

Exploring the versatility of styrene allyl alcohol copolymer

Esplorare la versatilità del copolimero alcol stirene allilico

Claude Nootens – LUERCHEM LLC¹

INTRODUCTION

Styrene allyl alcohol (SAA) copolymer is a hard, low molecular weight resinous polyol containing primary hydroxyl groups and aromatic structures. The SAA copolymer is produced by radical polymerisation of styrene and allyl alcohol monomers (Figure 1).

This polyol copolymer was originally developed by Shell and patented in 1952². Several grades are commercialised depending on the amount of styrene and allyl alcohol used.

The major grade (SAA-100TM) has a styrene/allyl alcohol ratio of 70/30, expressed in mole %.

The added value of using this polyol copolymer is that it can facilitate the preparation of high solids formulations with a faster cure for coating/paint, ink or adhesive applications³.

The resulting formulations can demonstrate specific enhanced performance with respect to adhesion, gloss, hardness-flexibility balance, colour acceptance/development, water/chemical resistance and corrosion resistance of metallic substrates. The SAA copolymer can

INTRODUZIONE

Il copolimero alcol stirene allilico è un poliolo resinoso duro e a basso peso molecolare contenente gruppi idrossilici primari e strutture aromatiche. Il copolimero SAA è prodotto per polimerizzazione radicale dei monomeri alcoli stirene e allilici (fig. 1).

Questo poliolo copolimerico è stato sviluppato in origine da Shell ed è stato brevettato nel 1952². Diverse varianti vengono commercializzate in base alla quantità di stirene e di alcoli allilici utilizzati.

La variante principale (SAA-100TM) presenta un rapporto stirene/alcol allilico pari a 70/30, espresso in mole %.

Il valore aggiunto dell'utilizzo di questo poliolo copolimerico è rappresentato dal fatto che può facilitare la preparazione delle formulazioni alto solido con una reticolazione più veloce

nelle applicazioni di rivestimenti/pitture, inchiostri o adesivi³. Le formulazioni risultanti offrono una prestazione specifica ottimizzata per quanto riguarda l'adesione, la brillantezza, il bilanciamento di durezza-flessibilità, la compatibilità/sviluppo della tinta, la resistenza all'acqua e chimica e la resistenza al processo corrosivo dei substrati metallici.

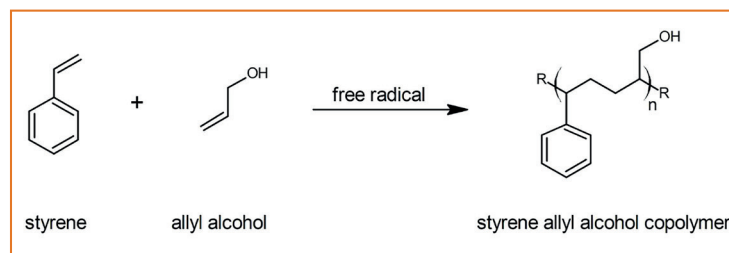


Fig. 1 Synthesis of SAA copolymer
Sintesi del copolimero SAA

be used as such or as an intermediate in the preparation of polyol resin derivatives (SAA terpolymers).

STYRENE ALLYL ALCOHOL COPOLYMER

Firstly, SAA copolymer can be used as a vehicle in ink applications, more specifically as a film former for water resistant inks in ballpoint pens, for printing inks having excellent adhesion to the polystyrene, for overprinting coating, or for conductive dry toners. Secondly, it can also be used as a binder or co-binder in thermosetting coating/paint formulations which use amino-formaldehyde resin or polyisocyanate as a hardener.

In the case of amino-formaldehyde hardener, a cross-linked network will be formed by the condensation of the hydroxyl groups of the SAA copolymer with the methylol groups of the hardener resin.

SAA copolymer can be present as a binder in coating formulations based on melamine-formaldehyde resin hardener. It can also be used as a co-binder with other hydroxyl-based binders such as polyester, epoxy, acrylic or alkyd resins, thanks to its excellent compatibility with these types of resin. Interestingly, low temperature cure can be achieved when SAA copolymer is pre-mixed/pre-condensed with melamine-formaldehyde resin, and therefore heat sensitive substrates such as wood can be coated.

