

# Innovative high-performance polyurethane hardeners: efficiency, sustainability and more

## Indurenti poliuretanic innovativi e di alta prestazione: non solo efficacia e sostenibilità



M. Almató

Eva Tejada and Maria Almató, Covestro Spain

Christoph Irle and Andreas Hecking, Covestro Deutschland AG, Srba Tasic, MS Global Ag

### INTRODUCTION

For many years polyurethane (PU) coatings have been established as the industry standard for high performance, efficient and robust coatings processes. Formulating polyurethane coatings in most cases starts by choosing the right polyol. The huge diversity of available alternatives is certainly an important argument supporting the unmatched competitiveness of PU technology. The hardener is often perceived to be just the polyol crosslinker, when in fact it can be the main differentiator for coating performance. Carefully selecting the hardener has a very significant impact on properties and processing of the coating. Three smart hardeners are highlighted, which trigger performance as well as sustainability and thus add value to polyurethane coatings.

### A NEW READY-TO-USE HYDROPHILIC POLYISOCYANATE HARDENER

One of the biggest steps made in the waterborne coatings chemistry was the market launch in 1991 of the first hydrophilic

### INTRODUZIONE

Da molti anni ormai i rivestimenti poliuretanic (PU) si sono affermati come standard industriale per il trattamento di rivestimenti di alta prestazione, efficaci e resistenti. La formulazione dei rivestimenti poliuretanic nella maggior parte dei casi inizia con la selezione del poliolo adeguato. La grande diversità delle alternative di polioli disponibili è certamente un tema importante a supporto della competitività delle tecnologie a base di PU. L'indurente viene spesso considerato un poliolo reticolante quando in realtà può essere l'aspetto più rilevante della prestazione del rivestimento. La selezione accurata dell'indurente esercita un impatto significativo sulle proprietà e sul trattamento del rivestimento. Vengono evidenziati tre indurenti intelligenti che potenziano la prestazione oltre alla sostenibilità, aggiungendo valore ai rivestimenti poliuretanic.

### NUOVO INDURENTE POLIISOCIANATO IDROFILO PRONTO PER L'USO

Uno dei principali passi avanti realizzati nel mondo dei processi chimici dei rivestimenti a base acquosa è stato il lancio sul mercato nel 1991 del primo poliisocianato idrofilo per rivestimenti, sviluppato dalla società Bayer MaterialScience (ora Covestro), che ha aperto le porte ai sistemi a base acquosa per molte applicazioni. Gli indurenti Covestro sono modificati mediante legame dell'agente idrofilizzante e il poliisocianato durante il processo di sintesi del prodotto, la cosiddetta idrofilizzazione interna che garantisce l'elevata prestazione del rivestimento anche a lungo termine. Allo stato attuale esistono due tipologie differenti di modificazione interna



polyisocyanate for coatings developed by former Bayer MaterialScience (now Covestro), which opened the door to the waterborne systems for a big number of new applications. Covestro's hardeners are modified by linking the hydrophilizing agent to the polyisocyanate during the synthesis of the product, the so-called internal hydrophilization, ensuring the high performance of the coating even in the long term run. Currently there are two different kind of internal modifications that can be used to develop materials: by means of polyether as hydrophilization agent or by means of an anionic salt for higher chemical resistance.

The new Bayhydur® 2858 XP is an anionically modified HDI/IPDI isocyanurate, which is as compatible with polyurethane and polyacrylate dispersions as a polyether modified grade while keeping highest chemical resistance in the film<sup>[1]</sup>.

Product is supplied in a ready-to-use form, since viscosity is adjusted with propylene glycol diacetate (PGDA) at suitable application viscosity. Coating producers can thus skip the solution process of the hardener and reduce the operation complexity. PGDA is a very convenient solvent regarding odor and indoor air emissions. Results on AgBB emissions tests based on a standard polyurethane dispersion have shown very low levels of emissions when using this hardener, making the product very attractive for on-site flooring coatings. Additionally, the supply form in PGDA requires no flammable hazards statements in the product labeling, which is an additional advantage compared to other common solvents like MPA or MBA (e.g. Butoxyl). The IPDI building block contributes to the high film hardness, as it can be seen in the furniture coating properties in figure 1. Coatings based on Bayhydur® 2858 XP show furthermore increased application robustness with longer pot-life and great dried film surface at higher wet film thickness.

Considering the film properties and the processing advantages, this product is an excellent partner for polyurethane and polyacrylate dispersions in industrial and on-site 2K waterborne coatings.

