

Cationic functionality in acrylic polymers without incompatibilities

Funzionalità cationica nei polimeri acrilici senza problemi di incompatibilità

Fabian Gyger - ZSCHIMMER & SCHWARZ

Most water-based acrylic polymers used as binders in paints and coatings are anionically charged. With these polymers, most of the available paint ingredients are well compatible. However, certain applications benefit from the use of cationic acrylic polymers. These are mostly made by protonating an amine-containing polymer by acids or using monomers with quaternary ammonium functions.

For some applications this class of polymers brings outstanding performance for example in adhesion to surfaces like wood, metal, old alkyd paints or in general anionically charged surfaces.

These polymers are also broadly used in water-based stain blocking primers to prevent migration of stains like nicotine, wood tannins or dyes. Cationic acrylates complexify anionically charged stains or tannins, thus locking them in the primer layer and preventing migration and discoloration of the

topcoat. The performance is comparable with solvent-based alkyd primers or zinc oxide-based systems, which, however, must be viewed critically for environmental protection reasons. A major drawback of cationic polymers is their incompatibility with anionic components. This severely limits the choice of ingredients for the formulation. It can also cause considerable

La maggior parte dei polimeri acrilici base acqua, utilizzati come resine nelle pitture e coating, sono caricati anionicamente. Con questi polimeri risultano compatibili la maggior parte delle materie prime utilizzate per la formulazione di pitture. Tuttavia, alcune applicazioni necessitano l'utilizzo di polimeri acrilici cationici. Questa tipologia di materia prima si ottiene principalmente protonando con acidi un polimero contenente ammina o utilizzando monomeri con funzioni ammonio quaternario.

Per alcune applicazioni, questa classe di polimeri offre

prestazioni eccezionali, come ad esempio nell'adesione a superfici come legno, metallo, vecchie pitture alchidiche o, in generale, superfici caricate anionicamente.

Questi polimeri sono inoltre ampiamente utilizzati in primer base acqua anti macchia per prevenire la migrazione di nicotina, tannini del legno o coloranti. Gli acrilati cationici complessano le macchie o

tannini caricati anionicamente bloccandoli nel primer e prevenendo la migrazione e discolorazione del top coat. La performance è paragonabile ai primer base alchidica a solvente o sistemi a base di ossido di zinco i quali, tuttavia, devono essere considerati in modo critico per motivi di tutela dell'ambiente.

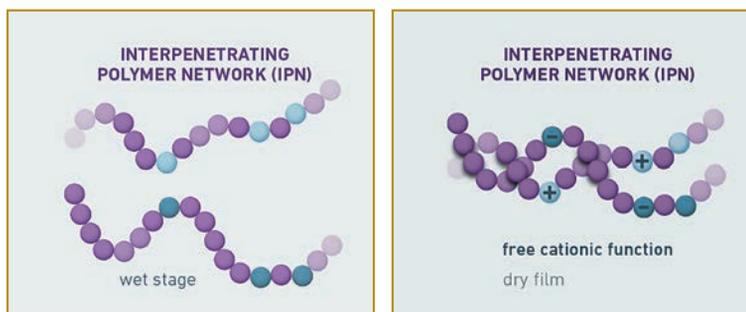


Fig. 1. IPN polymer wet and dry phase
Polimero IPN in fase liquida e essiccata

Phase Fase	Components Componenti	Function Funzione	Weight [%] Peso [%]
A	IPN @41% solids (MFFT 8 °C) IPN @ 41% in solidi (MFFT 8 °C)	Acrylic dispersion Dispersione acrilica	72.00
B	Water Acqua	Solvent Solvente	26.20
	Propylen Glycole Glicole propilenico	Coalescent Coalescente	1.00
	Defoamer Antischiuma		0.10
	Wetting agent Agente bagnante		0.30
C	Rheology modifier Modificatore di reologia		0.40
		YIELD: TOTALE:	100.00

Tab. 1. Formulation of IPN as a clear stain blocking primer

Formulazione di IPN come primer trasparente anti macchia

difficulties during production, even in subsequent batches of other products, so that many paint manufacturers completely avoid cationic acrylates or produce in separate vessels. Cationic polymers are only stable at low pH which is also a challenge to formulation as for example calcium carbonate, a common and inexpensive filler, is soluble at low pH and not usable in cationic formulations.ⁱ

