

Twisting resin properties: Polycaprolactones, a versatile tool to modify coating formulations

Incrociare le proprietà delle resine:
i policaprolattoni, materiali versatili utili a
modificare le formulazioni dei rivestimenti



Pär Jörgensen - Perstorp

Polycaprolactones are aliphatic, liquid, solvent-free polyols suitable as reactive diluents in many types of crosslinked coatings. Even though 2K PUR is such a well-established technology there is a constant pressure to improve and fine-tune technical properties such as abrasion resistance, scratch resistance and outdoor durability. Regulations also force formulators to further reduce VOCs in high solid (HS) formulations to meet further demands or as another option look at waterborne (WB) solutions. Very low viscosity polycaprolactones can influence both VOC and technical properties to give lower emissions and prolong the life-cycles of coating systems, important criteria for improved sustainability.

PROPERTIES AND BENEFITS OF POLYCAPROLACTONES

Caprolactone chemistry can target specific requirements in different coating systems by utilising a controlled ring-opening polymerisation onto hydroxyl groups, resulting in a very low acid number (< 0.25 mg KOH/g). Semicrystalline polyols with a precise functionality and narrow molecular weight distribution can be prepared in a reproducible way. By choosing between different hydroxy-functional initiators, a versatile range of aliphatic, low T_g (around -60°C), solvent-free, low viscosity polyols can be chosen from when formulating a high performance crosslinked coating. With a range of Capa polyols varying in functionality from 2 to 4, OH-content between 4.1-17 % and molecular weight between 300-2000 g/mol it is possible to technically finetune coating formulations. Normally replacing between 5 and 20 wt-% of standard polyols – acrylics or polyesters – will give significant improvements from polycaprolactones. They can be added

I policaprolattoni sono polioli alifatici, liquidi ed esenti da solventi che svolgono la funzione di diluenti reattivi in molte tipologie di rivestimenti reticolati. Pur trattandosi di una tecnologia più che consolidata (2K PUR), si osserva una pressione costante al miglioramento e all'adeguamento delle proprietà tecniche quali la resistenza all'abrasione, alla scalfittura e la durabilità in ambiente esterno. Le normative vigenti, inoltre, inducono i formulatori a ridurre ulteriormente le emissioni VOC nelle formulazioni alto solido (HS) per soddisfare la domanda in crescita oppure come altra possibilità, li incoraggiano anche a considerare le soluzioni a base acquosa (WB). I caprolattoni a bassa viscosità possono influire sia sulle proprietà tecniche che sui VOC per ridurre le emissioni e prolungare il ciclo di vita dei sistemi di rivestimento, importanti aspetti del miglioramento della sostenibilità.

LE PROPRIETÀ E I VANTAGGI OFFERTI DAI POLICAPROLATTONI

I processi chimici dei policaprolattoni possono soddisfare requisiti specifici in vari sistemi di rivestimento utilizzando un processo di polimerizzazione controllato ad anello aperto nel gruppo idrossilico dando come esito un numero acido molto basso (< 0,25 mg KOH/g). I polioli semicristallini, dotati di una funzionalità precisa e distribuzione fine del peso molecolare, possono essere preparati in modo riproducibile. Scegliendo fra differenti iniziatori idrossi-funzionali, per formulare un rivestimento reticolato di alta prestazione per varie aree di applicazione, è possibile scegliere fra una serie versatile di polioli alifatici, a bassa T_g (circa -60°C), esenti da solventi e a bassa viscosità. Con una gamma di polioli Capa

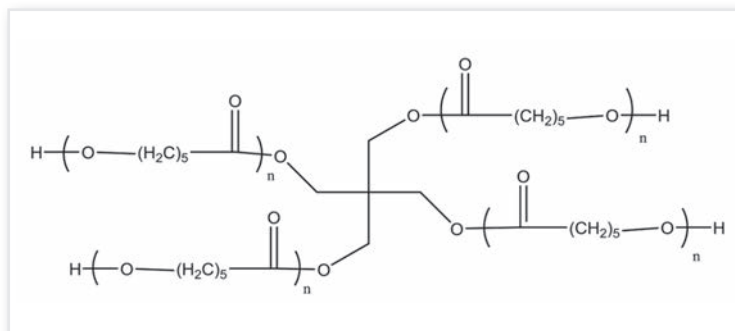


Fig. 1 A principle structure of a 4-functional polycaprolactone
Struttura principale di 4 policaprolattoni funzionali

as resin modifiers in solventborne (SB) systems based on acrylics and polyesters and various crosslinkers since they have a wide compatibility range. This makes the number of combinations almost unlimited.

