

🇬🇧 Polyurethane crosslinker for internal wood coatings applications

🇮🇹 Reticolante poliuretano per l'applicazione di rivestimenti su legno in ambiente interno

Rolf Klucker - VENCOREX



R. Klucker



INTRODUCTION

Waterborne 2-pack PUR coatings are among the preferred coatings systems in the industrial paint industry. This is also confirmed for wood- and parquet coatings. These systems are in line with the usual VOC-regulations. For faster drying and improved blocking and stacking resistances blends of HDI- and IPDI-derivatives are used. An appropriate adjustment of the blend ratio of these derivatives allows to accelerate the physical drying without making the film brittle.

Despite the progress in the development of waterborne 2-pack polyurethane wood coating systems, there is still backlog demand for the reduction of hazardous indoor emissions, in particular with respect to the requirements of the German AgBB-evaluation scheme for volatile organic components of construction materials. Also, there is room for improvement of the wood warming ("Anfeuerung") of waterborne PUR lacquers to



INTRODUZIONE

I rivestimenti PUR bicomponenti a base acquosa si collocano fra i prodotti di scelta nell'industria produttrice di pitture d'uso industriale. La stessa tendenza si registra per i rivestimenti per legno e parquet. Questi sistemi sono in linea con le attuali normative VOC.

Per un'essiccazione più rapida e una superiore resistenza al blocking e all'impilamento si utilizzano i derivati HDI e IPDI. La regolazione idonea del rapporto miscela di questi derivati consente di accelerare il processo di essiccazione fisica senza rendere fragile il film. Nonostante i progressi raggiunti nello sviluppo dei sistemi di rivestimento a base di poliuretano bicomponenti a base acquosa per legno, persiste l'esigenza di ridurre le emissioni pericolose in ambiente interno, in particolare in riferimento ai requisiti dello schema di valutazione tedesco AgBB per i componenti organici volatili dei materiali da costruzione. Inoltre, vi è ancora spazio

Fig. 1 PGDA emission of a 2-pack PUD parquet lacquer formulation, applied in 3 layers of 105 g/m² wet on oak with 24 hours drying between the different layers, followed by 48 hours storage under controlled conditions: 23°C at 50% relative humidity

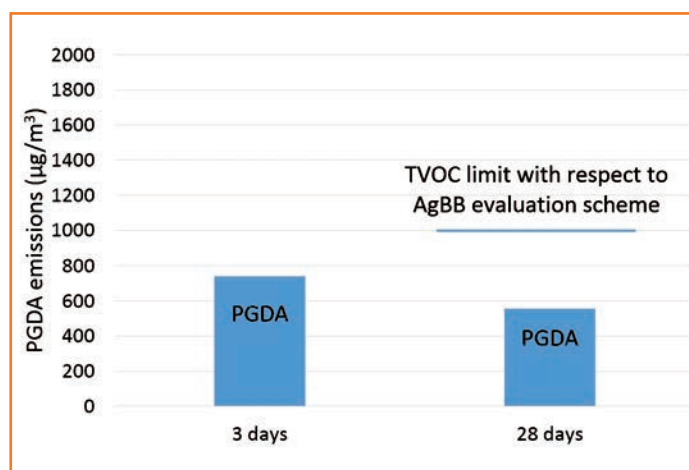


Fig. 1 Emissione PGDA di una formulazione di smalto PUD bicomponente per parquet, applicata in 3 strati di prodotto bagnato di 105 g/m² su legno di quercia e 24 ore di essiccazione fra i diversi strati, a cui fa seguito lo stoccaggio per 48 ore in condizioni controllate: 23°C in condizioni di umidità relativa al 50%



match the visual aspect of solvent borne wood coating systems. The choice of an appropriated solvent for the dilution of the hardener component is key in order to formulate AgBB-compliant PUR wood coating systems.