INTERPENETRATING POLYMER NETWORK (IPN)

An interesting class of polymers that was introduced recently by Zschimmer & Schwarz are amphiphilic interpenetrating networks (IPN) that take advantage of the benefits of cationic functions without their major drawbacks. The IPN involves two different ionic structures in the same polymer network at a neutral pH value. The overall polymer behaves neutral in the wet phase which means that they can be combined with conventional paint ingredients like waterborne anionic acrylics, polyurethane dispersions, or additives. Thus, unlike cationic acrylics they can also be used as co-binders in formulation for example as adhesion promoters. Thus, there is also no cross-contamination occurring in production.

Upon drying cationic functionalities are formed, which provide similar benefits as pure polycationic acrylics, e. g. excellent tannin, stain and dye blocking without the compatibility problems common to cationic polymers. Adhesion to various substrates such as aluminium, PVC or wood is also improved.

A very simple but effective formulation example of a soft type

Uno dei principali svantaggi dei polimeri cationici è la loro incompatibilità con i componenti anionici. Questo limita fortemente la scelta delle materie prime per la formulazione. Può inoltre causare notevoli difficoltà durante la produzione, anche in lotti successivi di altre produzioni tanto che molti produttori di pitture evitano completamente la produzione di formulazioni con acrilati cationici o utilizzano recipienti da destinare alla sola produzione di formulati cationici. I polimeri cationici sono stabili solo a basso pH, il che rappresenta una sfida anche per il formulatore, poiché, ad esempio il carbonato di calcio, un filler comune ed economico, è solubile a basso pH e non è utilizzabile nelle formulazioni cationiche.

INTERPENETRATING POLYMER NETWORK (IPN)

Un'interessante classe di polimeri, introdotta recentemente da Zschimmer & Schwarz, è costituita dalle reti anfifiliche interpenetranti (IPN), che sfruttano i vantaggi delle funzioni cationiche senza i loro principali svantaggi. L'IPN comporta due diverse strutture ioniche nella stessa rete polimerica a un valore di pH neutro.

L'intero polimero si comporta in modo neutro nella fase liquida, il che significa che può essere combinato con materie prime convenzionali come acrilici anionici a base acquosa, dispersioni poliuretane o additivi. Pertanto, a differenza degli acrilici cationici, gli IPN possono essere utilizzati come co-resine nella formulazione, ad esempio, di promotori di adesione. Inoltre, si evitano cross-contaminazioni durante la produzione.

Una volta essiccata la IPN, si formano le funzionalità cationiche che offrono simili vantaggi e benefici delle resine cationiche, come ad esempio eccellente resistenza ai tannini, macchie e coloranti senza

problemi di compatibilità, caratteristica comune dei polimeri cationici. Mostrano inoltre una miglior adesione a vari substrati come alluminio, PVC e legno.

Un esempio di formulazione molto semplice ma efficace di un primer trasparente antimacchia morbido a base IPN è riportato in tabella 1. Questa tipologia di formulazione solitamente funziona meglio utilizzando co-solventi in bassa quantità



Fig. 2. Substrate: wood wetted with tannin solution

Substrato: legno imbevuto con una soluzione di tannino

IPN for a clear stain blocking primer is given in table 1. These types of formulation usually work best with minimal and well selected co-solvents since solvent retained in the final film after drying will facilitate an additional migration mechanism for the tannins. Tannin blocking tests were carried out on different wood types. In addition, the wood was soaked with a tannin solution. Results are given in figure 2 and 3. The blocking performance is clearly visible in the photo but also measurable with minimal colour change within two weeks after application. Apart from using only softer IPN types, but also harder types or mixtures in the formulation another advantage over cationic acrylics becomes visible: very good stain resistance properties.

Exchanging 20% of the soft IPN against a hard type (MFFT 52°C) in our test formulation gave very good water, ammonia and stain resistance with results even passing a 16 h coffee staining test. Thus, combined with good scratch resistance these polymers cannot only be used in primer applications but also in topcoats or both at the same time. In addition to these properties, they exhibit excellent adhesion due to the available cationic functionality.