IMPACT OF POLYCAPROLACTONES ON SOLVENTBORNE FORMULATIONS

Polycaprolactones are easily incorporated in solventborne formulations at any stage of paint preparation. Due to their excellent pigment wetting properties they should preferably be added in the grinding part when used in pigmented formulations. Standard additives, solvent and crosslinkers - are utilised during development work.

Even though they have a low T_g derived from aliphatic structures – and consequently less contribution to the final hardness from physical drying – formulations can easily be made where hardness and mechanical properties are maintained or even increased. (tab. 1 and 2)

a funzionalità variabile da 2 a 4, contenuto OH fra 4,1-17% e peso molecolare fra 300-2000 g/mol è possibile adeguare con accuratezza tecnica le formulazioni di rivestimenti. Normalmente, la sostituzione fra il 5 e il 20% in peso di polioli standard – acriliche o poliestere rende possibili miglioramenti significativi grazie ai policaprolattoni. Questi possono essere aggiunti come modificatori di resine nei sistemi a base solvente (SB) a base di acriliche e poliestere e vari agenti reticolanti, in quanto essi presentano una ampia compatibilità che rende pressoché illimitato il numero di combinazioni.

L'IMPATTO DEI POLICAPROLATTONI SULLE FORMULAZIONI A BASE SOLVENTE

I caprolattoni vengono facilmente incorporati nelle formulazioni a base solvente in qualsiasi fase della preparazione della pittura. Grazie alle loro eccellenti proprietà bagnanti del pigmento essi dovrebbero essere aggiunti preferibilmente nella parte di macinazione quando utilizzati nelle formulazioni pigmentate. Additivi, solventi e reticolanti sono utilizzati durante le attività di sviluppo. Sebbene abbiano una bassa T_g derivante dalle strutture alifatiche, e di conseguenza contribuiscano meno alla durezza finale dall'essiccazione fisica, le formulazioni possono essere realizzate facilmente mantenendo se non addirittura migliorando la durezza e le proprietà meccaniche. (Tab. 1 and 2)

RIEPILOGO FORMULAZIONI DEL TEST

Tutte le formulazioni a base solvente erano a base di acriliche alto solido. Nelle formulazioni del test Capa A-C il poliolo poliestere convenzionale è stato sostituito con un

Hydroxyl functional parts <i>Parti idrossi-funzionali</i>					Tab. 1
	Solid content wt-% <i>Contenuto solido wt-%</i>	Viscosity mPas @23°C <i>Viscosità mPas @23°C</i>	OH-content % <i>Contenuto OH %</i>	Mw g/mol <i>Peso mol</i>	Functionality <i>Funzionalità</i>
Acrylic polyol <i>Poliolo acrilico</i>	75	5.400	4.5 (s)	n.a.	n.a.
Polyester polyol <i>Poliolo poliestere</i>	78	6.000	5.4 (s)	n.a.	n.a.
3-func Polycaprolactone <i>Policaprolattone tri-funzionale</i>	100	1.200	9.4	540	3.0
4-func Polycaprolactone <i>Policaprolattone tetra-funzionale</i>	100	1.900	6.6	1000	4.0
Acrylic emulsion <i>Emulsione acrilica</i>	40	600	3.5 (s)	n.a.	n.a.

Solvent borne formulations
Formulazioni a base solvente

Tab. 2

	Control A Campione A	Control B Campione B	Capa A	Capa B	Capa C	Capa D
PART A PARTE A	All acrylic Tutte acriliche	Ref Polyester Poliestere	3-func 3-funz	3-func 3-funz	3-func 3-funz	4-func 4-funz
Acrylic polyol Poliolo acrilico	79.11	71.43	71.43	71.43	61.50	71.43
Polyester polyol Poliolo poliesteri		7.68				
3-func Polycaprolactone Policaprolattone tri-funzionale			7.68	3.44	7	
4-func Polycaprolactone Policaprolattone tetra-funzionale						4.9
Solvent mixture Miscela solvente	17.96	17.96	17.96	22.2	28.57	20.74
Additive package Composizione additivo	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93
DBTL (1% in BuAc) DBTL (1% in BuAc)	2	2	2	2	2	2
Total: Totale:	100	100	100	100	100	100
PART B PARTE B						
Low viscosity HDI-trimer Trimeri HDI a bassa viscosità	30.11	30.84	35.7	30.84	30.8	30.84
Solvent mixture* Miscela solvente*	16.4	16.6	20.7	10.4	0	13.5

