


## *Control of resistance properties of waterborne coatings through polymer design*

## Il controllo delle proprietà di resistenza dei rivestimenti a base acquosa attraverso lo sviluppo dei polimeri


Dirk Mestach, ALLNEX

 Coatings that provide outstanding chemical resistance properties have been up to now formulated mainly using two pack technology, usually, based on polyisocyanate cross-linking.

Quite often these coatings are still solvent-borne. The high crosslink density in these systems will result in hard coatings that will have excellent resistance against aggressive chemicals that have staining properties.

With VOC limits decreasing, there is a demand for waterborne coatings that have the same chemical resistance as solventborne polyurethanes. Waterborne two pack polyurethanes have been proven to be a good alternative <sup>1</sup>, but they also have some drawbacks such as the fact that after mixing of the waterborne polyol with the water dispersible polyisocyanate, the paint can only be used for a limited period of time. On fast, continuous application lines, this is not a preferred option. Waterborne UV-curing coating systems do not have the disadvantage of having a “pot-life” and can have very good chemical resistance properties <sup>2</sup>. However use of these systems requires an investment to modify the coating line with UV lamps and a way to provide an inert atmosphere.

A preferred solution would therefore be to have a

 *I rivestimenti che offrono una eccellente resistenza chimica sono stati finora formulati adottando la tecnologia dei prodotti bicomponenti, che generalmente si basano sul meccanismo di reticolazione dei poliisocianati. Piuttosto di frequente questi rivestimenti sono a base solvente. L'elevata densità di reticolazione di questi sistemi fornisce rivestimenti duri dotati di un'eccellente resistenza a prodotti chimici e aggressivi con proprietà mordenzanti.*

*Con la progressiva riduzione delle soglie delle emissioni VOC consentite, si richiedono sempre più rivestimenti a base acquosa che abbiano la stessa resistenza agli agenti chimici dei poliuretani a base solvente. I poliuretani a base acquosa bicomponenti si sono dimostrati una valida alternativa <sup>1</sup>, ma presentano anche degli svantaggi, ad esempio il fatto che dopo la miscelazione dei polioli a base acquosa con i poliisocianati disperdibili in acqua, la pittura può soltanto essere utilizzata per un lasso di tempo limitato.*

*Su linee di applicazione continue e veloci, questa non è l'opzione preferibile. I sistemi di rivestimento a base acquosa reticolati a UV non presentano lo svantaggio di una pot-life e possono essere dotati di buone proprietà di resistenza chimica <sup>2</sup>. Tuttavia, l'utilizzo di questi sistemi richiede un investimento per modificare la linea di verniciatura con le lampade a UV*



one-component waterborne coating system that can meet the chemical resistance requirement for the furniture industry both in clear and pigmented coatings. The binder used in this one-component system should be a polymer dispersion that yields a hard, block and scratch resistant film, but at the same time has a minimal film formation temperature (MFT) that allows VOC-levels that are in line with the environmental legislation and with industrial requirements. In the past polyurethane dispersions and polyurethane-acrylic<sup>3</sup> hybrid dispersions have been proposed for this purpose, however, price for these binders is relatively high, so the preferred solution would be to use an acrylic dispersion.

The way to combine hardness with a low MFT value in acrylic dispersions is to modify the polymer particle morphology and to introduce a self-crosslinking mechanism<sup>4</sup>. Particles can have core-shell or gradient morphology. Polymer dispersions that have core-shell morphology are made by sequential emulsion polymerization, resulting in particles comprising two distinct polymer phases and exhibit two glass transitions ( $T_g$ ). The polymer phase with the lowest  $T_g$  facilitates film-formation, whereas the high  $T_g$  phase provides the hardness. Polymer dispersions having gradient morphology are prepared via the so-called “power feed” process.

They exhibit broad transitions in dynamic mechanical analysis and stress relaxation properties implying a broad range of sequence distributions within the polymers and possibly polymer domains that form during the changing feed compositions. These polymer dispersions have been used already quite some time in exterior woodcoatings as they combine good (low temperature) flexibility with good blocking resistance. The hydrophilicity of the polymer can be further reduced by using a copolymerisable surfactant rather than a conventional surfactant.

