



## Waterborne oil-based resins using resinous polyol

Stringent VOC regulations for architectural decorative, protective and industrial maintenance coatings/paints are still the biggest driver for switching coating formulations to high solids, water-based, UV or powder systems. Nowadays, although the architectural decorative market segment is predominantly waterborne (mainly vinyl or acrylic emulsion paints), there are still developments ongoing in the area of high solids and waterborne protective and industrial paints, especially for metal coatings, for which specific higher performance is required. Other technologies such as UV and powder are also investigated but suffer from the disadvantage of additional cost associated with the required equipment application. Nowadays, with sustainability being an important additional element that needs to be taken into consideration, interest in oil-based resins, such as alkyd resins for example, could be reconsidered.

A resinous polyol such as styrene allyl alcohol copolymer (SAA) is a low molecular weight polymer polyol which can be used as part

of the backbone to design several binder types<sup>(1)</sup>, including those useful for more environmentally friendly coating formulations.

Firstly, fast cure high solids solvent-borne alkyd resins can be prepared with the resinous polyol SAA as part replacement of pentaerythritol<sup>(2,3,4)</sup>. The resulting coatings have excellent adhesion on various substrates and chemical resistance. Moreover, when applied on metallic substrates, excellent corrosion resistance is observed.

Secondly, in addition to the development of high solids alkyd resins, waterborne (water-dissipatable, water-dispersible, or water-reducible) alkyd resins have also been developed (Fig. 1).

Alkyd resins have several benefits, including displaying

## Resine a base oleosa e acquosa con poliolo resinoso

Le stringenti normative VOC sui prodotti di rivestimento/pitture decorative, protettive e d'uso industriale rappresentano ancora il principale fattore trainante della transizione dalle formulazioni di rivestimenti ai sistemi alto solido, a base acquosa, a UV oppure in polvere. Attualmente, sebbene il mercato dei prodotti decorativi sia dominato prevalentemente da quelli a base acquosa (per lo più pitture in emulsione viniliche o acriliche), sono ancora in corso sviluppi nell'area dell'alto solido e delle pitture alto solido, protettive a base

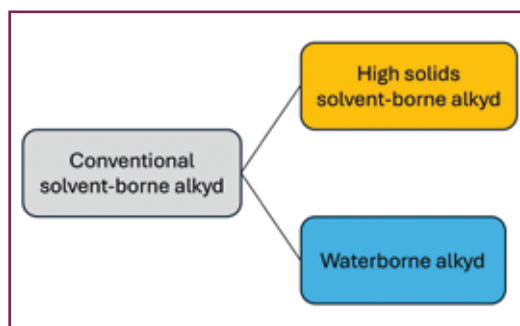
acquosa e d'uso industriale, specialmente per rivestimenti metallici, dai quali ci si aspetta una prestazione superiore. Altre tecnologie quali gli UV o le polveri sono anch'esse oggetto di studi e di ricerca, ma presentano lo svantaggio di costi aggiuntivi associati all'applicazione delle attrezzature richieste.

Allo stato attuale, dal momento che la sostenibilità rappresenta un elemento importante che richiede di essere preso molto in considerazione, potrebbero tornare a rivestire grande interesse le resine a base oleosa, ad esempio le resine alchidiche.

Il poliolo resinoso, ad esempio il copolimero stirene-alcool-allilico (SAA) è un poliolo polimerico a basso peso mole-