Moreover, SAA copolymer can also be pre-mixed/pre-condensed with etherified phenol-formaldehyde resin and added to a coil coating formulation based on epoxy resin or polyester resin and melamine-formaldehyde resin.

In case of polyurethane coatings, the cross-linking reaction will occur through the reaction of the hydroxyl groups of the SAA copolymer with the isocyanate group coming either from diisocyanates or from blocked diisocyanates. In this case, SAA copolymer can also be present as a binder or co-binder with other hydroxyl-based resins such as acrylic polyol or polyester resins.

Due to SAA copolymer being a solid product, it can be used in thermosetting powder formulations for coating applications. In addition, polyurethane adhesives, based on different types of technology (hot melt, powder, solvent-borne and waterborne) can be formulated with SAA copolymer or SAA copolymer derivatives.

DERIVATIVES OF STYRENE ALLYL ALCOHOL COPOLYMER

As well as using SAA copolymer as a binder or co-binder, several of its derivatives (SAA terpolymer) have demonstrated their potential in coatings, inks or adhesives. These derivatives can be prepared via the

Il copolimero SAA può essere utilizzato in quanto tale oppure come intermedio nella preparazione dei derivati della resina poliolo (terpolimeri SAA).

COPOLIMERO ALCOL STIRENE ALLILICO

In primo luogo, il copolimero SAA può essere utilizzato come veicolo nelle applicazioni degli inchiostri, più specificatamente come filmogeno per gli inchiostri resistenti all'acqua delle penne a sfera, per inchiostri da stampa con adesione eccellente al polistirene, per la sovrastampa oppure per toner secchi conduttivi.

In secondo luogo, può essere utilizzato come legante o co-legante nelle formulazioni di pitture e rivestimenti termoindurenti che utilizzano la resina ammino-formaldeide oppure il poliisocianato come indurente.

Nel caso dell'indurente ammino-formaldeide, si forma una struttura reticolata mediante condensazione dei gruppi idrossilici del copolimero SAA con i gruppi metilol della resina indurente.

Il copolimero SAA può essere presente come legante nelle formulazioni di rivestimento contenenti la resina melamina-formaldeide indurente. Può essere utilizzato anche come co-legante con altri leganti a base idrossile come le resine poliesteri, epossidiche, acriliche o alchidiche, grazie alla sua eccellente compatibilità con queste tipologie di resina.

E' interessante notare come sia possibile ottenere la reticolazione a basse temperature quando il copolimero SAA viene pre-miscelato/precondensato con la resina aldeide-melaminica per cui i substrati termosensibili come il legno possono essere rivestiti. Oltre a questo, il copolimero SAA può essere anche premiscelato/precondensato mediante eterificazione della resina fenolo-formaldeide e aggiunto nella formulazione di coil coating a base di una resina epossidica o poliesteri e di una resina melamina-formaldeide.

Nel caso dei rivestimenti poliuretani, la reazione reticolante avviene attraverso la reazione dei gruppi idrossilici del copolimero SAA con il gruppo di isocianate derivante o dalle diisocianate oppure dalle diisocianate bloccate.

In questo caso, il copolimero SAA può essere presente anche come legante o co-legante con altre resine a base idrossilica come il poliolo acrilico oppure le resine poliesteri. Poiché il copolimero SAA è un prodotto solido, esso può essere utilizzato nelle formulazioni di polveri termoindurenti per applicazioni di rivestimenti.

Inoltre, gli adesivi poliuretani basati su differenti tecnologie (hot melt, polveri, prodotti a solvente e a base acquosa) possono essere formulati con il copolimero SAA oppure con i derivati del copolimero SAA.