Synthesizing a gradient morphology binder by means of emulsion polymerization involves the continuous addition of a first monomer mixture (“Far Tank”) into a stirred



e un sistema per fornire un'atmosfera inerte. Una delle soluzioni migliori sarebbe quindi un sistema a base acquosa monocomponente che possa soddisfare i requisiti di resistenza chimica dei rivestimenti trasparenti e pigmentati per l'industria dell'arredamento. Il legante utilizzato in questo sistema monocomponente deve essere una dispersione polimerica che fornisca un film duro, resistente al blocco e alla scalfittura, ma anche con una temperatura filmogena minima (MFT) che consenta di ottenere livelli VOC in linea con la legislazione sul tema della tutela dell'ambiente e con i requisiti industriali. Nel passato, a tale scopo, sono state proposte le dispersioni poliuretaniche e le ibride poliuretano-acriliche<sup>3</sup>, ma il prezzo di questi leganti è relativamente alto, quindi la soluzione ideale corrisponderebbe all'impiego di una dispersione acrilica.


La tecnica per associare la durezza al valore basso di MFT nelle dispersioni acriliche consiste nel modificare la morfologia della particella del polimero e nell'introdurre un meccanismo di reticolazione<sup>4</sup>. Le particelle possono avere una morfologia core-shell oppure a gradiente morfologico. Le dispersioni polimeriche con morfologia core-shell si formano per polimerizzazione sequenziale dell'emulsione con la risultante di particelle che includono due fasi polimeriche distinte e due transizioni vetrose ( $T_g$ ).

La fase polimerica con  $T_g$  minima facilita la formazione del film, mentre la fase alta della  $T_g$  dà durezza. Le dispersioni polimeriche con morfologia a gradiente si realizzano mediante il processo cosiddetto “power feed”. Presentano ampie transizioni delle proprietà meccanico-dinamiche e di rilassamento dalla sollecitazione implicando un'ampia serie di distribuzioni in sequenza all'interno dei polimeri e anche gruppi polimerici che si formano durante la composizione variabile del processo di formazione. Queste dispersioni polimeriche sono già state usate per rivestimenti del legno in ambiente esterno in quanto essi associano in sé flessibilità (bassa temperatura) e resistenza al blocking soddisfacenti. L'idrofilia del polimero può essere ulteriormente ridotta utilizzando un tensioattivo copolimerizzabile al posto

Tab. 1 - New gradient morphology binder

Binder <i>Legante</i>	Near Tank	Far Tank	Av. $T_g$ (°C)	Solids (%) <i>Solidi (%)</i>	pH	Viscosity (cPa.s) <i>Viscosità (cPa.s)</i>	Particle Size (nm) <i>Granulometria (nm)</i>	MFT (°C)
Setaqa SXL	Hard / <i>Duro</i>	Soft / <i>Molle</i>	40	44	8	21	8	9

Tab. 1 - Nuovo legante con gradiente morfologico


 tank containing another monomer mixture (“Near Tank”). The continuously changing mixture is then fed into a reaction vessel producing polymer particles whose instantaneous copolymer composition varies as the polymerization proceeds. Using this technique, a self-cross linking acrylic dispersion was developed using a monomer combination of 2-ethylhexyl acrylate / methyl methacrylate / styrene / methacrylic acid. Crosslinking is via the reaction of carbonyl groups bound to the polymer with a polyamine crosslinker. The properties of the new binder are given in table 1. In order to assess if the particle morphology and the presence of the self-crosslinking mechanism had any effect on coffee and ethanol/water resistance, variations on Setalux® SXL were made:

- Homogeneous particle: near and far tank mixed together and polymerized as such
- Self-crosslinking core-shell version of Setaqua® SXL: sequential polymerization of the near tank, followed by the far tank.
- Thermoplastic core shell version of Setaqua® SXL (as above but omitting the crosslinker).

All of these variations had identical average  $T_g$ . The hardness development as a function of time of white gloss topcoats is given in Figure 1.

The topcoats were evaluated for coffee and ethanol/water resistance. For ethanol/water resistance, no real difference could be seen by visual assessment. All scored a 4. For coffee stain resistance also no visual differentiation was possible, therefore a colour spectrophotometer was used to measure the yellowness of the coffee spot (Fig.2).

