

Oxazolidines: a useful aid to solving polyurethane formulation problems

Ossazolidine: uno strumento utile per risolvere i problemi delle formulazioni a base di poliuretaniche

Tushar Trivedi - INCOREZ



INTRODUCTION

Today's polyurethane formulators face a number of hurdles when trying to achieve the desired film properties and appearance for their systems. Whether the target is a high gloss finish for a VOC-compliant coating, a fast curing adhesive or a strong, flexible defect-free sealant, the issues facing PU formulators when attempting to develop new technologies include:

- Retaining and improving performance cure and physical properties of PU systems.
- Meeting legislation demands such as volatile organic component (VOC) reduction.
- Reducing toxicity by decreasing isocyanate concentration.

One of the biggest issues is the ongoing battle to deal with the presence of moisture often attracted through hydroscopic polyols and solvents or present in pigments, fillers and plasticisers. The reaction of moisture with isocyanate can seriously compromise performance (such as film strength) and appearance properties through the generation of carbon dioxide. Oxazolidine technology,



INTRODUZIONE

Gli odierni formulatori di poliuretaniche devono far fronte a vari ostacoli per ottenere le proprietà del film desiderate, comprese le proprietà estetiche dei sistemi da essi creati. Sia che si miri ad una finitura ad alta brillantezza di un rivestimento che risponda ai requisiti sulle emissioni VOC, di un adesivo a reticolazione veloce o ancora di un sigillante privo di difetti e flessibile, i problemi affrontati dal formulatore di PU che intenda anche sviluppare nuove tecnologie si riferiscono alle seguenti tematiche:

- Conservare e migliorare la prestazione reticolante e le proprietà fisiche dei sistemi PU.

- Rispettare i requisiti legislativi quali la riduzione dei componenti organici volatili (VOC).

- Ridurre la tossicità riducendo la concentrazione di isocianato. Una delle problematiche principali è rappresentata dalla presenza di umidità spesso causata dai polioli igroscopici e i solventi, presenti nei pigmenti, riempitivi e plastificanti. La reazione dell'umidità con gli isocianati può compromettere seriamente la prestazione (ad esempio la





available in the Incozol® range of products supplied by Incorez, offers an alternative low toxicity solution to formulators of both one and two-component polyurethane systems in overcoming moisture related formulation issues. All oxazolidine products are triggered by the reaction with moisture and it is their preferential reaction that helps the formulator limit the moisture-isocyanate reaction problem. Oxazolidine products can be used in aliphatic and TDI based prepolymers, and a number of grades can be used in MDI systems. However, oxazolidine products offer additional benefits other than simply inhibiting the reaction with moisture, some of which are described below in more detail.

IMPROVEMENTS IN PERFORMANCE PROPERTIES

Formulators of sealants, adhesives and high build elastomeric coatings are always striving to improve performance properties. Traditionally, polyurethane systems incorporate a high level of isocyanate to expedite the cure



tenacità del film) e le caratteristiche estetiche per via della formazione di biossido di carbonio.

La tecnologia delle ossazolidine, disponibile nella serie di prodotti Incozol®, fornita da Incorez, offre una soluzione alternativa a bassa tossicità ai formulatori di sistemi poliuretanici mono e bicomponenti, intenti a risolvere i problemi di formulazione legati all'umidità. Tutti i prodotti a base di ossazolidine sono attivati dalla reazione con l'umidità ed è la loro reazione principale che agevola il formulatore nell'arginare il problema della reazione umidità/isocianati. I prodotti a base di ossazolidine possono essere utilizzati nei prepolimeri a base di alifatiche e TDI e diverse varianti possono essere utilizzate nei sistemi MDI. Tuttavia, i prodotti ossazolidine offrono ulteriori vantaggi e non soltanto quelli derivanti dall'inibizione della reazione con l'umidità, come qui di seguito riportato dettagliatamente.

MIGLIORAMENTO DELLE PROPRIETÀ PRESTAZIONALI

I formulatori di sigillanti, adesivi e di rivestimenti elastomerici



at an effective rate, often with the incorporation of toxic catalysts such as lead, mercury and more recently tin types. Oxazolidine technology however, offers a number of routes forward. For example, high solids one-component systems can incorporate oxazolidines in a number of ways. The presence of an oxazolidine not only reduces the problems associated with CO₂ generation and subsequent gassing, but enables PU manufacturers to reduce the level of isocyanate present in the formulation. This is achieved by mixing the oxazolidine, initially latent in the formulation, with the formulation components to yield in-can stability. On application, and subsequent exposure to moisture, the oxazolidine-moisture reaction yields amino alcohol functionality which can affect a through cure at much lower isocyanate concentrations, by a so-called 'moisture-triggering' route.