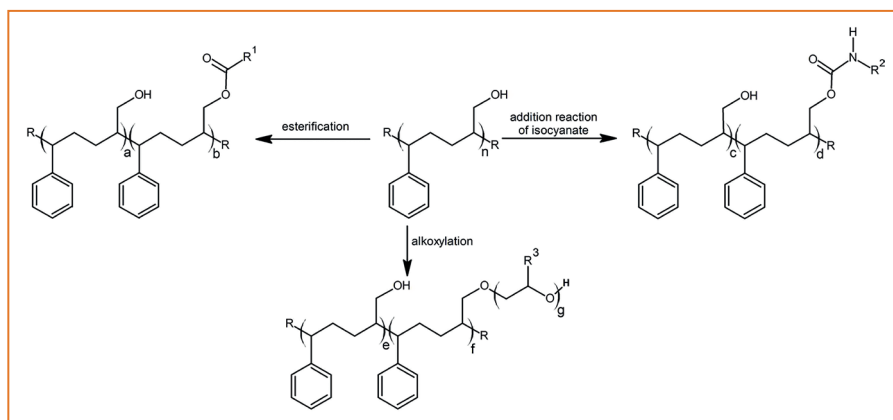


Fig. 2 Main reactions of SAA copolymer
Principali reazioni del copolimero SAA

reaction of a certain percentage of their primary hydroxyl groups. The main reactions involving these hydroxyl groups are esterification, addition reaction of isocyanate and alkoxylation (Figure 2).

ESTER DERIVATIVES OF STYRENE ALLYL ALCOHOL COPOLYMER

Of special interest is the esterification reaction with unsaturated fatty acids⁴. This gives a terpolymer which can be used as a binder, or as an intermediate for the synthesis of some specific resins. For example, further reaction with an anhydride compound can give alkyd resins or polyol resins with carboxyl acid groups, depending on the type/amount of anhydride compound used and the reaction conditions. When phthalic anhydride is used, high solids solvent-borne alkyd resins can be prepared, which have a practical handling viscosity, due to the reduction of the polydispersity of the molecular weights⁵.

When trimellitic anhydride or maleic anhydride are used, carboxylic acid functional resins can be obtained. Neutralisation of these resins will result in waterborne SAA-based resins. Moreover, additional carboxylic acid functionality can be incorporated via radical polymerisation of a monomers mixture containing (meth)acrylic acid monomer (Figure 3).

The esterification reaction of SAA copolymer can be realised using carboxylic acids such as benzoic acid, ϵ -hydroxycaproic acid, or anhydrides (e.g. trimellitic anhydride); or by a transesterification reaction, using for example: ϵ -caprolactone, ethyl acetoacetate, methyl cyanoacetate. The resulting SAA-based ester terpolymers

DERIVATI DEL COPOLIMERO ALCOL STIRENE ALLILICO

Parallelamente all'utilizzo del copolimero SAA come legante o co-legante, vari suoi derivati (terpolimeri SAA) hanno dimostrato vantaggi potenziali nei rivestimenti, inchiostri o adesivi. Questi derivati possono essere preparati mediante reazione di una certa quantità percentuale dei loro gruppi idrossilici primari. Le reazioni principali che coinvolgono questi gruppi idrossilici sono l'esterificazione, la reazione di addizione dell'isocianata e l'alcossilazione (fig. 2).

DERIVATI DEGLI ESTERI DEL COPOLIMERO ALCOL STIRENE ALLILICO

Particolare interesse riveste la reazione di esterificazione con gli acidi grassi insaturi⁴. Essa dà un terpolimero che può essere utilizzato come legante oppure da intermedio per la sintesi di alcune resine specifiche. Ad esempio, un'ulteriore reazione con un composto anidro può dare resine alchidiche o polioli con i gruppi dell'acido carbossilico, in base alla tipologia/quantità di composti anidri utilizzati e alle condizioni a cui avviene la reazione.

Quando si utilizza l'anidride ftalica, è possibile preparare resine alchidiche alto solido a base solvente, dotate di una viscosità gestibile grazie alla riduzione della polidispersibilità dei pesi molecolari⁵.

Quando si utilizzano l'anidride trimellitica o maleica, è possibile ottenere le resine funzionali acido-carbossiliche. La neutralizzazione di queste resine produce resine a base di SAA a base acquosa. Inoltre, la funzionalità aggiuntiva dell'acido carbossilico può essere incorporata mediante polimerizzazione radicale di una miscela di monomeri contenente il monomero acido metacrilico (fig. 3).

