

# New tetrafunctional epoxy reactive modifier to replace PFAZ in coatings formulations

## Nuovo modificatore tetrafunzionale, epossidico e reattivo come sostituto dell'aziridina polifunzionale per le formulazioni di adesivi e rivestimenti

Hitesh Soni, Ph.D., Epoxies Product Manager, CVC Thermoset Specialties



Industrial coatings and adhesives formulators use crosslinkers to boost key performance properties, such as strength, wear, cohesion, chemical resistance and high/low-temperature performance, especially in two-component systems. While crosslinkers greatly enhance performance, they can also present formulating challenges (processing, pot-life, health and safety). Newer alternatives were developed to address these challenges.

For pressure-sensitive adhesives (PSAs), crosslinker choice is particularly key, as formulating can have a number of complex challenges. The adhesive must flow and set with activation from just the pressure of a hand, remain permanently tacky, exhibit a strong bond—often to a variety of substrates, such as wood, glass or metal—for as long as the application requires or until the end user decides to remove it. Once removed, the PSA must exhibit the necessary cohesive strength that it can be easily removed without leaving residue behind.

Polyfunctional aziridine (PFAZ) is a common crosslinker choice in many waterborne PSAs and coatings due to its efficacy and economy. However, PFAZ has recently come under fire in both the U.S. and EU markets due to its status as a potential mutagen. Its reduced efficacy over relatively short dwell times in water is also a concern; the net effect can lead to variation in adhesive properties, as well as problems with manufacturing efficiency. These challenges have added to the concerns that a PSA formulator must consider and led to a growing need for a crosslinker option that is less hazardous to human health, more stable over time and can also offer the same or greater hardness and shear adhesion for adhesive formulations. One

*I formulatori di rivestimenti e adesivi d'uso industriale utilizzano i reticolanti per potenziare proprietà prestazionali chiave quali la tenacità, la resistenza all'usura, la coesione, la resistenza agli agenti chimici e la prestazione a basse-alte temperature, in particolare per sistemi bicomponenti. Se è vero che i reticolanti sviluppano in grande misura la prestazione, essi possono anche presentare sfide nella formulazione (trattamento, pot-life, salute e sicurezza). Sono stati quindi messi a punto altri prodotti alternativi per far fronte a queste nuove sfide.*

*Per quanto riguarda gli adesivi presso-sensibili (PSA), la scelta del reticolante è particolarmente importante, in quanto la formulazione può presentare una serie di criticità specifiche. L'adesivo deve scorrere e indurirsi con l'attivazione provocata dalla semplice pressione di una mano, rimanere adesivante a vita, fornire un forte legame, spesso su una varietà di substrati come il legno, il vetro o il metallo per tutto il tempo previsto dall'applicazione oppure fino a quando l'utilizzatore finale decide di rimuoverlo. Una volta rimosso, il PSA deve presentare la forza coesiva necessaria per essere facilmente rimosso senza lasciare residui.*

*L'aziridina polifunzionale (PFAZ) è un reticolante comunemente scelto per molti PSA e rivestimenti a base acquosa, proprio per la sua efficacia ed economia dei costi. Tuttavia, la PFAZ è stata recentemente messa sotto accusa nei mercati statunitensi e dell'UE a causa del suo potenziale status di agente mutageno. Inoltre, la sua ridotta efficacia per tempi brevi di giacenza in acqua è un altro motivo di insoddisfazione il cui effetto potrebbe essere la variazione delle pro-*

alternative, which has been demonstrated as an effective drop-in replacement, is a new tetra-glycidyl m-xylene diamine (ERISYS® GA-240), a tetrafunctional epoxy reactive modifier manufactured by CVC Thermoset Specialties. Structures of both materials are shown in Figure 1.

#### FORMULATION

Formulation consists of two essential parts: monomers and crosslinkers. Monomers, used to produce polymeric substances, must be carefully chosen to control ultimate physical properties of the PSA. Hydroxyl and acid functional monomers help to make the polymers hydrophilic to increase water solubility, and also help to increase adhesion. Monomers containing longer alkyl chains help to decrease the glass-transition temperature ( $T_g$ ) of the polymer, increasing the tack and peel adhesion and decreasing shear adhesion of the adhesive.