The 'moisture-trigger' approach allows formulators to reduce prepolymer isocyanate contents from typically 10-15% to much lower toxicity levels of 2-5% total isocyanate.

Incozol 4 and Incozol EH are examples of oxazolidine products from Incorez that can help formulators achieve this aim with their selection based on property requirements. Furthermore, the oxazolidine latent curing agent imparts an increased level of crosslinking through its 4 functionality (2 secondary amine and 2 primary hydroxyl groups). This helps formulators improve cure rate and impart additional tensile strength to the coating, adhesive or sealant. Other routes are also available to formulators through the use of oxazolidines. The reaction of a hydroxyl-functional oxazolidine such as Incozol 3 enables PU formulators to partially end-cap the isocyanate groups in the prepolymer to further reduce isocyanate content. This approach also helps to impart other benefits such as early tensile strength development through latent in-situ crosslinking on exposure to moisture.

REDUCING VOC IN POLYURETHANE FORMULATIONS

Continuing legislative pressure is forcing polyurethane formulators to find ways of significantly reducing the amount of solvent used in product design to make them more environmentally friendly. Low viscosity oxazolidine reactive



ad alto spessore si impegnano costantemente nel miglioramento delle proprietà prestazionali. Da sempre, i sistemi poliuretani incorporano alte quantità di isocianati per ottenere una reticolazione veloce ed efficace, spesso con l'incorporazione di catalizzatori tossici come il piombo, il mercurio e altre tipologie di stagno. La tecnologia delle ossazolidine, tuttavia, offre varie possibili vie di miglioramento. Ad esempio, i sistemi monocomponenti alto-solido possono incorporare le ossazolidine in diversi modi. La presenza di una ossazolidina non soltanto ridimensiona i problemi associati alla formazione di CO₂ e conseguente gassatura, ma permette anche ai produttori di PU di ridurre la quantità di isocianati presenti nella formulazione. Ciò è ottenuto miscelando l'ossazolidina, inizialmente latente nella formulazione, con i componenti della formulazione fornendo stabilità in barattolo. Nell'applicazione e durante la

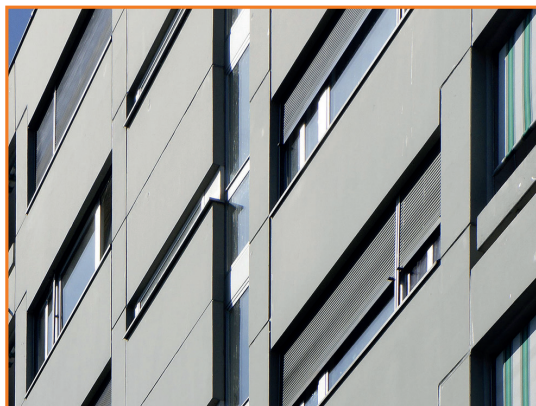
successiva esposizione all'umidità, la reazione ossazolidina-umidità determina la funzionalità alcol-amminica che influisce sulla reticolazione in profondità con concentrazioni di isocianati di molto inferiori, mediante la cosiddetta via dell'"attivazione dell'umidità". La tecnica dell'"attivazione dell'umidità" consente ai formulatori di ridurre il contenuto di isocianato prepolicimerico dal 10-15% tipico, ai livelli di tossicità notevolmente inferiori del 2-5% sulla quantità totale di isocianato.

Incozol 4 e Incozol EH sono esempi di prodotti ossazolidine di Incorez che possono aiutare i formulatori a raggiungere questo

obiettivo con la scelta basata sui requisiti riferiti alle proprietà. Inoltre, l'agente indurente latente ossazolidina fornisce un grado superiore di reticolazione grazie a 4 funzionalità (2 ammine secondarie e due gruppi idrossilici primari). Ciò aiuta i formulatori ad apportare migliorie al grado di reticolazione e ad incrementare la resistenza alla trazione del rivestimento, adesivo o sigillante. Sono disponibili altre tecniche con l'utilizzo delle ossazolidine. La reazione di una ossazolidina idrossi-funzionale come Incozol 3 permette ai formulatori di PU di terminare parzialmente i gruppi isocianati nel prepolimero per ridurre ulteriormente il contenuto di isocianato. Questa tecnica offre altri vantaggi quali lo sviluppo precoce della resistenza a trazione grazie al processo di reticolazione latente in situ su esposizione all'umidità.