LOW ODOUR SOLVENTS

The present EU listing of values of the lowest concentrations of interest (EU-LCI-values), which is based on toxicological evaluation of the emitted substances, gives good guidance for the choice of appropriate solvents. Propylene glycol diacetate (PGDA), having a LCI-value of 5300 µg/m³, below which no adverse effect is suspected, represents a particularly interesting solvent choice.

The dilution of a hybrid hardener based on HDI- and IPDI- derivatives with PGDA allows to formulate a ready-to-use part B with a viscosity of approximately 380 mPa.s at 25°C with a solids content of 69% and 12.4% of NCO content.

This hardener is used at a blend ratio of A/B-part = 9/1 in a waterborne 2-pack parquet lacquer based on a PUD. The evaluation of the emissions of this formulation with respect to the AgBB-scheme resulted in PGDA concentrations of 739 µg/m³ and 556 µg/m³ after respectively 3 and 28 days (Fig. 1).

These values are with respect to the AgBB-scheme significantly below the upper limit of LCI scale, which is $R_i = C_i/LCI_i \leq 1$. Also, the emissions are significantly below the respectively after 3 and 28 days admitted limits of the total sums of all volatile organic compounds (TVOC).

This specific in PGDA diluted hardener allows, dependent on the composition of the A part,



per le migliori da apportare all'intensificazione degli effetti cromatici su legno ("Anfeuerung") degli smalti PUR a base acquosa per uguagliare l'impatto visivo dei rivestimenti a base solvente per legno. La scelta di un solvente appropriato per la diluizione del componente indurente è fondamentale per formulare i sistemi di rivestimenti PUR per legno conformi ad AgBB.

SOLVENTI CHE EMANANO MENO ODORE

L'elenco attuale EU dei valori delle concentrazioni minime di interesse (valori EU-LCI), che si basa sulla valutazione tossicologica delle sostanze emesse, fornisce una guida affidabile alla scelta dei solventi appropriati. Il propilene glicole diacetato (PGDA)

con un valore LCI di 5300 µg/m³, al di sotto del quale non si sospetta alcun effetto indesiderato, rappresenta la scelta idonea del solvente.

La diluizione dell'indurente ibrido a base dei derivati HDI e IPDI con PGDA consente di formulare un componente B pronto all'uso dotato di una viscosità pari a circa 380 mPa.s a 25°C con contenuto solido del 69% e il 12,4% di contenuto NCO.

Questo indurente è utilizzato con un rapporto miscela delle parti A/B = 9/1 in uno smalto per parquet bicomponente a base acquosa a base di PUD.

La valutazione delle emissioni di questa formulazione riguardo allo schema AgBB ha dato concentrazioni PGDA pari a 739 µg/m³ e 556 µg/m³ dopo 3 e 28 giorni rispettivamente (Fig. 1).

Questi valori, rispetto allo schema AgBB sono ben al di sotto del limite massimo della scala LCI, che è $R_i = C_i/LCI_i < 1$. Inoltre, le

Tab. 1 Part A formulation of the used 2-pack-PUR parquet lacquer. Part A is blended with part B in a 9/1 ratio

Product <i>Prodotto</i>	Mass <i>Massa</i>	Function <i>Funzione</i>	Supplier <i>Fornitore</i>
U 9150	85,7	Polyurethane dispersion <i>Dispersione poliuretanica</i>	Alberdingk Boley
BYK 024	0,8	Defoamer <i>Antischiuma</i>	BYK-Chemie
TEGO Foamex 845	0,4	Defoamer <i>Antischiuma</i>	Evonik
BYK 346	0,4	Levelling agent <i>Livellante</i>	BYK-Chemie
Diethylene glycol mono butyl ether <i>Dietilen glicole mono butil etere</i>	4,0	Coalescent agent <i>Coalescente</i>	
DI-Water <i>Acqua-DI</i>	8,0	Diluent <i>Diluente</i>	
TEGO ViscoPlus 3030	0,7	Rheology modifier <i>Modificatore reologico</i>	Evonik
Sum <i>Somma</i>	100,0		

Tab. 1 Parte A della formulazione dello smalto PUR bicomponente per parquet, miscelata con la parte B in un rapporto 9/1



the formulation of 2-pack wood coatings complying with the requirements of the AgBB-scheme.

