

Highly branched vinyl ester - Based binders for elastomeric roof coatings

David Vanaken - HEXION™ Research Belgium SA

INTRODUCTION

Elastomeric roof coatings have been used for many years to extend the useful life of many types of roofing substrates. The roof coatings market has seen significant growth, driven by the “cool roof” movement. By using a white roof coating, the underlying building and surroundings can be protected from excessive heat buildup. A proper white reflective elastomeric coating offers reduction in temperature and hence a reduction in cooling costs. The strength of elastomeric coatings lies in their elasticity. Because these coatings are normally used at temperatures above their glass transition temperatures (T_g) they usually exist in a rubbery state. In this state, elastomeric coatings can be deformed by stress, but they will return to their original state once the stress is removed¹. Elastomeric roof coatings need to have very good water barrier properties. High water resistance is required so that the elastomeric coating can withstand ponding water, which can occur on low slope roofs. Good adhesion to the substrate and good weatherability are some of the other factors that contribute to a long service life of the roof coating. The majority of elastomeric roof coatings are based on acrylic latices, with silicones, urethanes, and epoxies accounting for the remainder. Acrylic and styrene/acrylic latex coatings typically last for 5–10 years¹. The properties of latex polymers such as barrier properties, adhesion, flexibility, hydrophobicity, and other can be varied by manipulating the latex monomer composition. Traditionally acrylates and styrene have been used as main monomers in the emulsion polymerization process to make latex binders for elastomeric coatings. This paper describes the use of the very hydrophobic highly branched VeoVa™ vinyl esters for high performance binders for elastomeric coatings.

MINIMUM REQUIREMENTS FOR ELASTOMERIC ROOF COATINGS

Some of the most important tests for elastomeric roof coatings are tensile strength, elongation and water absorption. Other

Leganti a base di estere vinilico altamente ramificato per rivestimenti elastomerici per tetti

INTRODUZIONE

I rivestimenti elastomerici per tetti sono utilizzati da molti anni per allungare la vita utile di molte tipologie di substrati di copertura. Il mercato dei rivestimenti per tetti si è sviluppato in modo significativo grazie alla “dinamicità” dei “cool roof”. Con l’ausilio del rivestimento bianco per tetti, la struttura edile sottostante e la parte circostante possono essere protette dall’accumulo di eccessivo calore. Un rivestimento bianco adeguatamente riflettente può garantire la riduzione della temperatura e, di conseguenza, anche dei costi di “raffreddamento”.

La tenacità dei rivestimenti elastomerici risiede nella loro elasticità. Poiché questi sono normalmente utilizzati a temperature superiori alla loro temperatura di transizione vetrosa (T_g), essi si trovano generalmente allo stato gommoso. In questo stato, essi possono subire deformazioni a causa delle sollecitazioni, ma ripristinano il loro stato originario una volta rimossa la sollecitazione stessa¹. I rivestimenti elastomerici per tetti devono possedere buone proprietà di barriera all’acqua. È necessaria un’elevata resistenza all’acqua in modo che il rivestimento elastomerico possa resistere all’acqua stagnante, che può verificarsi su tetti a bassa pendenza. Una buona adesione al supporto e una buona resistenza agli agenti atmosferici sono alcuni degli altri fattori che contribuiscono a una lunga durata del rivestimento del tetto.

La maggior parte dei rivestimenti elastomerici per tetti sono a base di lattice acrilico, siliconi, uretani o epossidiche. I rivestimenti a base di lattice acrilico e stirolo/acrilico, durano tipicamente 5-10 anni¹. Le proprietà dei lattici polimerici¹, quali di barriera, di adesione, flessibilità, idrofobia e altre, possono essere trasformate manipolando la composizione del monomero del lattice.

Tradizionalmente gli acrilati e lo stirolo sono stati utilizzati come monomeri principali nel processo di polimerizzazione in emulsione per produrre leganti per rivestimenti elastomerici. Questo articolo descrive l’uso dei VeoVa™ vinilestere

tests often performed are peel adhesion, low temperature flexibility, accelerated weathering, water vapor permeability and recovery after elongation. Norms and standards as well as test methods differ per region. Often, different test methods are used, and also minimum requirements do vary between countries. ASTM D6083, "Standard Specification for Liquid Applied Acrylic Coating Used in Roofing", is one of the most well-known standards².

MONOMERS FOR ELASTOMERIC BINDERS

Latex polymers for elastomeric roof coatings are prepared by emulsion polymerization. In this process, different monomers are polymerized in water through free-radical polymerization. A polymer needs to have a low T_g to be flexible at low temperatures. Therefore, latex polymers for elastomeric roof coatings typically consist of a combination of low T_g and high T_g monomers to obtain the desired balance between elongation and tensile strength.

