fra monomero e monomeri funzionali, varie proprietà possono essere ulteriormente ottimizzate. In questo modo si ottengono leganti che offrono prestazioni eccellenti in una vasta serie di applicazioni. Il monomero può essere più costoso dei più comuni monomeri acrilati o metacrilati ma i leganti vinilestere/acrilici consentono di ridurre la quantità di additivi costosi che devono essere utilizzati tipicamente per ottimizzare varie proprietà. Ciò significa che le pitture a base di vinilestere/acrilici possono essere alternative valide ai rivestimenti a base di stirene/acriliche. Le resine a base VeoVa™ vinilestere/acriliche sono distribuite da Neuvendis SpA in Italia, Spagna e Portogallo.

#### ABOUT THE AUTHOR

**Dr. Christof Arz** was born on 17<sup>th</sup> of January 1960 in Hanau/Germany. Study of chemistry from 1979 – 1983 at the ETH in Zürich. 1988 Ph.D. in organometallic chemistry at Prof. Pregosin, ETH Zurich. Since 1988 working for Vanora AG in Sempach-Station, Switzerland, responsible for R&D emulsion polymerization. Fields of our interest are paints, coatings, primers and adhesives.

**Dr. Christof Arz** è nato il 17 Gennaio, 1960 a Hanau/Germania. Ha studiato Chimica dal 1979 al 1983 presso l'ETH di Zurigo. Nel 1988 ha ottenuto un Ph.D. in Chimica Organometallica al Politecnico Federale di Zurigo "Prof. Pregosin". Dal 1988 lavora per Vanora AG, a Sempach-Station, Svizzera, dove è responsabile della Ricerca e Sviluppo della polimerizzazione di emulsioni. Campi di interesse sono pitture, coatings, primer e adesivi.

### CONCLUSIONS

As the above results show, VeoVa™ 10 vinyl ester is an interesting monomer for various applications. Good water resistance, water repellency and alkali resistance are just a few of the benefits that can be achieved. Through the use of appropriate particle morphologies, monomer ratios and functional monomers it is also possible to further optimize various properties. This leads to high performance binders, which can deliver a very impressive performance in a wide range of applications. The monomer may be more expensive than the most common acrylate or methacrylate monomers but Vinyl Ester/Acrylic binders allow for reducing the level of expensive additives, which typically have to be used for optimization of various properties. This means that VeoVa™ Vinyl Ester/Acrylic based paints can be very cost efficient alternatives to Styrene/Acrylic based coatings. VeoVa™ Vinyl Ester/Acrylic resins are distributed by Neuvendis SpA in Italy, Spain and Portugal.

### LITERATUR

[1] TDS VeoVa™ 10; Hexion Inc.

[2] Core/Shell VeoVa™ Vinylester Latices; Hexion Inc.