This study illustrates the influence of this hardener dilution (A) on the application and usage properties of a parquet

Tab. 2 Part A formulation of the used 2-pack-PUR furniture varnish. The A part is cross-linked with the B part at a stoichiometric ratio of NCO/OH = 1,3/1

Product <i>Prodotto</i>	Mass <i>Massa</i>	Function <i>Funzione</i>	Supplier <i>Fornitore</i>
Setaqua 6522	45,1	Acrylic polyol dispersion <i>Dispersione poliolo acrilica</i>	Allnex
Setaqua 6516	45,1	Acrylic polyol emulsion <i>Emulsione di poliolo acrilico</i>	Allnex
BYK 024	0,45	Defoamer <i>Antischiuma</i>	BYK-Chemie
BYK 346	0,35	Levelling agent <i>Livellante</i>	BYK-Chemie
DI-Water <i>Acqua-DI</i>	9,00	Diluent <i>Diluente</i>	
Sum <i>Somma</i>	100,0		

Tab. 2 Parte A della formulazione della vernice PUR bicomponente per mobili. La parte A è stata reticolata con la parte B secondo un rapporto stechiometrico di NCO/OH = 1,3/1

lacquer and a wood furniture formulation (Tab. 1 and 2), and compares it to alternative water dispersible poly-isocyanate hardeners. These are similar hybrids, based on HDI- and IPDI-derivatives with 69% solids content in butoxyl (B), and a HDI-based hardener at 70% solids in PGDA (C) (Tab. 3).

LONG POT-LIFE

Pot-life is a key criteria upon the use of 2-pack PUR wood coating systems. In the present study the pot-life has been evaluated by the evolution of the final gloss.

For the PUD based parquet lacquer no significant time dependent evolution of gloss could be observed during the observation period, while the gloss of the polyol based



emissioni sono di molto inferiori ai limiti ammessi delle somme totali dei composti organici volatili (TVOC), rispettivamente dopo 3 e 28 giorni.

Questo indurente specifico diluito in PGDA consente, in base alla composizione della parte A, la formulazione dei rivestimenti bicomponenti per legno conformi ai requisiti dello schema AgBB.

Questo studio descrive l'influsso esercitato dalla diluizione di questo indurente (A) sulle proprietà di applicazione e utilizzo di uno smalto per parquet e su una formulazione per mobile d'arredamento (Tab 1 e 2) comparandolo con gli indurenti alternativi poliisocianati idrosolubili. Questi sono ibridi simili fra loro, a base dei derivati HDI IPDI con il 69% di contenuto solido in butoxyl (B) e un indurente a base di HDI con il 70% di contenuto solido in PGDA (C) (Tab. 3).

LUNGA POT LIFE

La pot life rappresenta un criterio chiave per l'uso dei sistemi di rivestimento PUR bicomponenti per legno. In questo studio la pot life è stata valutata osservando l'evoluzione della brillantezza finale.

Per quanto riguarda lo smalto per parquet a base di PUD non si è osservata durante il periodo dedicato un'evoluzione significativa della brillantezza in funzione del tempo, mentre si è riscontrata una certa diminuzione della brillantezza della vernice per arredamento a base di polioli in relazione al tempo.

Gli indurenti A e B mostrano dopo 4 ore, una perdita della brillantezza di circa il 3% rispetto al 6% dell'indurente C. In entrambe le formulazioni si è osservato un alto grado di brillantezza per i due indurenti ibridi A e B e in particolare per l'indurente A diluito con il solvente PGDA. Ciò riflette l'eccellente disperdibilità di questo indurente nei sistemi PUD e PUR bicomponenti, a indicare una pot life dipendente dal sistema pari ad almeno 4 ore.