*Used to set final viscosity @ 22 sec in DIN Cup 4 / *Utilizzata per stabilire la viscosità finale a 22 sec. in coppa DIN 4

TEST FORMULATIONS SUMMARISED

All solventborne formulations were based on a high solids acrylic. In the test formulations Capa A-C a conventional polyester polyol was replaced by a trifunctional polycaprolactone applying different principles.

In Capa A it was replaced on a weight basis, in Capa B on the basis of hydroxyl content and in Capa C the amount was doubled in order to further stretch the influence on properties.

In Capa D it was replaced by a tetrafunctional polycaprolactone, on the basis of hydroxyl content.

The NCO/OH-ratio was kept constant at 1.05.

PHYSICAL PROPERTIES AND UV RESISTANCE ARE IMPROVED

The aliphatic, semi-crystalline structure of the cured films results in a low T_g , but the film has high mechanical strength. A high crosslink density combined with a low T_g result in a rubbery, elastomeric character of the film which is beneficial for good abrasion resistance (Fig 2).

The aliphatic structure of polycaprolactones significantly improves impact resistance. To demonstrate this, tests were performed on metal panels which were heated at 80°C

policaprolattone trifunzionale applicando differenti principi. In Capa A è stato sostituito sulla base del peso, in Capa B del contenuto idrossilico e in Capa C la quantità è stata raddoppiata al fine di estendere ulteriormente l'impatto delle proprietà. In Capa D è stato sostituito con un policaprolattone tetrafunzionale, in base al contenuto idrossilico. Il rapporto NCO/OH è stato mantenuto costante a 1,05.

MIGLIORI PROPRIETÀ FISICHE E RESISTENZA AGLI UV

La struttura semicristallina alifatica dei film reticolati dà bassa T_g , ma il film è dotato di una elevata tenacità meccanica. L'alta densità di reticolazione associata alla bassa T_g determina la natura gommosa ed elastomerica del film contribuendo ad incrementare la resistenza all'abrasione (Fig 2). La struttura alifatica dei policaprolattone migliora in modo significativo la resistenza all'urto. Per dimostrarlo, sono stati eseguiti ulteriori test su pannelli di metallo che sono stati riscaldati a 80°C per 24 ore, al fine di garantirne la totale reticolazione, per poi essere raffreddati a -25°C per tre ore, verificandone le proprietà meccaniche in climi freddi. I risultati dimostrano che la bassa T_g dei caprolattone riduce anche la T_g dei rivestimenti reticolati, una proprietà che, ad esempio, può apportare miglie alla resistenza al

for 24 hours in order to ensure full cure, and then cooled down to -25°C for 3 hours in order to check mechanical properties in cold climates. Results show that the low T_g of polycaprolactones also decreases the T_g of cured coatings, a property which for example can improve stone chip resistance in automotive coatings and rain erosion resistance for windmill blades in harsh climate conditions (Fig. 3). Scratch resistance was evaluated by applying an indenter with a progressively increased load to the coating. As long as no scratch was observed, only elastic deformation of the surface was formed, which was quickly regenerated by reflow. When the load is further increased into the plastic deformation region, scratches are eventually be generated as long as temperature is above T_g . Eventually the load increases to the point where an irreversible scratch is formed, and the coating is fractured.

Results show the effect on T_g , reducing the brittleness and risk of creating permanent scratches. Semicrystallinity introduced by polycaprolactones also reduces internal stress and increases viscoelastic properties, which also improves reflow properties.