La reazione di esterificazione del copolimero SAA può essere determinata con l'ausilio degli acidi carbossilici

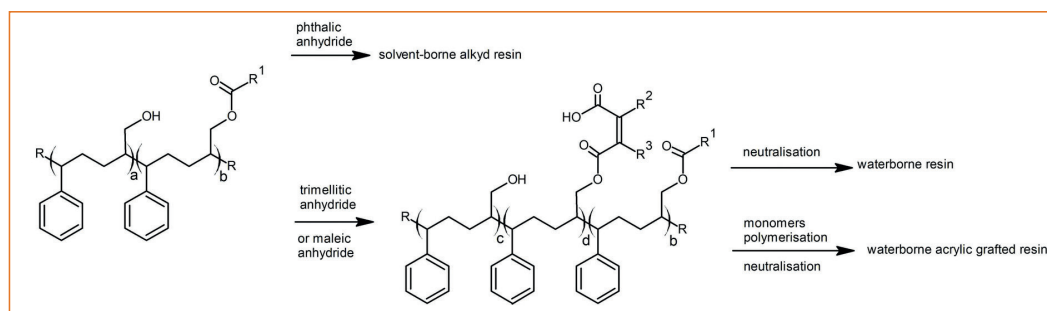


Fig. 3 SAA-based resins
Resine a base di SAA

can then be formulated with a hardener to make thermosetting coatings.

UV curable coating compositions can be developed based on SAA ester terpolymer resulting from the esterification of SAA copolymer with (meth)acrylic acid or alkyl (meth)acrylate, or in case of solid UV curable composition with β -mercapto propionic acid.

Polyester resins can be also prepared using SAA copolymer and then be cured with melamine-formaldehyde resin hardener. Of special interest, are the phosphorous-based ester derivatives of SAA copolymer. Phosphate esters based on SAA copolymer/epoxy resin or SAA copolymer/alkyl phenol can be used as anti-corrosion primers and/or adhesion promoters (Figure 4). Additionally, the phosphate esters based on SAA copolymer/alkyl phenol can be neutralised and used as aluminium pigment passivators for waterborne coatings.

Phosphonate derivatives of SAA copolymer (Figure 5) can also be neutralised and used as aluminium pigment passivators.

come l'acido benzoico, ϵ -idrossi-caproico o le anidridi (ad esempio l'anidride trimellitica); oppure mediante reazione di transesterificazione usando ad esempio l' ϵ -caprolattone, l'etil acetoacetato, il metil cianoacetato. I terpolimeri esteri SAA risultanti possono quindi essere formulati con un indurente per realizzare rivestimenti termoindurenti.

Le formulazioni di rivestimenti fotoreticolabili a UV possono essere sviluppate con il terpolimero estere SAA derivato dall'esterificazione del copolimero SAA con l'acido metacrilico o l'alchil-metacrilato o ancora, nel caso di una composizione solida reticolabile a UV, con l'acido β -mercapto propionico.

Le resine poliestere possono essere preparate anche con l'ausilio del copolimero SAA per poi essere reticolate con l'indurente resina melamina-formaldeide.

Sono meritevoli di attenzione i derivati dell'estere di base fosforosa del copolimero SAA. Gli esteri fosfato a base di copolimero SAA/resina epossidica oppure copolimero SAA/fenol-alchiliche possono essere utilizzati come primer

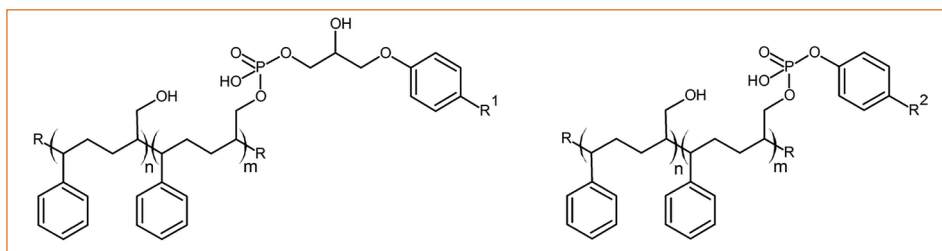


Fig. 4 Phosphate derivatives of SAA copolymer
Derivati fosfati del copolimero SAA

CARBAMATE DERIVATIVES OF STYRENE ALLYL ALCOHOL COPOLYMER

Reactions of SAA copolymer with specific mono-isocyanates can be used to introduce new functionalities. For example, unsaturation, which allows the resulting resin to be cross-linked by radical curing technology; or alkoxy silane which allows the resulting resin to formulate superhydrophobic coatings. SAA copolymer can be reacted with diisocyanate (MDI) to give carbamate-based SAA resin which can then be used as a binder in polyurethane coatings.