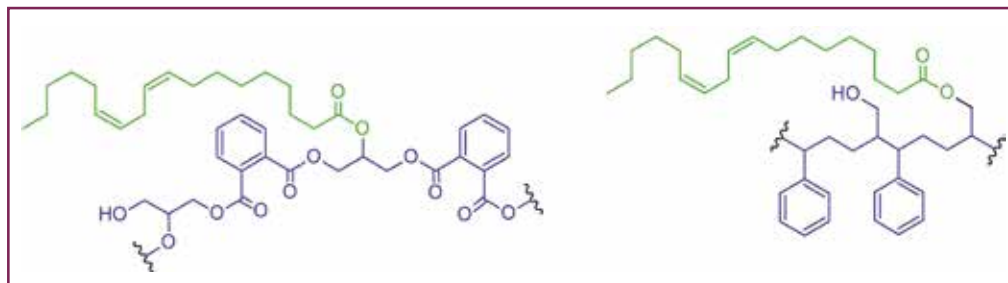
colare utilizzabile come parte integrante della catena, per sviluppare diverse tipologie di legante<sup>(1)</sup>, fra cui quelli utili per formulazioni di rivestimenti più ecocompatibili.

Prima di tutto con il poliolo resinoso SAA come sostituzione parziale del pentaeritritolo possono essere preparate le resine alchidiche a base solvente alto solido e a reticolazione veloce<sup>(2,3,4)</sup>. I rivestimenti risultanti presentano un'adesione eccellente su vari substrati oltre alla resistenza ai prodotti chimici. Inoltre, quando vengono applicati su substrati metallici, si è osservata un'eccellente resistenza alla corrosione. In secondo luogo, oltre allo sviluppo delle resine alchidiche alto solido, sono state messe a punto anche le resine alchidiche a base acquosa (disciolte, disperdibili o riducibili in acqua) (Fig. 1).



**Fig. 1 - Technology evolution for meeting VOC requirements**

**Evoluzione della tecnologia per soddisfare i requisiti delle normative sui VOC**



**Fig. 2 - Schematic representation of glycidol-alkyd resins versus fatty acid ester of SAA**  
*Rappresentazione schematica delle resine glicidol-alchidiche rispetto all'estere dell'acido grasso di SAA*

excellent wetting of the substrate, consequently, their coating films offer high gloss and corrosion resistance for metallic substrates. Moreover, during air drying, alkyd resins cross-link via oxidation leading to very high molecular weight networks that further improves their coating resistance properties.

However, it has been reported that there are some drawbacks associated with alkyd resins compared to acrylic resins, in particular the hydrolysis resistance of the resins and the water and alkali resistance of the resulting coatings. To prevent these, especially important in waterborne systems, a novel approach consisted of using a styrene allyl alcohol as the backbone on which the vegetable oil fatty acid is connected (Fig. 2).

Due to limiting the number of ester groups to those resulting from the reaction between the hydroxyl and the vegetable oil fatty acid group, the alkali resistance is significantly improved. In addition, the presence of the hydrophobic aromatic groups gives the water resistance required.

There are several main routes used for making waterborne alkyd resins, and these routes can be used alone or in combination.

- Emulsification of the alkyd resins by external conventional or reactive non-ionic or/and anionic surfactants, or reactive non-ionic or/and anionic resin emulsifiers.
- Incorporation of non-ionic hydrophilic groups (e.g. as polyethylene glycol) or anionic hydrophilic groups (carboxylate or sulphate groups) in the backbone of the alkyd resin.
- Polymerisation and grafting of acrylic copolymer, containing (or not containing) carboxylic acid groups, on alkyd resins to form acrylic-alkyd hybrid polymers.

The waterborne fatty acid ester of SAA can be prepared in similar ways to waterborne alkyd resins.

### EMULSIFICATION

The waterborne fatty acid ester of SAA can be obtained via emulsification of the fatty acid ester of SAA by a sodium polyacrylate/aqueous ammonia solution, followed by addition of octyl alcohol as co-solvent (U.S. Pat. 3,293,201).