#### FAST CURING CROSSLINKING AGENTS TO INCREASE PRODUCTIVITY

Automotive refinish coatings are one of the flagship applications for PU systems. Drying speed, performance and easy handling are key reasons behind the global success of PU technology at car repair workshops. When trying to formulate coatings with faster drying

che possono essere utilizzate per mettere a punto materiali: mediante polietere come agente idrofilizzante oppure mediante un sale anionico per una superiore resistenza chimica. Il nuovo Bayhydur® 2858 XP è un isocianurato HDI/IPDI a modificazione anionica, compatibile con le dispersioni poliuretatiche e poliaccrilate come la variante a modificazione polietere mantenendo l'alta resistenza chimica del film<sup>[1]</sup>.

Il prodotto è fornito pronto per l'uso, dal momento che la viscosità è regolata con il diacetato propilene glicole (PGDA) secondo la viscosità adeguata di applicazione. I produttori di vernici possono quindi evitare la diluizione dell'indurente riducendo in questo modo la complessità dell'operazione. Il PGDA è un solvente molto indicato per quanto concerne l'odore e le emissioni nell'atmosfera in ambiente interno. I risultati dei test sulle emissioni AgBB, basati sulla dispersione poliuretatica standard hanno mostrato livelli di emissioni molto bassi nei casi in cui si usi questo indurente, tali da rendere il prodotto molto interessante per rivestimenti di pavimentazioni. Inoltre, la forma in PGDA non richiede avvertenze del rischio di infiammabilità nell'etichettatura del prodotto, un vantaggio aggiuntivo rispetto ad altri solventi comuni come MPA o MBA (ad es. Butoxyl). Il blocco da costruzione IPDI contribuisce alla elevata durezza del film, come si può osservare nelle proprietà del rivestimento per articoli di arredamento riportate nella figura 1.

I rivestimenti a base di questo prodotto mostrano una superiore resistenza nell'applicazione con una pot life

Coating based on Bayhydur® 2858 XP	
Miscibility	5
Sand dry (T1)	approx. 25'
Fully dry (T4)	approx. 4 h 40'
Pendulum hardness (s,König), 1 / 7d at RT	135 / 160
Water resistance - 24h	5
Coffee resistance - 16h	5
Red wine resistance - 6h	5
Ethanol resistance - 1h	5

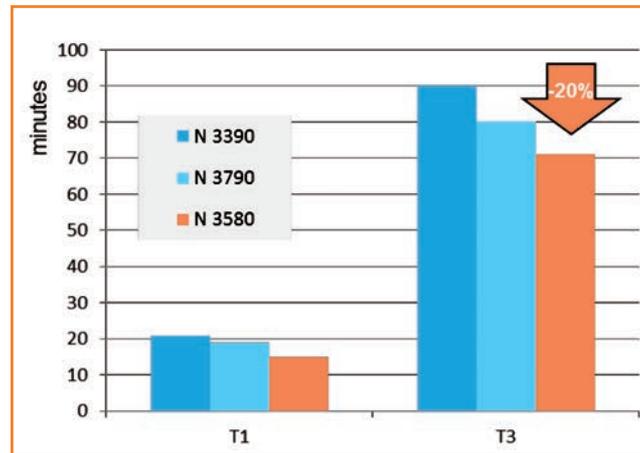
5=very good, 1=very bad  
Chemical resistances according DIN 12720, 120 g/m<sup>2</sup> wet on melamine, dried overnight at 50°C



Fig. 1 White pigmented 2K WB coating for furniture based on Bayhydro® A 2651 (secondary acrylic polyol dispersion) at NCO: OH ratio= 1.5  
Rivestimento 2K WB pigmentato bianco per articoli di arredamento a base di Bayhydro® A 2651 (dispersione secondaria di poliolo acrilico) con rapporti NCO:OH pari a 1,5

speed, producers are mainly focused on the polyol component, usually changing the composition of the solvents or polyols used. However, drying speed can be also influenced by optimizing the hardener component, while the polyol component may remain unchanged.

The exchange of the hardener from standard HDI isocyanurate (Desmodur® N 3390 - with an average functionality of approx. 3,5) to a higher functional HDI isocyanurates (Desmodur® N 3790 - average functionality of approx. 4,5) leads to a significant improvement of drying speed. High average NCO-functionality leads to faster molecular weight



**Fig. 2** Drying time defined according to definition in EN ISO 9117-5. Drying level T1 determined with glass spheres and drying level T3 with 200 g load during 60s  
**Tempi di essiccazione definiti in base alla definizione in EN ISO 9117-5. Livello di essiccazione T1 determinato con le sfere vetrose e livello di essiccazione T3 con un carico di 200 g per 60 s**

di durata maggiore e ampia superficie del film essiccato con spessori del film bagnato superiori. Considerate le proprietà del film e i vantaggi nel trattamento, Bayhydur® 2858 XP è un eccellente prodotto da associare per le dispersioni poliuretaniche e poliacrilate nei rivestimenti d'uso industriale e a base acquosa bicomponenti.