RIDUZIONE DELLE EMISSIONI VOC NELLE FORMULAZIONI POLIURETANICHE

La costante pressione legislativa obbliga i formulatori di poliuretani a trovare nuove modalità per ridurre in modo





diluents such as Incozol LV, allow the design of 2K PU high solid systems, with the added benefit of eliminating gassing. Incozol LV is a 4 functional bis-oxazolidine curing agent that significantly reduces hydrogen bonding through its carbonato-link and has a low viscosity of 50cps, allowing formulators to very effectively reduce the viscosity of the product mixture. Therefore, it allows formulators to continue to use the same application tools, eliminating the need to retrain operators or dispose of the contaminated waste associated with using alternative water-based products.

IMPROVING FILM APPEARANCE

The addition of an oxazolidine also has the ability to improve coating appearance. The elimination of carbon dioxide pinholes from coatings, which occur as a result of the moisture-isocyanate reaction, by the preferential reaction of a moisture scavenger such as Incozol 2, provides further significant benefits for the formulator. Pinhole defects can yield problems such as downglossing or more significantly can compromise the film integrity leading to weaknesses such as loss of film strength or ease of attack by chemical reagent.

MAIN APPLICATIONS

Oxazolidine technology has been adopted in a wide array of polyurethane coating, sealant and adhesive applications. The polyurethane coatings sector has adopted this technology for use in two component, high solids systems for applications in the automotive, marine, wind turbine and aerospace sectors. The use in one component polyurethane coatings is focused on the industrial maintenance sector.

Oxazolidines are widely used in one component aliphatic and aromatic polyurethane cartridge sealants. These high performance elastomeric polyurethane sealants require no mixing and typically no priming to adhere to many substrates, including concrete and masonry. There is a growing interest in the use of oxazolidines in the production of one component reactive hot melt adhesives, where they accelerate the cure rate, improve the green strength and improve cross link density

In Italy, Incorez's products are distributed by Azelis.



significativo la quantità di solvente utilizzata nello sviluppo del prodotto per renderli più ecocompatibili. I diluenti reattivi con ossazolidine a bassa viscosità come Incozol LV, permettono di sviluppare sistemi PU alto solido 2K, con il vantaggio aggiuntivo di eliminare la gassatura. Incozol LV è un reticolante 4 funzionale bis-ossazolidina che riduce in modo consistente il legame idrogeno attraverso il legame carbonato e presenta una viscosità di 50cps, tale da diminuire la viscosità della miscela di prodotto. Di conseguenza, i formulatori possono continuare ad usare gli stessi strumenti applicativi, rimuovendo il bisogno di formare gli operatori o di smaltire i prodotti di scarto contaminati associati all'uso di prodotti alternativi a base acquosa.

MIGLIORARE LE CARATTERISTICHE ESTETICHE

L'aggiunta delle ossazolidine può anche migliorare le caratteristiche estetiche dei rivestimenti. L'eliminazione dei puntini di biossido di carbonio dai rivestimenti, che ha luogo in seguito alla reazione umidità-isocianato, mediante la reazione selettiva di un soppressore di umidità come Incozol 2, fornisce ulteriori vantaggi al formulatore. I difetti a punta di spillo possono creare problemi quali la perdita di brillantezza oppure, ancora più grave, possono compromettere l'integrità del film provocando inconvenienti quali la perdita di tenacità del film oppure l'attacco facile da parte di reagenti chimici.

LE PRINCIPALI APPLICAZIONI

La tecnologia delle ossazolidine viene applicata ad una vasta serie di rivestimenti poliuretanici, sigillanti e adesivi. Il settore dei rivestimenti poliuretanici la adotta per i sistemi bicomponenti alto solido nei settori automotive, nautico, dell'energia eolica ed aerospaziale. L'utilizzo dei rivestimenti monocomponenti poliuretanici si rivolge principalmente al settore della manutenzione industriale. Le ossazolidine sono ampiamente usate nei sigillanti poliuretano-alifatici e aromatici monocomponenti. Questi sigillanti poliuretano-elastomerici di alta prestazione non richiedono miscele e tipicamente nessun primer per aderire su molti substrati, compresi il calcestruzzo e materiali d'uso in edilizia. E' sempre più diffuso l'interesse per l'uso delle ossazolidine nella produzione degli adesivi monocomponenti reattivi ad alto punto di fusione, dove accelerano la reticolazione, migliorano la tenacità green ottimizzando la densità di reticolazione.

In Italia, i prodotti di Incorez, sono distribuiti da Azelis.