Besides flexibility, water resistance is one of the most important properties of a roof coating. The water resistance of a coating is mainly governed by the composition of

altamente ramificati e molto idrofobici per leganti ad alte prestazioni per rivestimenti elastomerici.

I REQUISITI MINIMI DEI RIVESTIMENTI ELASTOMERICI PER TETTI

Alcuni dei principali test per rivestimenti elastomerici per tetti sono quelli della resistenza alla trazione, dell'allungamento e dell'assorbimento dell'acqua. Altri test frequentemente eseguiti sono quelli dell'adesione allo strappo, della flessibilità a basse temperature, dell'invecchiamento atmosferico accelerato, della permeabilità al vapore acqueo e del recupero dopo l'allungamento. Le norme e gli standard così come i metodi di test differiscono da regione a regione. Spesso i metodi di test e anche i requisiti minimi variano tra paesi. Una delle normative più conosciute è l'ASTM D6083 "Specificazione dello Standard per Rivestimenti Acrilici Applicati allo Stato Liquido Usati per la Copertura di Tetti"².

I MONOMERI PER LEGANTI ELASTOMERICI

I lattici polimerici per rivestimenti elastomerici per tetti sono preparati mediante polimerizzazione in emulsione. In questo

the polymeric binder and therefore by the monomer used. If one takes water solubility of the monomers as an indication of hydrophobicity, it becomes clear that the vinyl ester of neodecanoic acid (Veova monomer) has a much higher hydrophobicity than other monomers commonly used in emulsion polymerization (Tab. 1)³. In addition, the homopolymer T_g of the Veova vinyl ester of

(-3°C) is rather low, between those of hard monomers such as styrene and methyl methacrylate (MMA) and those of softer monomers such as butyl acrylate (BA) and 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA).

The very high hydrophobicity of the Veova monomer combined with a T_g suitable for the preparation of low- T_g polymers makes it a very interesting candidate to develop novel, high-performance binders for elastomeric coatings.

HIGHLY BRANCHED VEOVA VINYL ESTERS

Veova vinyl ester is an ideal vinyl monomer for the production of latices for high quality water-based elastomeric coatings. It finds its principal use as a hydrophobic co-monomer in vinyl and acrylic polymerization. This vinyl ester molecule has a unique highly branched tertiary substituted α -carbon structure. Therefore, this alkyl neodecanoate group is resistant to degradation in alkaline conditions as there is no hydrogen on the α -carbon and in addition the bulky alkyl structure protects the ester function of the molecule. The branched tertiary structure with bulky and hydrophobic hydrocarbon groups provides the Veova vinyl ester (Fig. 1) with a highly hydrophobic nature and a low surface tension. Furthermore, Veova vinyl ester exhibits strong resistance to hydrolysis and does not degrade under the influence of UV light. Veova monomer polymerizes

Monomer <i>Monomero</i>	Water solubility at 20°C (g/100g) <i>Solubilità in acqua a 20°C (g/100g)</i>	Homopolymer T_g (°C) <i>T_g Omopolimero (°C)</i>
Veova monomer <i>Monomero Veova</i>	<0.001	-3
2-ethylhexyl acrylate <i>2-etilesile acrilato</i>	0.01	-65
Styrene <i>Stirene</i>	0.03	+90
Butyl acrylate <i>Butil acrilato</i>	0.16	-40
Methyl methacrylate <i>Metil metacrilato</i>	1.5	+100
Vinyl acetate <i>Vinil acetato</i>	2.5	+32

Tab. 1 - Water solubility and T_g of some commonly used monomers
Solubilità in acqua e T_g di alcuni monomeri comunemente utilizzati

processo, vengono polimerizzati diversi monomeri in acqua mediante polimerizzazione radicalica. Un polimero deve avere una T_g bassa per essere flessibile a temperature basse. Di conseguenza, i lattici polimerici per rivestimenti elastomerici per tetti consistono tipicamente in una combinazione di monomeri a bassa e alta T_g per ottenere il bilanciamento desiderato fra resistenza all'allungamento e alla trazione.