TEMPI DI ESSICCAZIONE BREVI

I tempi di essiccazione dei sistemi sono stati valutati per le fasi di essiccazione T1 fino a T3 (DIN EN ISO 1517). Come previsto, lo smalto per parquet dà tempi di essiccazione più brevi della vernice per mobili d'arredamento (Fig. 2)

Con lo smalto per parquet, gli indurenti ibridi presentano nella fase di essiccazione T1 soltanto un leggero vantaggio rispetto all'indurente C, mentre recuperano un 25% nella fase T3. Per quanto riguarda la vernice per mobili d'arredamento si osserva una tendenza simile per gli indurenti ibridi con un miglioramento dei tempi di essiccazione rispetto all'indurente C del 35 e 42% rispettivamente per le fasi di essiccazione T2 e T3. Ciò è dovuto ai derivati IPDI nell'indurente ibrido che



furniture varnish slowly decreased as function of time. The hardeners A and B show after 4 hours a loss of gloss of about 3% compared to 6% for hardener C. In both formulations high degrees of gloss are observed for the two hybrid hardeners A and B, and in particular for the hardener A diluted with PGDA solvent. This reflects the excellent dispersibility of this hardener in PUD's and 2-pack PUR systems, indicating a system depending pot-life of at least 4 hours.

SHORT DRYING TIMES

The drying times of the systems have been evaluated for the drying stages T1 through T3 (DIN EN ISO 1517). As expected, the parquet lacquer has shorter drying times than the furniture varnish (Fig. 2).

With the parquet lacquer the hybrid hardeners show at drying stage T1 only a slight advantage over hardener C, while they have a 25% advantage at stage T3. For the furniture varnish a similar trend is observed for the hybrid hardeners with drying time improvements compared to hardener C of respectively 35% and 42% for the drying stages T2 and T3. This is due to the IPDI-derivatives in the hybrid hardener, which have, compared to the HDI-derivatives, a higher glass transition temperature. This is also reflected by increased pendulum hardness for the hybrid hardeners. The parquet lacquer has about 18% higher film hardness with hardeners A and B compared to C.

IMPROVED BLOCKING- AND STACKING RESISTANCE

High productivity, good blocking- and stacking-resistance are key for furniture varnishes. The stacking resistance of the furniture varnish has been evaluated for 100 µm wet Films applied to black and white Leneta-Cards and forced dried at 50°C for different times, before being



presentano, rispetto ai derivati HDI, una temperatura di transizione vetrosa superiore. Questo si riflette anche sulla maggiore durezza al pendolo per gli indurenti ibridi. Lo smalto per parquet presenta una durezza del film superiore di circa il 18% con gli indurenti A e B rispetto a C.

Tab. 3 Tested Hardener and their dilutions

Hardener Indurente	Product Prodotto	Properties Proprietà	NCO	Supplier Fornitore
A	Easaqua X D870	69% solids in PGDA 69% solido in PGDA	12,4%	Vencorex
B	Easaqua X D803	69% solids in Butoxyl 69% solido in Butoxyl	12,2%	Vencorex
C	Easaqua M502	Diluted to 70% solids in PGDA Diluito nel 70% solido in PGDA	18,3% diluted 18,3% diluito	Vencorex

Tab. 3 Indurente testato e diluizioni

MAGGIORE RESISTENZA AL BLOCKING E ALL'IMPILAMENTO

L'elevata produttività, la resistenza al blocking e all'impilamento sono molto importanti per le vernici per mobili d'arredamento. La resistenza all'impilamento della vernice per mobili d'arredamento è stata valutata su film bagnati

con spessore di 100 µm, applicati su schede Leneta bianche e nere e sottoposte ad essiccazione superficiale a 50°C per diversi lassi di tempo prima di essere ripiegati e pressati a 150 g/cm² per 1 ora a 50°C. Dopo aver aperto le schede è stato valutato l'aspetto delle superfici di contatto.