#### AGENTI RETICOLANTI A INDURIMENTO RAPIDO PER UNA SUPERIORE PRODUTTIVITÀ

I rivestimenti per autoritocco rappresentano le applicazioni principali per sistemi PU. La velocità di essiccazione, la prestazione e

build up during crosslinking and thus faster hardness development. Generally, a time saving of 10% to 25% can be expected in medium / high solids formulations. Key application parameters, such as pot life and appearance, are widely untouched. Also to be noticed is a remarkable improvement of chemical resistance, in particular during the first days after application.

What if we increase functionality further up? Our new smart crosslinking agent Desmodur® N 3580 is highly branched and has an average NCO-functionality around 6. It also exhibits a truly low viscosity of 500 mPa•s and a solid content of 80%. Through its highly branched structure, formulations based on this hardener achieve faster curing and quite high hardness. The molecular design of the smart hardener also promotes the flexibility of respective formulations. In other words, the combination of hardness and flexibility, which is one key feature of PU systems, is particularly pronounced<sup>[2]</sup>. When combined with suitable polyols, it is possible to formulate car repair coatings with high chemical resistance that cure extremely quickly. In addition, the elastic molecular structure of Desmodur N 3580 adds important features to the coatings performance: pronounced self-healing of hard clear coats and significantly improved adhesion, for example on plastic substrates or basecoats.

The performance of the product, as described, is a particularly good fit to the requirements of the plastic coatings industry: hardness development is significantly faster, while end hardness is on the same level. This means: best coatings results in significantly reduced cycle times, without sacrificing low temperature elasticity. Also, coated parts can be handled safely after a relatively short drying period.

### HIGH PERFORMANCE ENABLED BY NATURE

Sustainability is increasingly impacting on the purchasing decisions of customers, brand owners and consumers. Bio-based polyols have existed, but up to now the limiting factor in developing bio-based polyurethanes has been the crosslinkers. Covestro launched Desmodur® eco N 7300,

la facile manipolabilità sono gli aspetti chiave del successo globale della tecnologia PU nelle officine di riparazione delle automobili. Al momento di formulare i rivestimenti ad una velocità di essiccazione superiore, i produttori si concentrano principalmente sul componente poliolo, modificando solitamente la composizione dei solventi o dei polioli utilizzati. Tuttavia, la velocità di essiccazione può essere influenzata anche dall'ottimizzazione del componente indurente, mentre il poliolo potrebbe rimanere invariato. Lo scambio dell'indurente dall'isocianurato HDI (Desmodur® N 3390 con una funzionalità media di circa 3,5) agli isocianurati HDI ad elevata funzionalità (Desmodur® N 3790 – funzionalità media pari a circa 4,5) determina un miglioramento significativo della velocità di essiccazione. Una elevata funzionalità media NCO determina il veloce consolidamento del peso molecolare durante la reticolazione e quindi uno sviluppo della durezza più repentino. In generale, un risparmio di tempo dal 10% al 25% è prevedibile nelle formulazioni medio/alto solido. I parametri di applicazione chiave, come la pot life e le proprietà estetiche rimangono invariate. E' opportuno osservare anche che vi è un miglioramento significativo della resistenza chimica, in particolare durante i primi giorni che seguono l'applicazione. Cosa succede se si aumenta ulteriormente la funzionalità? Il nuovo agente reticolante Desmodur® N 3580 è molto ramificato e presenta una funzionalità NCO pari a 6. Esso presenta inoltre una viscosità piuttosto bassa di 500 mPa•s e contenuto solido pari all'80%. Grazie a questa struttura altamente ramificata, le formulazioni a base di questo indurente reticolano più velocemente sviluppando una durezza piuttosto elevata. La struttura molecolare dell'indurente intelligente promuove anche la flessibilità delle rispettive formulazioni. In altri termini, la combinazione di durezza e di flessibilità, che è una caratteristica chiave dei sistemi PU, è piuttosto pronunciata<sup>[2]</sup>. Grazie alla combinazione con i polioli adatti, è possibile formulare rivestimenti di autoritocco dotati di una elevata resistenza chimica, che reticolano velocemente. Oltre a questo, la struttura molecolare elastica di 3580 va ad aggiungersi come ulteriore caratteristica della prestazione dei rivestimenti: autorigenerazione degli strati trasparenti duri e un'adesione molto più pronunciata, ad esempio su substrati plastici o strati di fondo. La prestazione del prodotto N 3580, come è stata descritta, si addice molto bene ai requisiti dettati dall'industria produttrice di rivestimenti: lo sviluppo della durezza è molto veloce mentre la durezza finale rimane la medesima. Ciò sta a significare che i rivestimenti migliori presentano durate cicliche molto ridotte senza dover sacrificare l'elasticità