In order to obtain a lower gloss finish, additives based on silica's, waxes, organic

 *del tensioattivo convenzionale. La sintesi di un legante a gradiente morfologico mediante polimerizzazione dell'emulsione implica l'aggiunta continua di una prima miscela di monomeri (“Far Tank”)*

*in una vasca sottoposta ad agitazione contenente un'altra miscela di monomeri (“Near Tank”). La miscela in continua trasformazione viene poi versata in una vasca di reazione in cui vengono prodotte particelle polimeriche la cui composizione copolimerica istantanea varia con il procedere del processo. Grazie a questa tecnica, è stata sviluppata una dispersione acrilica autoreticolante con una combinazione monomerica di 2-etilestil acrilate/metil meta-crilate/stirene/acido metacrilico.*

*La reticolazione avviene mediante la reazione dei gruppi carbonile legati al polimero con un reticolante poliamminico. Le proprietà del nuovo legante sono rappresentate in Tabella 1.*

*Per verificare se la morfologia della particella e la presenza del meccanismo di autoreticolazione producessero degli effetti sulla resistenza al caffè e all'etanolo/acqua, sono state realizzate variazioni su Setalux® SXL:*

- *Particelle omogenee: near e far tank miscelati insieme e polimerizzati.*

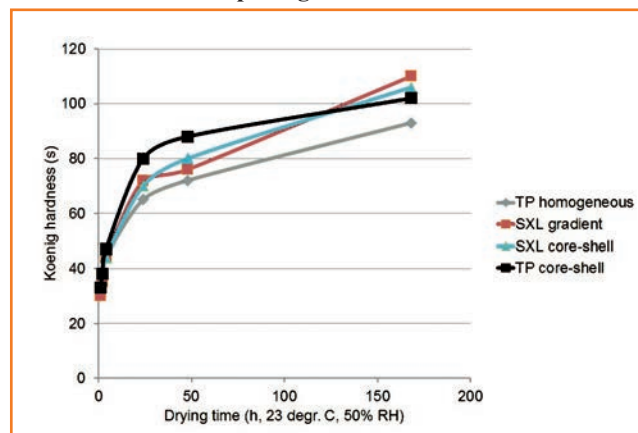
*• Versione autoreticolante core-shell di Setaqua® SXL: polimerizzazione in sequenza di near tank, seguita da far tank.*

- *Versione termoplastica core-shell di Setaqua® SXL (come sopra ma senza il reticolante).*

*Tutte queste variazioni avevano una  $T_g$  media identica. Lo sviluppo della durezza in funzione del tempo delle finiture brillanti bianche è rappresentata in Figura 1.*

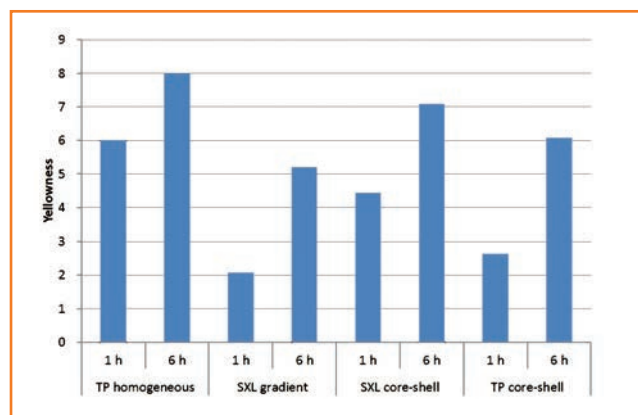
*Le finiture sono state valutate in relazione alla resistenza al caffè all'etanolo/acqua. Per quanto riguarda la resistenza all'etanolo/acqua, non è stata riscontrata alcuna differenza reale a occhio nudo. Tutte hanno riportato un punteggio di 4.*

**Fig. 1 - König hardness as a function of drying time for different morphologies**



**Fig. 1 - Durezza König in funzione dei tempi di essiccazione per diverse morfologie**

**Fig. 2 - Coffee-stain resistance as a function of morphology (yellowness)**



**Fig. 2 - Resistenza alle macchie di caffè in funzione della morfologia (ingiallimento)**



polymers and even fillers are added to the paint, to form a micro-rough surface after the drying process. Matting by porous silica particles depends on shrinkage of the coating layer due to water release during drying and film formation. This leads to the surface of the paint film deforming around



Riguardo alla resistenza alle macchie di caffè non è stata possibile anche in questo caso formulare una differenziazione a occhio nudo, quindi è stato utilizzato uno spettrofotometro a colori per misurare l'ingiallimento delle macchie di caffè (Fig. 2). Per ottenere una finitura a brillantezza ridotta, nella pittura