### INCORPORATION OF CARBOXYLIC ACID GROUPS

The waterborne fatty acid ester of SAA can also be prepared via the incorporation of carboxylic acid groups which can

Le resine alchidiche offrono vari vantaggi: un'eccellente bagnabilità del substrato e di conseguenza i film offrono alta brillantezza e resistenza alla corrosione su substrati metallici. Inoltre, durante l'essiccazione ad aria, le resine alchidiche reticolano mediante ossidazione creando reticoli a peso molecolare molto alti che migliorano le proprietà di resistenza dei rivestimenti. Tuttavia, è stata riportata la presenza di inconvenienti associati alle

resine alchidiche rispetto a quelle acriliche, in particolare la resistenza all'idrolisi delle resine e la resistenza all'acqua e agli alcali dei rivestimenti risultanti. Per prevenire questi inconvenienti, particolarmente utile nei sistemi a base acquosa, una nuova tecnica è consistita nell'utilizzo degli stirene alcool alchidici come catena a cui si connette l'acido grasso dell'olio vegetale (Fig. 2).

Per via del numero limitato di gruppi esteri con quelli derivanti dalla reazione fra l'idrossile e il gruppo di acido grasso dell'olio vegetale, la resistenza alcalina risulta notevolmente migliorata.

Oltre a questo, la presenza di gruppi aromatici idrofobi fornisce la resistenza all'acqua richiesta.

Esistono diversi percorsi per realizzare le resine alchidiche a base acquosa e questi possono essere usati singolarmente oppure in combinazione.

- Emulsione delle resine alchidiche mediante tensioattivi non ionici o/e anionici reattivi o convenzionali esterni, oppure emulsionanti di resina reattivi non-ionici o/e anionici.
  - Incorporazione di gruppi idrofili non ionici (ad esempio polietilen glicoli) o di gruppi idrofili anionici (gruppi carbossilati o solfati) nella catena della resina alchidica.
  - Polimerizzazione e innesto di un copolimero acrilico contenente (o non contenente) gruppi acidi carbossilici con resine alchidiche per formare polimeri ibridi acrilici-alchidici.
- Gli esteri dell'acido grasso a base acquosa possono essere preparati in modo simile a quello delle resine alchidiche a base acquosa.

### EMULSIFICAZIONE

Gli esteri dell'acido grasso a base acquosa di SAA possono essere ottenuti con l'emulsificazione degli esteri dell'acido grasso SAA con una soluzione di ammoniac poliacrilata/acquosa di sodio, seguita dall'aggiunta degli ottil alcoli come cosolventi (Brev. U.S. 3.293.201).

### INCORPORAZIONE DEI GRUPPI DELL'ACIDO CARBOSSILICO

Gli esteri degli acidi grassi a base acquosa di SAA possono essere preparati mediante incorporazione dei gruppi acidi carbossilici che possono essere in seguito neutralizzati con

subsequently be neutralised by ammonia or a hydroxylamine compound to give a water-dispersible resin.

The incorporation of carboxylic acid groups can be realised via two routes. The first route involves a reaction with anhydride such as maleic anhydride or trimellitic anhydride. The second route is carried out via acrylic grafting. In some cases, the two processes are applied consecutively.

The most representative binders from the first route are maleinised unsaturated fatty acid esters of SAA resins. Various unsaturated vegetable oil fatty acids have been used: linoleic acid (U.S. Pat. 4,143,012), soya fatty acid (U.S. Pat. 3,528,939 and 4,933,380), linseed fatty acid (U.S. Pat. 4,933,380 and 4,107,144), tall oil fatty acid (U.S. Pat. 3,998,716, 3,894,993, 3,558,536 and 3,945,961), tall oil acid/adipic acid (U.S. Pat. 3,663,405 and 3,932,191).

Examples of trimellitic adduct of unsaturated fatty acid ester of SAA binders are based on soya fatty acid or tall oil acid (U.S. Pat. 3,709,846, 3,558,536 and 3,666,649), on dehydrated castor oil fatty acid (U.S. Pat. 3,676,312), on castor oil fatty acid (U.S. Pat. 3,650,998) or on silicone modified soya fatty acid (European Pat. 0 967 235). Trimellitic adduct of SAA binder based on saturated fatty acid such as stearic acid has been also reported (U.S. Pat. 3,471,388).

Interestingly, a water dispersible phenolic (resole) modified SAA-based alkyd resin containing trimethylolpropane and neopentyl glycol in addition to SAA can also

be prepared using isophthalic acid and trimellitic anhydride and after neutralisation, can be formulated in air-drying enamel formulations (U.S. Pat. 4,649,173 and 4,740,567).