Nella Tabella 4 sono presentati i risultati per diverse durate dei cicli di essiccazione. Gli indurenti ibridi A e B danno prova di una maggiore resistenza all'impilamento rispetto a C.

Essi danno una superiore

Fig. 2 Times to reach the drying stages T1, T2 and T3 for the furniture varnish formulation in combination with the different tested hardeners

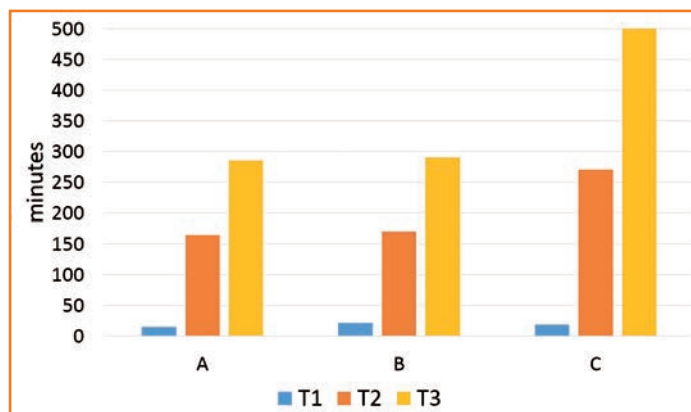


Fig. 2 Tempi per raggiungere le fasi di essiccazione T1, T2 e T3 per quanto riguarda la formulazione della vernice per mobili d'arredamento in combinazione con i diversi indurenti testati



folded together and pressed with 150 g/cm² for 1 hour at 50°C. After unfolding the cards the aspect of the contact surfaces has been evaluated.

Table 4 shows the results for different drying times. The hybrid hardeners A and B assure compared to C improved stacking resistance. They provide an improved productivity while reducing energy consumption.

GOOD RESISTANCES

The three evaluated hardeners show with respect to EN 12720 (Fig. 3) very good chemical resistances.

In the case of the hybrid hardeners these performances are barely affected by the fast drying property, and show for the one in PGDA solvent a slight advantage in water



produttività riducendo i consumi di energia.

RESISTENZE SODDISFACENTI

I tre indurenti valutati in riferimento ad EN 12720, presentano resistenze chimiche molto soddisfacenti (Fig. 3).

Nel caso degli indurenti ibridi, queste prestazioni vengono scarsamente influenzate dalla proprietà di essiccazione veloce e mostrano per il materiale presente nel solvente PGDA un leggero vantaggio in quanto a resistenza all'acqua.

Nel test dell'abrasione Taber lo smalto per parquet presenta una resistenza molto soddisfacente in relazione a cia-

Tab. 4 Blocking- and Stacking resistance of the furniture formulation applied at 100 µm wet on a Leneta-card and after forced drying at 50°C

Drying times <i>Tempo di asciugatura</i>	Hardener A <i>Indurente A</i>	Hardener B <i>Indurente B</i>	Hardener C <i>Indurente C</i>
30 minutes	passed <i>passato</i>	passed <i>passato</i>	failed <i>fallito</i>
45 minutes	passed <i>passato</i>	passed <i>passato</i>	passed <i>passato</i>

Tab. 4 Resistenza al blocking e all'impilamento della formulazione per mobili, applicata su scheda Leneta con strato di 100 µm bagnato a cui fa seguito l'essiccazione artificiale a 50°C



resistance.

The parquet lacquer shows for any of the three tested hardeners very good resistance in the Taber-abrasion test (1000 rotations, CS10, 1000 g). Differences between hardeners are minor for both wood lacquers despite the higher end-hardness of the hybrid hardeners (Fig. 4). The good performance balance in the hybrid hardeners is due to the optimized blend between HDI- and IPDI-derivatives.