Tab. 2 - Base paint for matt white topcoat

Ingredient Componente	Weight Peso
<b>Mill base / Impasto di macinazione</b>	
Block copolymer stabilized dispersing resin / Resina disperdente stabilizzata con copolimero a blocco	240
Demineralized water / Acqua demineralizzata	8
Butyl glycol / Butil glicole	0
Defoamer / Antischiuma	8
Titanium dioxide (aluminium, silicon and zirconium treated) / Biossido di titanio (alluminio, silicio e zirconio trattati)	63
<b>Let down / Riduzione dell'impasto</b>	
Setaqua SXL / Setaqua SXL	20
Demineralized water / Acqua demineralizzata	23
Butyl glycol / Butil glicole	3
Polyether modified polydimethylsiloxane / Polidimetilsilossano a modificazione polietere	0
Defoamer / Antischiuma	0
Mill base / Impasto di macinazione	9
Polyurethane thickener / Addensante poliuretano	0

Tab. 2 - Pittura di base per finiture bianche opache

the particles resulting in a micro rough surface of desired dimensions. This process is dependent on the presence of a sufficient number of particles of a suitable size provided by highly porous micronized silica matting agents.

In contrast to silica's, waxes modify the surface properties of a paint film by floating to the top of the surface. Waxes are quite often based on polyethylene (PE), polytetrafluoroethylene (PTFE) or PE waxes treated with PTFE.

Polymeric matting agents can consist of a wide range of micronized organic polymers. The matting agents listed in table 3 where evaluated in satin gloss white topcoats based on the formulation below (Tab.2).

Matting agents were added to the base paint in order to obtain a gloss level of  $\pm 3$  GU at  $60^\circ$ .

In Figure 3 the influence of the matting agents on the coffee and ethanol/water resistance is given.

As it can be seen from the Figure, good resistance properties

si aggiungono gli additivi a base di silici, cere, polimeri organici e anche riempitivi in modo da formare una superficie microrugosa dopo il processo di essiccazione. L'opacizzazione mediante particelle di silice porose dipende dalla riduzione dello strato di rivestimento dovuta al rilascio dell'acqua durante la fase di essiccazione e di formazione del film. Tutto questo determina una superficie di un film di pittura caratterizzata dalla deformazione attorno alle particelle e da cui deriva una superficie microrugosa dalle dimensioni desiderate.

Questo processo dipende dalla presenza di un numero sufficiente di particelle di dimensione adeguata, fornite dagli agenti opacizzanti di silice micronizzata molto porosi. Diversamente dalle silici, le cere modificano le proprietà superficiali di un film di pittura elevandosi fino a raggiungere la parte superiore della superficie. Le cere sono costituite spesso da polietilene (PE), politetrafluoroetilene (PTFE) o



can be obtained with different types of matting agents. Nevertheless it is very difficult to come up with a general recommendation as for example with silica, results for coffee-stain resistance can be obtained ranging from poor to very good.



da cere PE trattate con PTFE. Gli agenti opacizzanti polimerici possono consistere di una vasta serie di polimeri organici micronizzati. Gli opacizzanti elencati in Tabella 3 sono stati valutati nelle finiture bianche brillanti satinata realizzate in base alla

Tab. 3 - Different commercial matting agents tested

Class Classe	Code Codice	Description Descrizione
Silica Silice	S1	Polymer treated thermal silica / <i>Silice termica trattata con polimero</i>
	S2	Untreated thermal silica / <i>Silice termica non trattata</i>
	S3	Not indicated / <i>Non indicata</i>
	S4	Micronized synthetic amorphous silica / <i>Silice amorfa sintetica micronizzata</i>
	S5	Not indicated / <i>Non indicata</i>
	S6	Not indicated / <i>Non indicata</i>
PE wax Cera PE	PE1	Wax dispersion based on modified PE / <i>Dispersione di cera a base di PE modificato</i>
	PE2	Micronized, modified polyethylene wax / <i>Cera a modificazione polietilenica, micronizzata</i>
	PE3	Blend of paraffin and synthetic wax / <i>Miscela di paraffina e di cera sintetica</i>
	PE4	Water based dispersion of synthetic wax / <i>Dispersione a base acquosa di cera sintetica</i>
	PE5	Micronized wax / <i>Cera micronizzata</i>
PTFE	PTFE	Micronized PTFE / <i>PTFE micronizzata</i>
PTFE modified PE wax Cera PE a modificazione PTFE	PTFE/PE1	Aqueous dispersion of PTFE-modified polyethylene wax / <i>Dispersione acquosa di cera polietilenica modificata con PTFE</i>
	PTFE/PE2	High molecular weight synthetic waxes with PTFE / <i>Cere sintetiche ad alto peso molecolare con PTFE</i>
	PTFE/PE3	Micronized polyethylene wax and PTFE / <i>Cera polietilenica e PTFE micronizzata</i>
Organic polymer Polimero organico	P1	Micronized organic polymer / <i>Polimero organico micronizzato</i>
	P2	Biodegradable, micronized polymer / <i>Polimero micronizzato, biodegradabile</i>
	P3	Micronized organic polymer / <i>Polimero organico micronizzato</i>

Tab. 3 - Vari opacizzanti testati e commercializzati

In matt topcoats the ethanol-water resistance becomes more of an issue as where in gloss coatings the damage was most of the time difficult to see (rating 4-5).