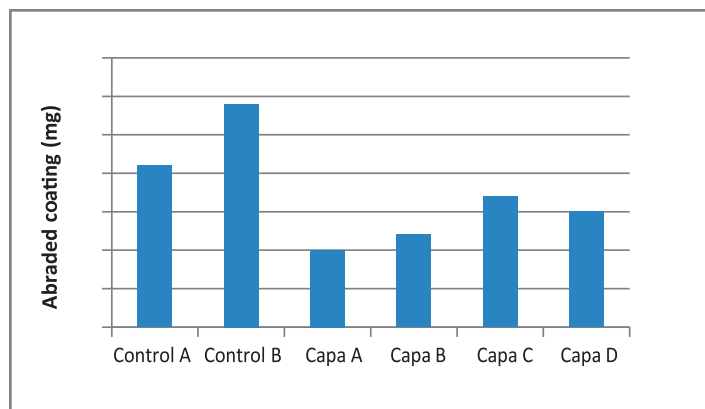


Fig. 2 Taber abrasion tests were made on steel panels with a Taber Abraser (Model 5135) using CS10 wheels, 500g load and 1000 cycles. (Film thickness 40-60 μm).
I test dell'abrasione Taber sono stati eseguiti su pannelli d'acciaio con Taber Abraser (modello 5135) utilizzando ruote CS10, carico di 500g e 1000 cicli. Spessore del film 40-60 μm

pulviscolo nei rivestimenti per il settore automobilistico e alla resistenza all'erosione da pioggia delle pale di impianti eolici in condizioni climatiche estreme (Fig. 3).

La resistenza alla scalfittura è stata valutata applicando un incisore con carichi progressivamente maggiori su un rivestimento.

Finché non si osservano segni di scalfittura, si nota soltanto una deformazione elastica della superficie, velocemente rigenerata per redistribuzione del materiale.

Quando il carico viene ulteriormente aumentato nell'area della deformazione plastica, potrebbero infine formarsi delle scalfitture finché la temperatura rimane al di sopra della T_g . In ultima analisi, il carico aumenta fino al punto in cui si forma una scalfittura irrimediabile che provoca una frattura nel rivestimento.

I risultati dimostrano l'effetto sulla T_g , che riduce la friabilità e il rischio di determinare scalfitture permanenti.

La semicristallinità introdotta dai polycaprolattone riduce anch'essa le sollecitazioni interne incrementando le proprietà viscoelastiche, che a loro volta migliorano le proprietà di riflusso.

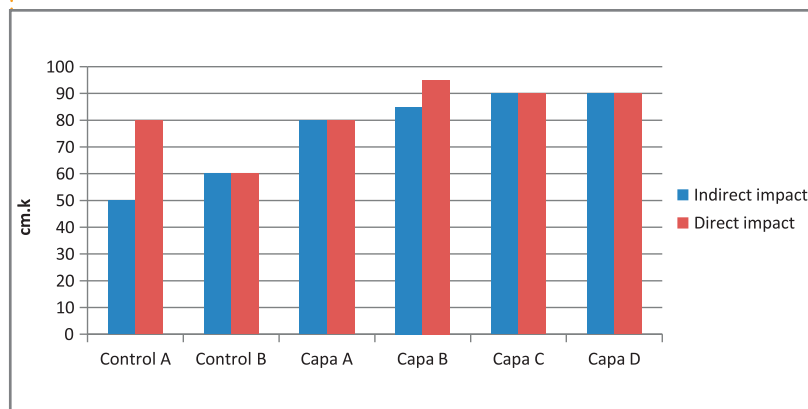


Fig. 3 Impact resistance was performed, at -25°C , by AFNOR impact resistance equipment. (Film thickness 40-60 μm)
Il test della resistenza all'urto è stato eseguito a -25°C , con l'attrezzatura per la resistenza all'urto AFNOR. (Spessore del film 40-60 μm)

Tab. 3

	Control A Campione A	Control B Campione B	Capa A	Capa B	Capa C	Capa D
Plastic/Plastic transition <i>Plastica/Transizione plastica</i>	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g
Plastic/Fracture transition <i>Plastica/Transizione Frattura</i>	140 g	140 g	180 g	220 g	230 g	200 g

Scratch resistance was performed on glass panels by Taber Model 550 (rotation speed 0.5 rpm)
Resistenza alla scalfittura eseguita su pannelli di vetro con Modello Taber 550 (velocità di rotazione 0,5 rpm)

Elongation and flexibility are improved, especially compared to a pure acrylic system. The effect is emphasized by the increase of strain when the amount of polycaprolactones is further increased. By varying the amount and functionality of the polycaprolactones it is however possible to avoid making any compromise on strength and toughness (Fig. 4).

Clearcoats were formulated without additional UV absorbers or hindered amine light stabilisers (HALS), applied onto a white base coat and exposed to QUV-B for 2000 hours using a standard cycle. The aliphatic structure and the very low acid number (<0.25 mg KOH/g) provide both good UV resistance and very good hydrolytic stability (Fig. 5).