The second route involves the grafting of a polyacrylic chain via peroxide-initiated copolymerisation of vinyl monomers containing in some cases (meth)acrylic acid monomer. This process can be done either on fatty acid ester of SAA (U.S. Pat. 4,107,144; 4,221,647; 4,263,194 and 4,107,114), or on maleinised fatty acid ester of SAA (U.S. Pat. 4,257,933 and 4,436,849), or on trimellitic adduct of fatty acid/crotonic acid ester of SAA (U.S. Pat. 4,735,995), or on mercapto terminated urethane linoleic acid ester of SAA (U.S. Pat. 4,255,541).

The waterborne fatty acid esters of SAA resins are subsequently formulated either in waterborne air-drying primer formulation or baked primer formulation containing a resin hardener (e.g. aminoplast or polyisocyanate).

The primer formulation can be applied by conventional application methods (brush, spray, roller) or anionic electrodeposition (AED).



*l'ammoniaca o con un composto idrossilammina per dare una resina disperdibile in acqua.*

*L'incorporazione dei gruppi dell'acido carbossilico può essere realizzata in due modi. Il primo implica la reazione con l'anidride, ad esempio l'anidride maleica o trimellitica. La seconda modalità è rappresentata dall'innesto acrilico. In alcuni casi, i due processi sono eseguiti consecutivamente.*

*I leganti più rappresentativi ricavati con la prima modalità sono gli esteri dell'acido grasso insaturo maleinizzato delle resine SAA. Vengono utilizzati vari acidi grassi dell'olio vegetale insaturi: l'acido linoleico (Brev. U.S. 4,143,012), l'acido grasso della soia (Brev. U.S. 3,528,939 e 4,933,380), l'acido grasso dell'olio di lino (Brev. U.S. 4,933,380 e 4,107,144), l'acido grasso del tallolio (U.S. Brev. 3,998,716, 3,894,993, 3,558,536 e 3,945,961), l'acido adipico/acido del tallolio (Brev. U.S. 3,663,405 e 3,932,405 e 3,932,191).*

*Esempi degli addotti trimellitici degli esteri dell'acido grasso insaturo dei leganti SAA sono a base di acido grasso della soia o acido del tallolio (U.S. Brev. 3,709,846, 3,558,536 e 3,666,649), di acido grasso dell'olio di ricino disidratato (Brev. U.S. 3,676,312), acido grasso dell'olio di ricino (Brev. U.S. 3,650,998) oppure di acido grasso della soia a modificazione siliconica (Brev. europeo 0 967 235).*

*Si registra inoltre l'addotto trimellitico del legante SAA a base di acido grasso saturo come l'acido stearico (Brev. U.S. 3,471,388).*

*E' interessante osservare che la resina alchidica a base di SAA, modificata con fenoliche (resole) disperdibili in acqua,*

*contenente trimetilpropano e neopentil glicole in aggiunta a SAA può essere preparata anche usando l'acido isoftalico e l'anidride trimellitica e a seguito della neutralizzazione, può essere formulata nelle composizioni di smalti con essiccazione ad aria (U.S. Brev. 4,649,173 e 4,740,567).*

*La seconda tecnica implica l'innesto di una catena poliacrilica mediante copolimerizzazione avviata con perossido dei monomeri vinilici contenenti in alcuni casi il monomero dell'acido metacrilico. Questo processo può essere eseguito o sugli esteri dell'acido grasso di SAA (Brevetto U.S. 4,107,144; 4,221,647; 4,263,194 e 4,107,114), oppure con l'estere dell'acido grasso maleinizzato di SAA (U.S. Brev. 4,257,933 and 4,436,849), o ancora con l'addotto trimellitico dell'acido grasso/estere dell'acido crotonico di SAA (Brev. U.S. 4,735,995), o con l'estere dell'acido linoleico uretanico a terminazione-mercapto di SAA (Brev. U.S. 4,255,541). L'estere dell'acido grasso a base acquosa delle resine SAA viene in seguito formulato o nella formulazione del primer a base acquosa che essicca esposto all'aria oppure della formulazione del primer essiccato in forno contenente un*