Monomers also provide sites for crosslinking to occur. The functionalized acrylic resins in many PSAs require the use of

*prietà adesive oltre ad altri problemi di efficienza produttiva. Queste criticità si sono aggiunte alle preoccupazioni vissute dal formulatore di PSA e la conseguenza è l'esigenza di un nuovo reticolante che sia meno pericoloso per la salute dell'uomo, più stabile nel tempo e che possa anche offrire la stessa o una superiore durezza e adesione alle forze di taglio nelle formulazioni. Un'alternativa, che si è rivelata un efficace sostituto immediato è una nuova diammina tetra-glicidil m-xilolo (ERISYS® GA-240), un modificatore tetrafunzionale epossidico reattivo, prodotto da CVC Thermoset Specialties. Le strutture di entrambi i materiali sono mostrate in Figura 1.*

#### FORMULAZIONE

*La formulazione consta di due parti essenziali: monomeri e reticolanti. I monomeri, utilizzati per produrre sostanze polimeriche, devono essere selezionati con cura per tenere sotto controllo le proprietà fisiche del PSA. I monomeri a funzionalità acida e idrossilica contribuiscono a rendere i polimeri idrofili incrementandone l'idrosolubilità e anche l'adesione.*

a crosslinker to control tack and adhesion. The crosslinker also performs the essential function of preventing cold flow, as the polymers used in these adhesives normally operate at temperatures above their glass transitions and would otherwise tend to cold flow at relatively low temperatures.

Typically, the crosslinker is added to the PSA just before coating the substrate, then heat is applied to drive off water during processing of the coated film to help activate the interparticle crosslinking reaction. The result of the reaction is increased molecular weight of the polymer, as well as improved cohesion, higher shear strength, lower peel adhesion and less tack.

While PFAZ is a widely used crosslinker for acrylic PSA applications, it has recently been associated with a number of health, safety and environmental challenges. It has been classified as corrosive/irritating to the eyes and skin and linked to the development of occupational asthma. It is also suspected of causing genetic defects, labeled as a GHS category 2 germ cell mutagen.

The new glycidyl amine is based on meta-xylenediamine, a highly reactive resin with a very low viscosity that is increasingly used as a safer, non-mutagenic, drop-in replacement for PFAZ. As well as being a non-mutagen, an additional benefit is its ability to remain effective in a formulation over time. In contrast, PFAZ decomposes over a matter of days due to hydrolysis, causing the need for the formulator to check the spend of the leftover crosslinker and re-dose the system by adding more crosslinker to account for the difference.

### TESTING AND RESULTS

Two crucial performance criteria were selected to evaluate the efficacy of the glycidyl amine versus a common PFAZ crosslinker in an acrylic emulsion for PSAs: peel adhesion and shear adhesion (cohesive strength).

For peel adhesion testing, crosslinkers were added to the acrylic emulsion at 1-5% (dry basis) under agitation. For shear testing, levels of 0.25-3% (dry) were used. The PFAZ was added in the form of a 65% solution in ethyl acetate. The glycidyl amine was added "as is." Draw-downs were made on polyester film using a #50 wire-wound rod. Films were oven dried for 5 min. at 150°F (65.5°C), then held at room temperature (RT) and tested for peel adhesion initially and periodically up to 35 days later. Shear adhesion was tested after 1, 3 and 5 days at RT (see images 5, 6, 7 at page 35).

### PEEL ADHESION

Peel adhesion is measured by adhering a 2.54cm wide tape sample to polished stainless steel, then measuring the

*I monomeri che contengono catene alchiliche più lunghe contribuiscono a diminuire la temperatura di transizione vetrosa (Tg) del polimero, aumentandone la collosità e l'adesione allo scollamento e diminuendo l'adesione al taglio dell'adesivo.*

*I monomeri forniscono inoltre i punti in cui avviene la reticolazione. Le resine acriliche funzionalizzate in molti PSA richiedono l'impiego di un reticolante per tenere sotto controllo la collosità e l'adesione, il reticolante compie anche la funzione essenziale di prevenire lo scorrimento a freddo, in quanto i polimeri utilizzati in questi adesivi normalmente agiscono a temperature superiori a quella di transizione vetrosa e tenderebbero altrimenti allo scorrimento a freddo a temperature relativamente basse.*

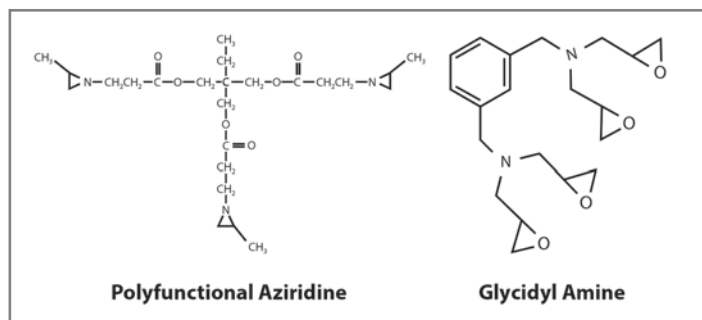
*Tipicamente, il reticolante viene aggiunto nel PSA prima di rivestire il substrato, poi si applica il calore per espellere l'acqua durante il trattamento del film rivestito così da agevolare l'attivazione della reazione di reticolazione interparticelle. Il risultato della reazione è l'aumento del peso molecolare del polimero e il miglioramento della coesione, una superiore resistenza alle forze di taglio, una minore adesione allo scollamento e l'inferiore collosità.*