IPN – HIGH PERFORMANCE AND HIGH COMPATIBILITY

To conclude, amphiphilic IPNs have many advantages of cationic acrylics without the usual compatibility issues. Excellent tanning, stain and dye blocking is achieved with a zinc-free, waterborne acrylic formulation. In addition to good adhesion, this class of polymers offer good resistance against stains and chemicals which broaden their usage further, compared to the cationic acrylics.

These Zschimmer & Schwarz’s polymers in Italy are distributed by Eurosyn Spa

^Akkerman, Jaap, Mestach, Dirk, Biemans, Toine, Corten, Cathrin, Hövelmann, Class, Krakehl, Joachim, Leute, Martin and Warnon, Jacques. Resins for Water-borne Coatings, Hannover, Germany: Vincentz Network, 2021. <https://doi.org/10.1515/9783748605249>

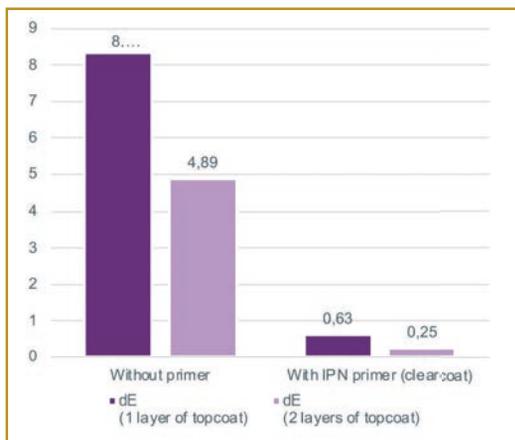


Fig. 3. dE on oak with tannin solution**
dE su legno di quercia con soluzione tannina

*after 2 weeks of aging at room temperature
*Dopo 2 settimane di test di invecchiamento a temperatura ambiente
**dE zero reference: topcoat on Leneta Chart
**dE riferimento zero: finitura su cartoncini Leneta

ma ben selezionati poiché il solvente trattenuto nel film dopo l’essiccazione faciliterebbe la migrazione dei tannini. I test per valutare la capacità di bloccare il tannino sono stati condotti su diverse tipologie di legno. Il substrato è stato imbevuto con una soluzione di tannino. I risultati sono riportati nelle figure 2 e 3. Le performances sono chiaramente visibili nella foto, ma anche misurabili analizzando il cambiamento di colore dopo due settimane dall’applicazione. Oltre all’uso di solo IPN morbido anche l’utilizzo di IPN duri o la loro miscela comporta una ottima resistenza alle macchie. Sostituendo il 20% di IPN morbido con IPN duro (MFFT 52°C) nella formula riportata in tabella si è ottenuto una ottima resistenza all’acqua, all’ammoniaca e alle macchie, superando anche il test di resistenza al caffè per 16 ore. Pertanto, combinando una buona resistenza al graffio, questi polimeri non solo possono essere utilizzati come primer ma anche come top coat o per entrambe le applicazioni allo stesso tempo. In aggiunta a queste proprietà, le IPN presentano un’eccellente adesione grazie alla funzionalità cationica disponibile.

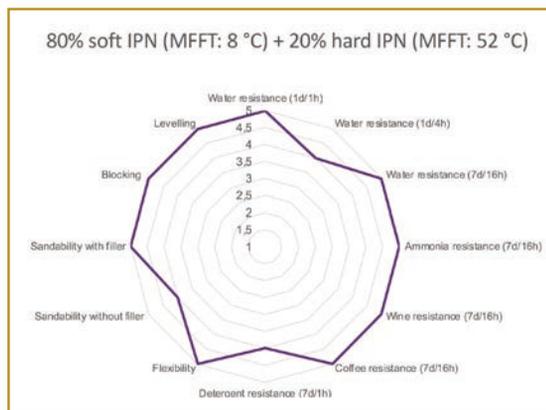


Fig. 4. IPN stain resistance: use as primer and topcoat
IPN resistenza alla macchia: utilizzo come primer e top coat

un’eccellente blocco del tannino, delle macchie e dei coloranti. Oltre a una buona adesione, questa classe di polimeri offre una buona resistenza alle macchie e alle sostanze chimiche, che ne amplia ulteriormente l’impiego rispetto agli acrilici cationici.

Questi polimeri Zschimmer & Schwarz in Italia sono distribuiti da Eurosyn Spa