In satin gloss coating the damage becomes more easily visible as a local increase in gloss in the area where the coating has been exposed to ethanol vapour, rather than the liquid ethanol/water mixture, making the spot more easy to see.


formulazione riportata in (Tab. 2).

Gli agenti opacizzanti sono stati aggiunti nella pittura per ottenere un grado di brillantezza pari a  $\pm 35$  GU a 60°C.

In Figura 3 è rappresentato l'influsso esercitato dagli agenti opacizzanti sulla resistenza al caffè e all'etanolo/acqua.

Come si osserva in Figura 3, è possibile ottenere proprietà di resistenza soddisfacenti con tipologie differenti di agenti opacizzanti. Nonostante ciò, è molto difficile arrivare a

 However, several matting agents seem to be available to formulate a matt white topcoat that meets the chemical resistance requirements combined with good hardness development and final hardness.

 considerare una raccomandazione generale, in quanto come nel caso della silice, i risultati della resistenza alle macchie di caffè, variano da scarso a molto

buono. Nelle finiture opache, la resistenza all'etanolo-acqua diventa sempre più problematica come nei rivestimenti brillanti in cui il danneggiamento nella maggior parte dei casi è difficile da osservare (classificazione 4-5). Nel rivestimento brillante satinato, il deterioramento diventa sempre più facilmente visibile con un incremento in situ della brillantezza nell'area in cui il rivestimento sia stato esposto ai vapori di etanolo invece che alla miscela etanolo/acqua, rendendo la macchia più facilmente visibile. Tuttavia, diversi agenti opacizzanti sembrano essere disponibili

Fig. 3 - Effect of matting agents on coffee and ethanol/water resistance

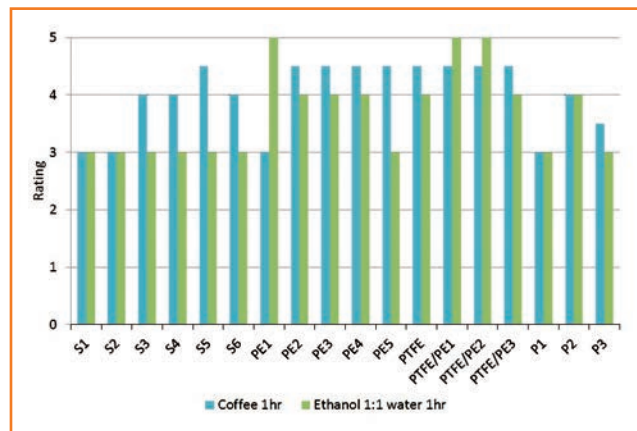


Fig. 3 - Effetto prodotto dagli agenti opacizzanti sulla resistenza al caffè e all'etanolo/acqua

per la formulazione di una finitura bianca opaca che soddisfi i requisiti di resistenza chimica associati ad uno sviluppo della durezza e della durezza finale.

### REFERENCES

- 1 - A. Sanderse, J. Goossen, J. Akkerman, Proceedings of the FATIPEC Congress (2010), 30th (Vol. 2), 605-619.
- 2 - D. Mestach, D.R.Twene, RadTech Europe 05 Conference Proceedings, Barcelona, Spain, Oct. 18-20 2010 (2010), 2, 29-226
- 3 - G. Satguru, M. Roelands, M. Schoondermark, M. Blom, Proceedings of the FATIPEC Congress (2010), 27 h (Vol. 3), 7-9
- 4 - D.R.Twene, D. Mestach, T. Klijn, A. van de Zande, Anneke, Polymers Paint Colour Journal (2003), 193 (44), 20-22.



Via Boschetti 57/59 - 24050 Grassobbio (BG)  
Tel. +39 035 526961 - Fax +39 035 526963  
www.kempatex.it - info@kempatex.it

PRODUZIONE DI ADDITIVI  
PER COATING



CHEMICAL  
SPECIALTIES