Oltre alla flessibilità, la

resistenza all'acqua rappresenta una delle più importanti proprietà di un rivestimento per tetti. Essa è determinata principalmente dalla composizione del legante polimerico e quindi dal monomero utilizzato. Se si considera la solubilità in acqua dei monomeri come indicazione dell'idrofobia, risulta evidente che l'estere vinilico dell'acido neodecanoico (monomero Veova) presenta una idrofobia molto più marcata degli altri monomeri comunemente usati nella polimerizzazione dell'emulsione (Tab. 1)³. Oltre a questo, la T_g dell'omopolimero dell'estere vinilico Veova (-3°C) è piuttosto bassa, fra quelle dei monomeri duri come lo stirolo e il metacrilato di metile (MMA) e quelle dei monomeri più molli come l'acrilato di butile (BA) e l'acrilato di 2-etilesile (2-EHA).

L'elevata idrofobia del monomero Veova, associata alla T_g adatta alla preparazione di polimeri a bassa T_g , rende questo materiale un candidato molto interessante per lo sviluppo di nuovi leganti di alta prestazione per rivestimenti elastomerici.

ESTERI VINILICI VEOVA ALTAMENTE RAMIFICATI

L'estere vinilico Veova è un monomero vinilico ideale per la produzione di lattici destinati a rivestimenti elastomerici di alta qualità. Trova utilizzo principalmente come co-monomero idrofobo nella polimerizzazione vinilica e acrilica. La molecola ha una struttura unica altamente ramificata con sostituzione terziaria del α -carbonio.

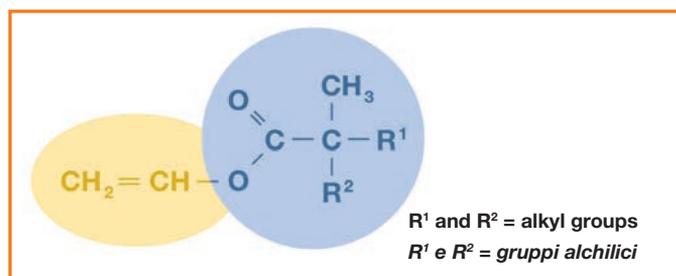


Fig. 1 Chemical structure of Veova monomer
Struttura chimica del monomero Veova

with various other monomers through its vinyl ester functional group. In this way the specific properties of the monomer can be imparted to its copolymers. The monomer enhances the performance of vinyl acetate-based latices, significantly upgrading key properties such as water and alkali resistance. The manufacture of these vinyl acetate/ VeoVa vinyl ester latices is characterized by ease of production with low reactor fouling and high batch reproducibility. VeoVa vinyl ester based polymers exhibit the required polymer hardness and flexibility balance for the formulation of a range of high-performing elastomeric coatings.

PROTECTIVE EFFECT OF VEOVA MONOMER

VeoVa monomer and vinyl acetate exhibit very similar reactivities in free-radical emulsion polymerization, which yields polymers with monomer units randomly distributed along the chains. This is important because it allows the key performance characteristics of VeoVa monomer to be fully utilized. The unique, highly branched, carbon-rich structure of VeoVa monomer sterically protects its ester group from hydrolysis. More importantly, it also protects neighboring acetate groups (Fig. 2), thus improving the hydrolytic stability of the polymer. This protection is called the “umbrella effect”, and enables such polymers to be successfully used as paint binders even on very alkaline substrates. The umbrella effect of the highly branched carboxylate groups is supported by experimental data⁴.

VEOVA/VA/ACRYLATE EMULSIONS

Soft, plasticizing, acrylate monomers such as BA (T_g -40°C) and 2-EHA (T_g -65°C) can be used to improve the flexibility of vinyl acetate-based polymers. Unlike VE10, these acrylates do not protect the adjacent acetate groups from chemical attack and therefore such systems have the major disadvantage of low hydrolytic stability leading to poor outdoor durability. The addition of VeoVa monomer to such polymers to form terpolymers with vinyl acetate and acrylates substantially upgrades the hydrolytic stability, while allowing to retain a low minimum film formation temperature (MFFT) and good flexibility. In addition, outstanding water resistance and

Di conseguenza, questo gruppo alchilico neodecanoato è resistente alla degradazione in condizioni alcaline in quanto non è presente l'idrogeno nell' α -carbonio, inoltre la struttura alchilica voluminosa protegge la funzione estere della molecola. La struttura terziaria ramificata con gruppi idrocarbonici idrofobi e voluminosi conferisce all'estere vinilico VeoVa (Fig. 1) una natura altamente idrofobica e una ridotta tensione superficiale. Oltre a questo, l'estere vinilico VeoVa presenta una elevata resistenza all'idrolisi e non si deteriora quando soggetto all'influsso esercitato dai raggi ultravioletti. Il monomero VeoVa polimerizza con diversi altri monomeri attraverso i suoi gruppi funzionali vinil estere. In questo modo, le proprietà specifiche del monomero possono essere conferite ai propri copolimeri. Il monomero migliora la prestazione dei lattici con acetato di vinile, potenziando in modo significativo proprietà chiave quali la resistenza all'acqua e agli alcali.