RESINE

PER RIVESTIMENTI  
AD USO INDUSTRIALE

RESINS

FOR INDUSTRIAL  
COATINGS

Further reaction of the maleinised fatty acid ester of SAA with ethylene diamine and subsequently neutralised with acetic acid gives a water dispersible resin which can be applied by cationic electrodeposition called CED (U.S. Pat. 3,799,854).

In all cases, the resulting films have excellent adhesion on various substrates, and provide good resistance to corrosion for metal primer coatings.

The waterborne fatty acid ester of SAA resins therefore provides a class of binders having superior performance than the 'traditional' alkyd waterborne resins.

### CONCLUSION

Coating films with outstanding performance in terms of adhesion and chemical resistance can be achieved from aqueous medium waterborne SAA-based resins having high hydrolytic stability. These carboxylic acid functional oil-based resins are particularly efficient to protect metallic substrates from corrosion and can be applied by various application methods.

### REFERENCES

- (1) Pitture e Vernici, vol. 5 / 2023, page 14.
- (2) JCT Coatings Tech, February 2004, page 40.
- (3) European Coatings Journal, 2023, 07/08, page 34.
- (4) Farbe und Lack, 1/2024, page 53.

*indurente resina (ad es. amminoplast o poliisocianata).*

*La formulazione del primer può essere applicata con le tecniche convenzionali (a pennello, per spruzzatura, a rullo) oppure per elettrodeposizione anionica (AED).*

*L'ulteriore reazione dell'estere dell'acido grasso maleinizzato di SAA con l'etilen-diammina, poi neutralizzato con l'acido acetico fornisce una resina disperdibile in acqua che può essere applicata per elettrodeposizione cationica, denominata CED (Brev. U.S. 3,799,854).*

*In tutti i casi, i film risultanti mostrano un'adesione eccellente su vari substrati e forniscono una buona resistenza alla corrosione per rivestimenti di primer metallici.*

*L'estere dell'acido grasso a base acquosa delle resine SAA rappresenta una classe di leganti che offrono prestazioni superiori rispetto alle resine alchidiche a base acquosa tradizionali.*

### CONCLUSIONI

*I film dei rivestimenti che offrono alta prestazione in termini di adesione e di resistenza chimica sono ottenibili dalle resine a base di SAA a base acquosa in veicolo acquoso dotati di elevata stabilità idrolitica. Queste resine a base oleosa funzionali ad acido carbossilico sono particolarmente efficaci nella protezione dei substrati metallici dal processo corrosivo e possono essere applicati con varie tecniche.*



## Materie Prime per applicazioni industriali

Alfa-Ecoproject SRL seleziona e commercializza le migliori e più performanti materie prime, rispondendo agli elevati standard qualitativi richiesti dal mercato B2B in tutti i suoi diversi campi applicativi.

### MATERIALI

- Quarzo e Feldspato
- Basalto e Fibre Pan
- Caolino e Caolino Calcinato
- Metacaolino
- Pigmenti Organici
- Antischiuma
- Open Time Extenders
- CICPs
- Talgo
- Coloranti
- PCE, RDP
- PCC

### LOGISTICA AL TUO SERVIZIO

La nostra azienda si impegna a fornire soluzioni logistiche integrate e altamente efficienti per il trasporto di materie prime. Siamo specializzati nella gestione di consegne che variano dal singolo pallet a carichi completi, inclusi prodotti imballati in sacchetti o big bag, nonché materiali sfusi.

inco

MINERALI  
INDUSTRIALIHTMC<sup>®</sup>  
HiTech Minerals

SASIL

SOJANYA

ITALIA-UK  
+393357787522  
www.alfa-ecoproject.it

rowi  
systemASHAPURA  
minechem ltd