WOOD WARMING

The wood warming (“Anfeuerung”), often a weakness of waterborne 2-pack PUR varnishes, has been evaluated with a method developed by Niels Lutke Schipolt [1], which allows an objective evaluation of the wood warming. This method is based on the measurement of the colour difference Delta E* between a coated surface and

Fig. 4 Taber abrasion of the parquet lacquer after 1000 rotations with CS10 wheels at 1kg of charge

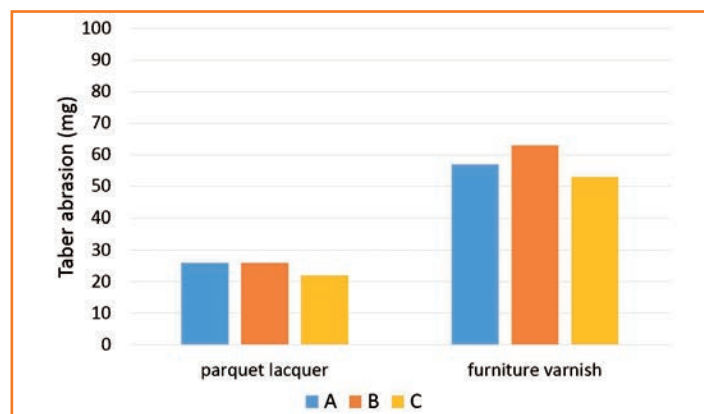


Fig. 4 Test dell’abrasione Taber dello smalto per parquet dopo 1000 rotazioni con ruote CS10 e carico di 1 kg

a non-coated wetted surface, allowing a classification of the visual wood warming effect between different varnishes. The smaller the measurable colour difference is, the better is the subjectively perceived wood warming. Figure 5 shows the colour differences for the different hardeners in comparison to the wetted wood panels, giving evidence for a significantly improved wood warming to be expected for

Fig. 3 Chemical resistances of the furniture varnish evaluated for 200 µm wet applications on glass panels with respect to EN 12720, scale: 0 – film destroyed, 5 – film without any visible alteration

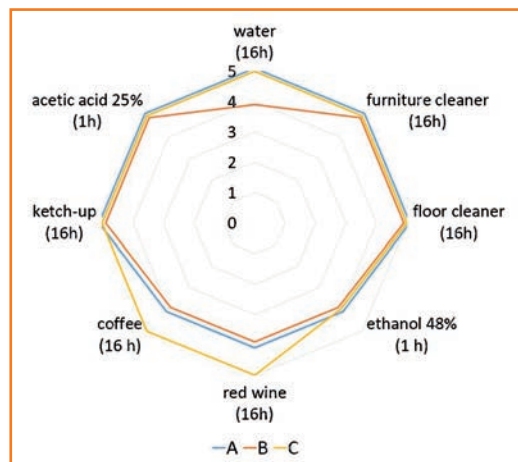


Fig. 3 Resistenza chimica della vernice per mobili, valutata in applicazioni di film di 200 µm bagnato su pannelli di vetro, in riferimento a EN 12720, scala 0 – film distrutto, 5 – film senza alterazioni visibili



scuno dei tre indurenti analizzati (1000 rotazioni, CS10, 1000 g).

Le differenze fra gli indurenti sono trascurabili in entrambi gli smalti per legno nonostante la superiore durezza finale degli indurenti ibridi (Fig. 4). Il buon bilanciamento delle prestazioni negli indurenti ibridi è dovuto alla miscela ottimizzata fra i derivati HDI e IPDI.

INTENSIFICAZIONE DELL’EFFETTO CROMATICO SUPERFICIALE DEL LEGNO

L’intensificazione degli effetti cromatici superficiali del legno (“Anfeuerung”), spesso un inconveniente delle vernici PUR bicomponenti a base acquosa, è stata valutata con un metodo sviluppato da Niels Lutke Schipolt [1], il quale rende possibile una valutazione obiettiva dell’intensificazione degli effetti cromatici del legno.