La produzione di questi lattici acetato di vinile/VeoVa vinilestere è caratterizzata da un processo agevole con ridotta contaminazione del reattore e alta riproducibilità del lotto. I polimeri con l'estere vinilico VeoVa presentano la durezza del polimero e il bilanciamento della flessibilità richieste per la formulazione di una serie di rivestimenti elastomerici di alta prestazione.

EFFETTO PROTETTIVO DEL MONOMERO VEOVA

Il monomero VeoVa e l'acetato di vinile hanno una reattività molto simile nella polimerizzazione radicalica dell'emulsione. Si producono così, polimeri con unità monomeriche distribuite a random lungo la catena. Ciò è importante perché permette che tutte le caratteristiche prestazionali del monomero VeoVa siano usate. La struttura unica, altamente ramificata, ricca di carbonio del monomero VeoVa protegge stericamente il gruppo estere dall'idrolisi. Ancora più importante, essa protegge anche i gruppi acetati circostanti (fig. 2), migliorando così la stabilità idrolitica del polimero.

Questa protezione è definita “effetto ombrello” e permette a questi polimeri di essere utilizzati con successo come leganti della pittura anche su substrati molto alcalini. L'“effetto ombrello” dei gruppi carbossilati altamente ramificati è supportato da dati sperimentali⁴.

EMULSIONI VEOVA/VA/ACRILATI

I monomeri acrilici, molli, plastificanti come BA (T_g -40°C) e 2-EHA (T_g -65°C) possono essere utilizzati

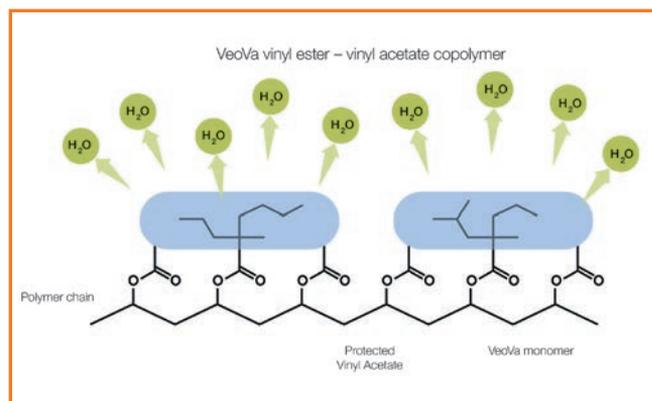


Fig. 2 Protection of the acetate groups by adjacent VeoVa 10 groups
Protezione dei gruppi acetati dai gruppi adiacenti VeoVa 10

outdoor durability, good elongation and tensile strength can be achieved for elastomeric roof coatings. Terpolymers can be prepared with a combination of vinyl acetate, acrylic and VeoVa vinyl ester providing great formulation latitude with options to modify T_g , MFFT, hydrophobicity and hydrolytic stability to meet specific requirements from cold to tropical climates. The incorporation of VeoVa 10 monomer in the polymer backbone offers a novel and innovative route to formulate very cost-efficient high-performance vinyl acetate based elastomeric coatings.

EVALUATION IN ELASTOMERIC ROOF COATINGS

Hexion developed a vinyl-modified acrylic resin based on vinyl acetate, VeoVa 10 vinyl ester (VV), and butyl acrylate. This resin was tested in a formulated elastomeric roof coating against a leading all-acrylic emulsion.

RESULTS

The performance of these systems against the reference is summarized in the graph.

CONCLUSIONS

VeoVa monomer significantly upgrades the overall performance of the binders used in roof coatings. Production of vinyl acetate / VeoVa vinyl ester polymers is easy due to the favorable reactivity characteristics of the VeoVa monomer and vinyl acetate. Combining VeoVa monomer with acrylate monomers offers an additional tool to formulate various very versatile polymers for use in elastomeric coatings. Roof coatings based on VeoVa vinyl ester terpolymers combine very high elongation with high tensile strength. The very hydrophobic VeoVa monomer also imparts very low water absorption, often superior to commonly used acrylic polymers.