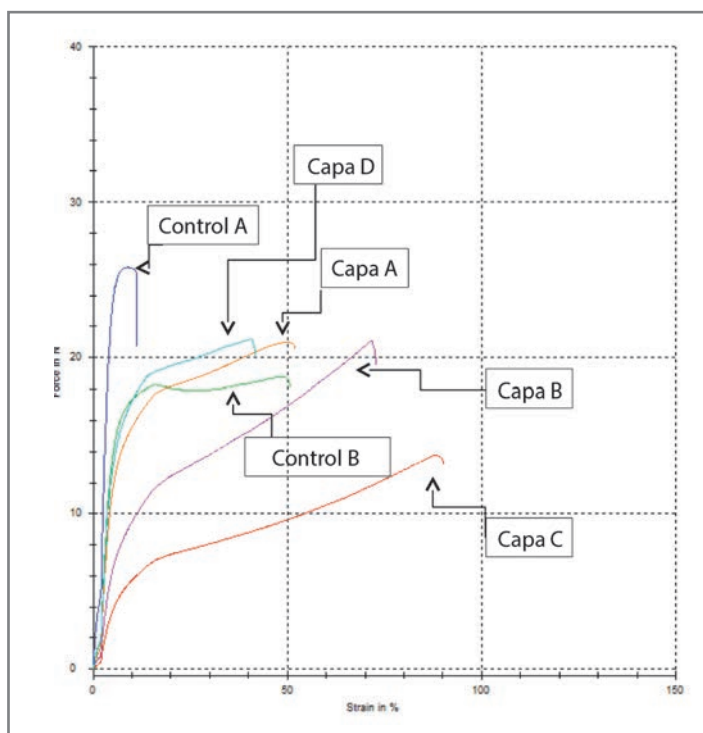


Fig. 4 Tensile tests were performed on free films
I test della resistenza alla trazione sono stati eseguiti su film liberi

SOME TYPES CAN BE USED IN WATERBORNE FORMULATIONS

Polycaprolactones are essentially hydrophobic, making them impossible to dilute and dissolve directly into water. Due to their low viscosity they can however migrate into acrylic emulsions during dispersion process. The amounts of different polycaprolactones that can be added to a specific acrylic emulsion vary and might not always be successful.

L'allungamento e la flessibilità ne traggono beneficio, in particolare se confrontate con quelle di un sistema acrilico puro. L'effetto ne risulta enfatizzato dall'aumento delle deformazioni con l'incremento di caprolattoni. Variando la quantità e la funzionalità dei caprolattoni, comunque, è possibile evitare di scendere a compromessi per quanto concerne la tenacità e la robustezza (Fig. 4). Le vernici trasparenti sono state formulate senza aggiungere ulteriori assorbitori UV o fotostabilizzanti ad impedimento amminico (HALS) applicati su un rivestimento bianco ed esposto a QUV-B per 2000 ore usando un ciclo standard. La struttura alifatica e il numero acido molto basso (<0.25 mg KOH/g) offre sia una buona resistenza agli UV che un'eccellente stabilità idrolitica (Fig. 5).

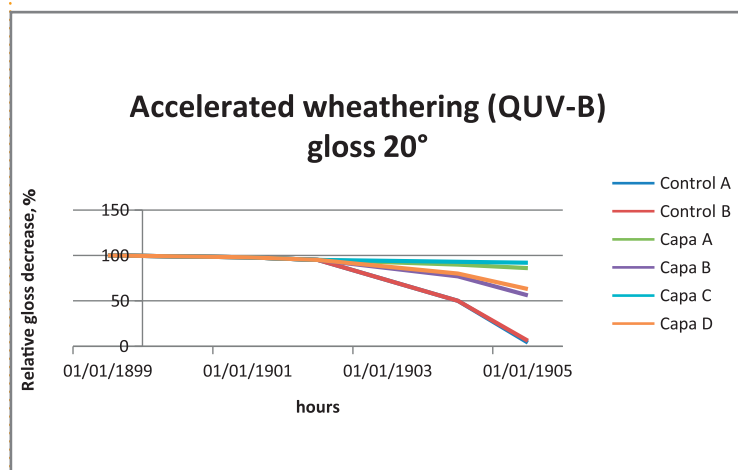


Fig. 5 Clear coats were applied onto a white base coat
Le vernici trasparenti sono state applicate su un rivestimento base bianco