**Fig. 3 Structural formulas of Pentamethylene diisocyanate (PDI) and PDI trimer. The carbon atoms from biomass are shown in green**  
**Formula strutturale del pentametilene diisocianato (PDI) e trimero PDI. Gli atomi di carbonio dalle biomasse sono riportati in verde**

the new high-performance hardener made from renewable feedstock. It is the perfect reaction partner to the bio-based polyols, already used in polyurethane coatings and adhesives<sup>[3]</sup>. Now these coatings can be formulated almost entirely from bio-based components.

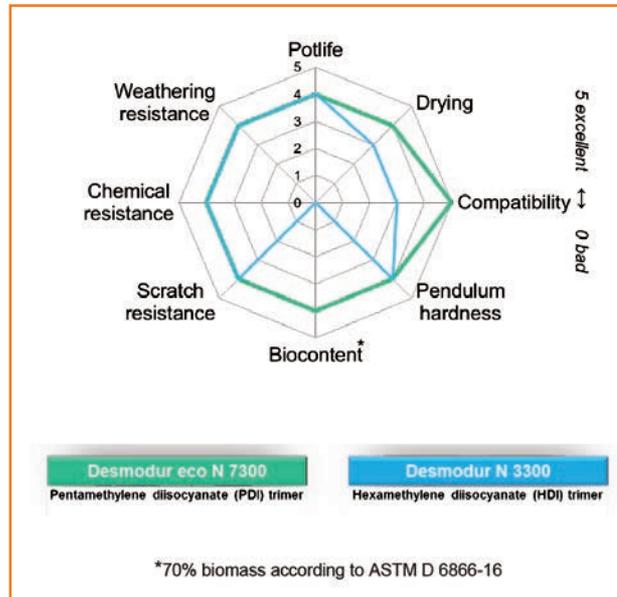
Desmodur<sup>®</sup> eco N 7300 is a trimer of pentamethylene diisocyanate (PDI), 70% of whose carbon content comes from biomass, therefore reduces significantly the use of fossil resources. Furthermore PDI is produced using energy-efficient gas-phase technology, to assure the minimum impact on the carbon footprint.

The new hardener was developed for the same applications as

a basse temperature. Inoltre, le parti rivestite possono essere trattate in modo sicuro dopo un periodo di essiccazione relativamente breve.

**ALTE PRESTAZIONI RESE POSSIBILI IN MODO NATURALE**

La sostenibilità sta esercitando un impatto sempre più evidente sulle decisioni di acquisto della clientela, proprietari di marchi e consumatori. I polioli di origine naturale sono disponibili, ma finora il fattore di limitazione dello sviluppo dei poliuretani di origine naturale è stato il reticolante. Covestro ha lanciato Desmodur<sup>®</sup> eco N 7300, il nuovo indurente di alta prestazione derivato da materie prime rinnovabili. Si tratta del partner ideale reattivo dei polioli di origine naturale, già in uso nei rivestimenti e adesivi poliuretanic<sup>[3]</sup>. Attualmente questi rivestimenti pos-



**Fig. 4 Properties of coatings based on the new bio-based hardener (green curve), compared with those containing the petro-based HDI hardener (blue curve)**  
**Proprietà dei rivestimenti a base del nuovo indurente di origine naturale (curva verde) confrontate con quelli contenenti l'indurente HDI di origine fossile (curva blu)**

the successful HDI-based hardener Desmodur® N 3300 from Covestro, a well-established product for automotive OEM coatings, automotive refinishing, industrial and anti-corrosion as well as wood coatings. Coatings formulated with this component show the same performance as formulated with a conventional hardener in terms of weathering, scratch and chemical resistance, hardness or processing (pot life). They even dry slightly faster. The bio-based hardener offers major advantages when it comes to compatibility, particularly with highly functionalized polyols.