Description <i>Descrizione</i>	Solids (% wt.) <i>Solido (% in peso)</i>	Particle Size (μm) <i>Granulometria (μm)</i>	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
Market-leading all-acrylic system <i>Sistema acrilico di riferimento sul mercato</i>	55	360	-32
VA/VV/BA vinyl-modified acrylic system <i>VA/VV/BA sistema acrilico vinilico modificato</i>	54	160	-13

Tab. 1 - Water solubility and T_g of some commonly used monomers
Solubilità in acqua e T_g di alcuni monomeri solitamente utilizzati

numero VeoVa a questi polimeri per formare terpolimeri con acetato di vinile e acrilati potenzia sostanzialmente la stabilità idrolitica, mantenendo però bassa la temperatura minima di filmazione (MFFT) e una buona flessibilità. Inoltre, è possibile ottenere rivestimenti elastomerici per tetti con una eccellente resistenza all'acqua, durabilità in ambienti esterni assieme a un buon allungamento e trazione. I terpolimeri possono essere preparati con combinazione di acetato di vinile, acrilati ed esteri vinilici VeoVa dando una notevole flessibilità alla formulazione.

Ci sono varie possibilità di modificare la T_g , la MFFT, l'idrofobia e la stabilità idrolitica per raggiungere i requisiti di prestazioni sia in clima freddo che caldo. L'incorporazione del monomero VeoVa 10 nella catena del polimero offre una modalità nuova ed innovativa per formulare rivestimenti elastomerici di alta prestazione e basso costo con acetato di vinile.

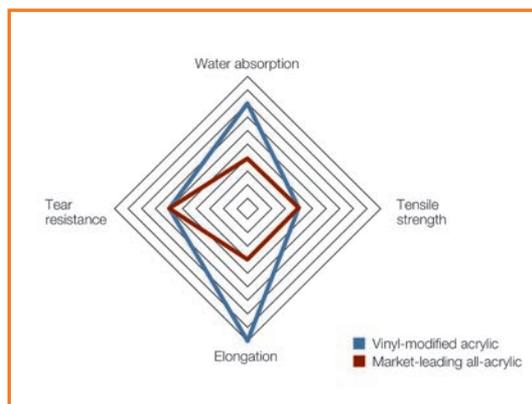
VALUTAZIONE DEI RIVESTIMENTI ELASTOMERICI PER TETTI

Hexion ha sviluppato una resina acetato di vinile, VeoVa 10 estere vinilico

(VV) e acrilato di butile. Questa resina è stata analizzata in un rivestimento elastomerico per tetti contro una emulsione interamente acrilica.

RISULTATI

La comparazione delle prestazioni di questi sistemi contro il campione è rappresentata nel grafico.



Since these terpolymers are based on a relatively low cost vinyl acetate monomer, high quality vinyl ester-based polymers offer the formulator a cost-efficient option to design coatings that match and even outperform the current products for elastomeric roof coatings.

More detailed information on producing VeoVa vinyl ester polymer latices and formulating coatings can be obtained from the authors.

REFERENCES

1. Leo Procopio, "Elastomeric acrylic coatings for use on commercial structures", Proceedings of SSPC 2013, January 2013.
2. ASTM D6083 "Standard specification for liquid applied acrylic coating used in roofing"
3. D. Basett, "Hydrophobic coatings from emulsion polymers", Journal of Coatings Technology, 2001, pp. 43.
4. D. Vanaken, V. Arriaga, "Branched vinyl ester monomers for hydrophobic emulsion polymers", Proceedings of the 40th Annual International Waterborne, High Solids, and Powder

CONCLUSIONI

Il monomero VeoVa migliora in modo significativo la prestazione generale dei leganti utilizzati nei rivestimenti per tetti. La produzione dei polimeri acetato di vinile/VeoVa esteri vinilici è agevole grazie alla reattività molto simile del monomero VeoVa e dell'acetato di vinile. La combinazione del monomero VeoVa con i monomeri acrilati fornisce uno strumento aggiuntivo per formulare vari polimeri molto versatili da impiegare nei rivestimenti elastomerici.

I rivestimenti per tetti a base dei terpolimeri VeoVa esteri vinilici presentano alta resistenza all'allungamento e alla trazione. Il monomero VeoVa, molto idrofobo, presenta inoltre un assorbimento dell'acqua molto ridotto, spesso superiore a quello dei polimeri acrilici molto utilizzati. Il fatto che questi terpolimeri siano a base di acetato di vinile di costo relativamente contenuto, offre al formulatore una alternativa ad efficacia di costi per sviluppare rivestimenti pari, se non superiori, ai prodotti attuali usati per rivestimenti elastomerici per tetti.

Gli autori di questo articolo possono fornire informazioni più dettagliate sul processo produttivo dei lattici polimerici VeoVa estere vinilico e sulla formulazione dei relativi rivestimenti.