ALKOXYLATE DERIVATIVES OF STYRENE ALLYL ALCOHOL COPOLYMER

Reaction of SAA copolymer with ethylene oxide (or propylene oxide) gives ethoxylated (or propoxylated) SAA-based resin. This resulting resin can then be reacted with polyisocyanate to form polyurethane coatings; or be further esterified with acrylic acid to give a polyacrylate SAA-based resin which can be formulated in UV curable ink formulations.

CONCLUSIONS

SAA copolymer is an extremely powerful building block to make high performance coatings/paints, inks or adhesives based on diverse technologies (high solids solvent-borne, waterborne, UV or powder).

This resinous polyol is therefore relevant for the development of formulations which cope with the ongoing market requirements for VOC reduction. Moreover, it is versatile as it can be used as such or as an intermediate to prepare, via different types of reactions (esterification, addition reaction of isocyanate or alkoxylation), specific high value types of polyol resin.

REFERENCES

1. LuerChem LLC is the exclusive distributor of SAA-100™ for EMEA.
2. U.S. Patent 2,588,890 (1952)
3. Lyondell brochure LCC-PC79-9904 (1999)
4. Official Digest: Journal of Paint Technology and Engineering; October 1965, p 1251
5. JCT Coatings Tech, February 2004, page 40

anticorrosione e/o come promotori di adesione (fig. 4). Oltre a questo, gli esteri fosfati a base di copolimero SAA/fenol-alchiliche possono essere neutralizzati e utilizzati come passivatori del pigmento alluminio per rivestimenti a base acquosa.

I derivati fosfonati del copolimero SAA (fig. 5) possono essere anch'essi neutralizzati e utilizzati come passivatori del pigmento di alluminio.

DERIVATI CARBAMMATI DEL COPO-LIMERO ALCOL STIRENE ALLILICO

Le reazioni del copolimero SAA con mono-isocianati specifici sono valide per introdurre nuove funzionalità. Ad esempio, l'insaturazione, che permette alla resina ottenuta di essere reticolata con la tecnologia di reticolazione del radicale; oppure l'alcossilano che permette alla resina ottenuta di formulare rivestimenti iperidrofobici.

Il copolimero SAA è idoneo alla reazione con le diisocianate (MDI) per dare una resina SAA a base di carbammati, utilizzabile come legante nei rivestimenti poliuretanic.

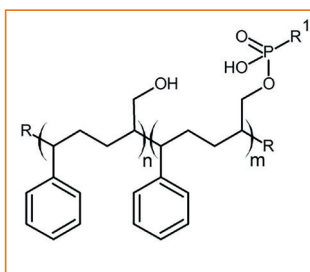


Fig. 5 Phosphonate derivatives of SAA copolymer
Derivati fosfonati del copolimero SAA

DERIVATI ALCOSSILATI DEL COPOLIMERO ALCOL STIRENE ALLILICO

La reazione del copolimero SAA con l'ossido di etilene (o ossido di propilene) dà la resina SAA etossilata (o propossilata).

La resina risultante può essere poi sottoposta alla reazione con la poliisocianata per realizzare i rivestimenti poliuretanic; oppure può essere esterificata ulteriormente con l'acido acrilico per dare una resina SAA poliaccrilata che può essere formulata nelle formulazioni degli inchiostri reticolabili a UV.

CONCLUSIONI

Il copolimero SAA è un componente strutturale molto potente per produrre rivestimenti/pitture, inchiostri o adesivi di alta prestazione derivati da varie tecnologie (dei materiali a base solvente alto solido, a base acquosa, a UV o in polvere). Questo poliolo resinoso è quindi importante per lo sviluppo di formulazioni che devono far fronte agli attuali requisiti del mercato sulla riduzione dei VOC. Inoltre, è versatile in quanto può essere utilizzato nella sua forma originale oppure come intermedio per preparare, mediante differenti reazioni (esterificazione, reazione di addizione di isocianate o alcossilazione), tipologie specifiche di resine poliolo di alto valore.