Questa tecnica si basa sulla misura delle differenze di colore Delta E* fra una superficie rivestita e una superficie bagnata non rivestita ai fini di una classificazione di tali effetti visibili fra diverse vernici. Quanto più è limitata la differenza cromatica misurabile tanto maggiore è l’effetto percepito del legno.

Fig. 5 Wood warming (“Anfeuerung”) evaluated on the basis of the colour difference between panels wetted with water and varnished ones. Values are averaged for 5 different evaluated panels

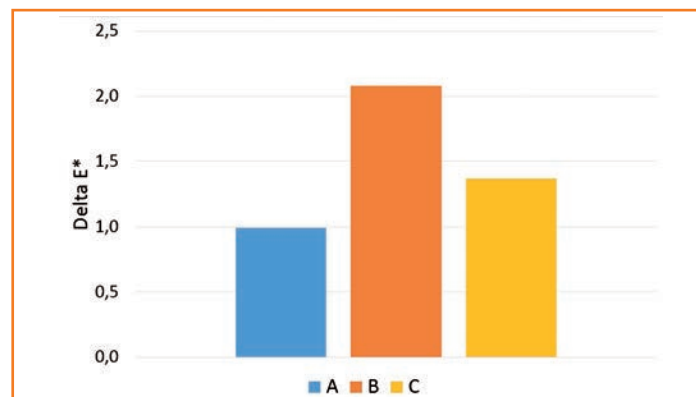


Fig. 5 Intensificazione degli effetti cromatici (“Anfeuerung”) valutata in base alla differenza cromatica fra i pannelli bagnati con acqua e vernice. I valori sono calcolati in media per 5 diversi pannelli valutati



hardeners diluted in PGDA solvent.

CONCLUSION

Hardener A shows that the further development of existing poly-isocyanate hardeners by an appropriate choice of its diluent and an optimized adjustment of the aliphatic derivative blend leads to a ready to mix hardener, which is particularly appropriated for aqueous 2-pack PUR wood coating systems imparting a well-balanced performance profile (Fig. 6).

LITERATURE

[1] Niels Lutke Schipholt, Factors influencing wet look of clear coatings on wood (“Anfeuerung”), Woodcoating Congress, October 16-19th, 2006 in Pragua.



Nella Figura 5 si osservano le differenze cromatiche per i vari indurenti rispetto ai pannelli di legno bagnati, da cui si evince il miglioramento significativo degli intensi effetti cromatici del legno, prevedibile negli indurenti diluiti nel solvente PGDA.

Fig. 6 Performance profile of the three evaluated poly-isocyanate hardeners (scale: 0 – bad, 5 – good performance)

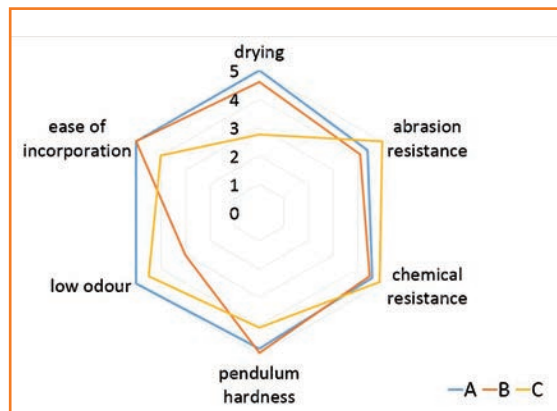


Fig. 6 Profilo prestazionale dei tre indurenti poliisocianati valutati (scala: 0 – pessima, 5 – prestazione soddisfacente)

CONCLUSIONI

L'indurente A dimostra che gli ulteriori sviluppi degli indurenti poliisocianati esistenti mediante la scelta appropriata del diluente e la regolazione ottimizzata della miscela di derivati alifatici forniscono un prodotto pronto da miscelare che si addice in particolare ai sistemi di rivestimento per legno PUR bicomponenti a base acquosa in quanto fornisce un profilo prestazionale ben bilanciato (Fig. 6).