ALCUNE TIPOLOGIE DI PRODOTTO POSSONO ESSERE UTILIZZATE PER FORMULAZIONI A BASE ACQUOSA

I polycaprolattoni in ogni caso, sono fondamentalmente idrofobi, tali da non poter essere diluiti e disciolti direttamente nell'acqua. A causa della loro bassa viscosità possono comunque migrare in emulsioni acriliche durante il processo di dispersione. Le quantità delle varie tipologie di caprolattoni che è possibile aggiungere in una emulsione acrilica specifica variano e potrebbero non sempre offrire le prestazioni desiderate. In una emulsione disponibile in commercio che è stata esaminata, è possibile incorporare fino al 16% in peso di caprolattone trifunzionale, mantenendo invariata la granulometria; tuttavia, con una quantità in aggiunta del 32% in peso, il limite massimo a cui può arrivare la dimensione della goccia cresce ulteriormente e con un'aggiunta del 40% si determina una

In one commercial emulsion tested, up to 16 wt-% of the trifunctional caprolactone can be incorporated, with the particle size distribution remaining intact. However with 32 wt% addition, the peak is moved towards higher emulsion droplet sizes, and with 40 wt% addition a distinct bimodal particle size distribution is formed, which indicates fast phase separation (Fig. 6).

BOTH PHYSICAL PROPERTIES AND COALESCENCE ARE IMPROVED

The general benefits of polycaprolactones are similar in waterborne systems and solventborne ones. Even VOC can be reduced since the need for fast-evaporating cosolvents is less. Influence on scratch resistance and impact resistance can be even more pronounced in these cases, since the molecular weights of waterborne acrylics usually exceed that of a conventional solventborne acrylate. The influence of an addition of low T_g and semi crystalline polycaprolactones can in these cases be even more significant.

A well-known drawback with WB 2K PUR systems is that it is more difficult to achieve high gloss and low haze due to the topography of a cured surface with patterns formed by the remains of the emulsion droplets. This effect can be reduced by adding an organic cosolvent which reduces T_g and minimum film formation temperature (MFFT), promoting coalescence and levelling during physical drying. Low viscous polycaprolactones can have the same function but, in contrast to fast evaporating organic solvent, remain in the film, physical drying and levelling can be prolonged allowing even better levelling (Fig. 7).

granulometria distinta bimodale, che sta ad indicare una veloce separazione di fase (Fig. 6).

MIGLIORANO SIA LE PROPRIETÀ FISICHE SIA LA COALESCENZA

I vantaggi generali offerti dai policaprolattoni sono simili nei sistemi a base acquosa e a base solvente. Anche le emissioni VOC possono essere ridotte dal momento che è meno pressante la necessità di utilizzare cosolventi ad evaporazione veloce. L'effetto esercitato sulla resistenza alla scalfittura e all'urto può essere ancora più pronunciato in questi casi, perché il peso molecolare delle acriliche a base acquosa solitamente supera quello di un'acrilata a base solvente convenzionale. La funzione dell'aggiunta dei policaprolattoni a bassa T_g e semicristallini può essere ancora più significativa in questi casi. Un inconveniente ben noto con i sistemi a base acquosa 2K PUR è la maggiore difficoltà nell'ottenere elevata brillantezza e ridotta velatura per via del disegno di una superficie reticolata caratterizzata dalla forma particolare data dalle goccioline residue dell'emulsione.

Eppure, questo effetto può essere ridotto aggiungendo un cosolvente organico che riduca la T_g e la temperatura minima filmogena (MFFT), promuovendo la coalescenza e il livellamento durante il processo di essiccazione fisica.

I policaprolattoni a bassa viscosità possono assolvere la stessa funzione, ma diversamente dal caso di un solvente organico che evapora velocemente, essi rimangono nel film e l'essiccazione fisica e il livellamento possono essere prolungati per un effetto migliore (Fig. 7).