This fact can be illustrated using examples of coatings formulated with highly branched polyesters: the gloss of the petrochemical coating is measurably and visibly lower than that of the bio-based coating. Reason for gloss reduction is the lack of compatibility between the hardener and the polyester. For coating manufacturers, the better compatibility of the new hardener offers greater freedom in formulation work. Covestro is using the new PDI as a building block for a new technology platform. Blocked, hydrophilic, silanized and waterborne polyurethane dispersions have already been developed and tested during the development phase of Desmodur® eco N 7300. The properties of those modified systems are very similar to those of the established HDI products.

### CONCLUSIONS

A series of innovative high-performance hardeners are the innovative contribution to more efficient, sustainable and reliable polyurethane coatings. A universal hydrophilic, ready to use hardener has been developed for demanding 2K water-based PU applications when easy handling and versatility matters. For 2K solvent-based PU coatings a unique, high functional aliphatic hardener is a perfect solution, providing very fast drying, perfect adhesion, excellent chemical resistance and self-healing properties. Desmodur® eco N 7300 based on PDI is the first PU crosslinker with a significant renewable content that enables the production of more sustainable PU coatings without sacrificing its high performance. Such innovative hardeners results in more efficient coatings processes and delivers significant added value to multiple coatings applications.

### LITERATURE

- [1] "Waterborne Wood coatings made easy", M. Almato, E. Tejada, J. García, Polymers Paint Colour Journal, 04-2016.
- [2] "Low-viscosity, high-functionality crosslinker", C. Irle, J. Weikard, European Coatings Journal 11-2015.
- [3] "High performance enabled by nature", G. Behnken, A. Hecking, B. Vega, European Coatings JOURNAL, 01-2016.

sono essere formulati quasi interamente dai componenti di origine biologica. Il prodotto è un trimero del pentametilene diisocianato (PDI), il cui contenuto di carbonio al 70% deriva dalla biomassa, da cui deriva la riduzione significativa dell'utilizzo di risorse di origine fossile. Inoltre il PDI è prodotto con l'ausilio della tecnologia di efficientamento energetico nella fase gassosa per garantire l'impatto minimo sull'impronta al carbonio. Il nuovo indurente è stato sviluppato per le stesse applicazioni dell'indurente a base di HDI Desmodur® N 3300 di Covestro, un prodotto consolidato per rivestimenti OEM automotive, per autoritocco, come prodotto d'uso industriale e anticorrosivo così come per rivestimenti per legno. I rivestimenti formulati con questo componente offrono la stessa prestazione di quelli formulati con un indurente convenzionale, in termini di resistenza alle intemperie, resistenza alla scalfittura e chimica, durezza o trattamento (pot life). Inoltre, essi essiccano più velocemente. L'indurente di origine naturale offre i vantaggi più importanti in quanto a compatibilità, in particolare in presenza di polioli ad alta funzionalità. Questo fatto può essere spiegato con esempi di rivestimenti formulati con poliesteri molto ramificati: la brillantezza dei rivestimenti di origine fossile è visibilmente inferiore a quella dei rivestimenti di origine naturale. La ragione della riduzione della brillantezza è la mancata compatibilità fra l'indurente e il poliestere. Per i produttori di rivestimenti, la superiore compatibilità del nuovo indurente offre una maggiore libertà nel lavoro di formulazione. Covestro utilizza il nuovo PDI come blocco da costruzione per una nuova piattaforma tecnologica. Le dispersioni poliuretatiche a base acquosa, bloccate, silanizzate e idrofile sono già state sviluppate e analizzate durante la fase di sviluppo di Desmodur® eco N 7300. Le proprietà di questi sistemi modificati sono molto simili a quelle dei prodotti HDI consolidati.

### CONCLUSIONI

Lo sviluppo di una serie di indurenti di alta prestazione rappresenta il contributo innovativo alla realizzazione di rivestimenti poliuretanicamente efficienti, sostenibili e affidabili. È stato messo a punto un indurente universale idrofilo, pronto per l'uso per esigenti applicazioni PU 2K a base acquosa, dotato dei requisiti di facile trattamento e versatilità. Per i rivestimenti PU 2K a base solvente, un indurente alifatico e ad alta funzionalità rappresenta una soluzione perfetta, a essiccazione veloce, adesione ottimale, eccellente resistenza chimica e proprietà di autorigenerazione. Desmodur® eco N 7300 a base di PDI è il primo reticolante PU con contenuto rinnovabile significativo per la produzione di rivestimenti PU più sostenibili senza sacrificarne l'alta prestazione. Questi indurenti innovativi permettono processi di rivestimento più efficaci aggiungendo valore ad applicazioni di rivestimento multiple.