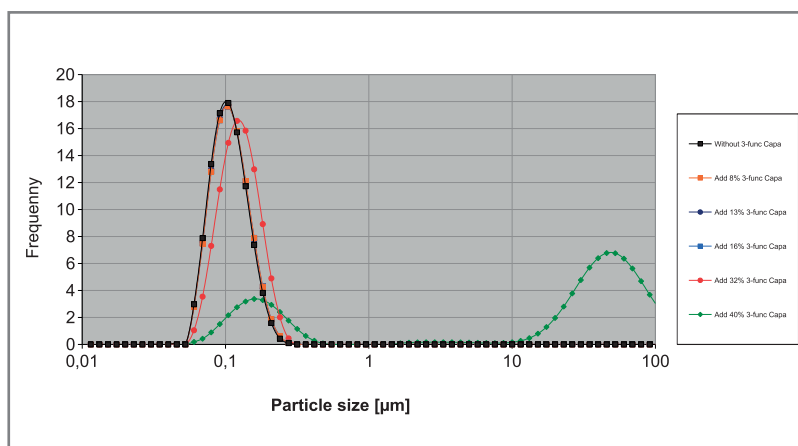


Fig. 6 Effect of additions of 3-functional caprolactone (wt-%) on particle size distribution of an uncured acrylic emulsion
Effetto esercitato dall'aggiunta dei caprolattoni trifunzionali (peso %) sulla distribuzione granulometrica di una emulsione non reticolata

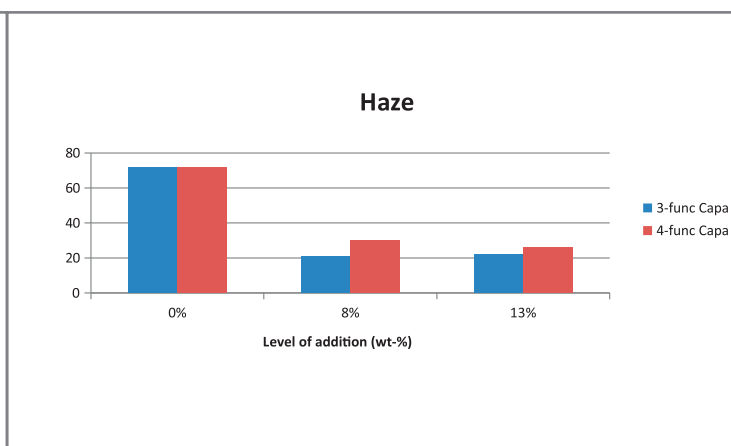


Fig. 7 Haze measured on WB 2K PUR formulations modified with caprolactones - cured with a hydrophilic HDI-trimer
Velatura misurata su formulazioni WB 2K PUR, modificate con caprolattoni, reticolate con trimero HDI idrofilo

BENEFITS OF POLYCAPROLACTONES SUMMARISED

Polycaprolactones are aliphatic, liquid, solvent free polyols suitable as reactive diluents.

When partly replacing conventional hydroxyl functional resins, they should be regarded as normal raw materials, but formulations should be balanced in order to take advantage of their unique properties. Even though they are aliphatic, semi-crystalline polyols with low T_g , a balance can easily be found where flexibility, impact resistance and abrasion resistance can be significantly improved without compromising hardness or chemical resistance. This makes them suitable for demanding applications where good mechanical properties are needed in order to provide properties such as stone chip resistance, abrasion resistance and rain erosion resistance.

Polycaprolactone polyols should preferably be used as resin modifiers in formulations that need to be taken to the next level, where they can improve sustainability by prolonging life-cycles and reducing emissions.

RIEPILOGO DEI VANTAGGI OFFERTI DAI CAPROLATTONI

I policaprolattoni sono polioli alifatici, liquidi ed esenti da solventi, idonei come diluenti reattivi.

Quando sostituiscono parzialmente le resine idrossi-funzionali convenzionali, essi dovrebbero essere considerati materie prime ordinarie, bilanciando però le formulazioni per trarre vantaggio dalle loro proprietà uniche. Sebbene essi siano polioli alifatici semicristallini a bassa T_g , è facile trovare l'equilibrio migliorando in modo considerevole la flessibilità, la resistenza all'urto e all'abrasione senza per questo compromettere la durezza e la resistenza agli agenti chimici. Questo li rende adatti ad applicazioni esigenti dove siano richieste buone proprietà meccaniche ai fini della resistenza alle schegge, all'abrasione e all'erosione da pioggia. I polioli policaprolattoni dovrebbero preferibilmente essere utilizzati come modificatori di resine nelle formulazioni a cui devono essere apportate migliorie e che devono offrire una superiore sostenibilità prolungando i cicli di vita e riducendo le emissioni.