*Se è vero che PFAZ è un reticolante di largo impiego per applicazioni di PSA acrilici, esso è stato associato recentemente a un certo numero di problemi legati alla salute, alla sicurezza e all'ambiente. È stato classificato come corrosivo/irritante per gli occhi e la pelle e la causa dell'insorgere dell'asma sul posto di lavoro. È sospettato inoltre di essere la causa scatenante di difetti genetici, ed è classificato come appartenente alla categoria GHS come mutageno delle cellule germinali 2. La nuova glicidil ammina è a base di meta-xilenediammina, una resina altamente reattiva a viscosità molto bassa, usata sempre di più come sostituto più sicuro, non-mutageno e immediato di PFAZ. Oltre ad essere non mutageno, un ulteriore vantaggio è dato dalla sua abilità di conservare la propria efficacia per molto tempo in una formulazione. Per contro, la PFAZ si decompone nel giro di qualche giorno a causa dell'idrolisi, determinando così l'esigenza per il formatore di controllare il dispendio di reticolante residuo e di ridosare il sistema aggiungendo una quantità superiore di reticolante per compensare la differenza.*

### TESTARE I RISULTATI

*Sono stati selezionati due criteri prestazionali molto importanti per valutare l'efficacia della glicidil ammina rispetto a un comune reticolante PFAZ in un'emulsione acrilica per PSA: adesione allo scollamento e adesione alle forze di taglio (resistenza coesiva).*

*Per quanto riguarda il test dello scollamento, i reticolanti*



**Fig. 1 Typical structures for a polyfunctional aziridine and glycidyl amine crosslinkers**  
**Strutture tipiche per una aziridina polifunzionale e reticolanti glicidil ammina**

force required to remove the tape at 180° using an Instron machine at a controlled rate. Values are reported in “pli”, pounds per linear inch.

The peel adhesion when no crosslinker was used was measured at ~1.5 pli (2.63 N/10 mm). Samples without crosslinker all show adhesive transfer to the stainless steel adherend, as shown in Figure 4.

The results indicate that, while each crosslinker works well to decrease peel adhesion, values achieved with the glycidyl amine are somewhat lower (Figures 2 and 3).

Further work indicates that equivalent levels of adhesion can be achieved with somewhat higher levels of the glycidyl amine, as long as the adhesive film receives a force cure (Table 1).

### SHEAR ADHESION

In contrast to peel adhesion, shear adhesion is a static test where a 1.25 cm<sup>2</sup> piece of tape is adhered to a stainless steel plate. A 500g weight is hung from the tape, and the time it takes for the tape to pull off the substrate is measured.

Shear adhesion is an important indicator of cohesive strength, which is important to prevent adhesive transfer to the substrate when removing the film, tape or label. The longer time to failure in the shear adhesion test is indicative of greater cohesive strength. Most PSAs, even with a small amount of crosslinker, show times to failure in excess of 3100 min. (with a 500g weight).

Results indicate that the glycidyl amine is more effective

sono stati aggiunti all'emulsione acrilica all'1-5% (base essiccata) in stato di agitazione. Per quanto riguarda i test delle forze di taglio, sono stati utilizzati i livelli dello 0,25-3% (secco). La PFAZ è stata aggiunta nella forma di una soluzione al 65% nell'etil-acetato. La glicidil ammina è stata aggiunta così come prodotta. Le pennellate sono state compiute su film poliestere usando una barra #50. I film sono stati poi essiccati in forno per 5 minuti a 150°F (65,5°C), tenuti a temperatura ambiente (RT) esaminando l'adesione al test iniziale dello scollamento e in seguito, ad intervalli regolari di 35 giorni. L'adesione alle forze di taglio è stata esaminata dopo 1, 3, 5 giorni a temperatura ambiente (vedi figure 5, 6, 7 a pag. 35).

### ADESIONE AL TEST DELLO SCOLLAMENTO

L'adesione al test dello scollamento viene misurata incollando un nastro di 2,54 cm su acciaio inossidabile levigato, per poi misurare la forza richiesta per rimuovere il nastro a 180° con l'ausilio di uno strumento Instron a regime controllato. I dati sono riportati in “pli” pounds per libbra lineare.

L'adesione al test dello scollamento in assenza di reticolante è stata misurata a ~1,5 pli (2,63 N/10 mm). I campioni privi di reticolante hanno dato prova tutti di aderire al substrato di acciaio inossidabile, come mostrato in Figura 4.

I risultati indicano che, mentre ogni reticolante agisce con

	1% Glycidyl Amine	2% Glycidyl Amine	1% PFAZ	2% PFAZ
Cured at 150°F +24 hr at RT Reticolato a 150°F + 24 ore a temp. ambiente	1.84	1.73	0.83	0.76
Postcure 24 hr at 150°F Post-reticolazione 24 ore a 150°F	0.87	0.73	0.79	0.62

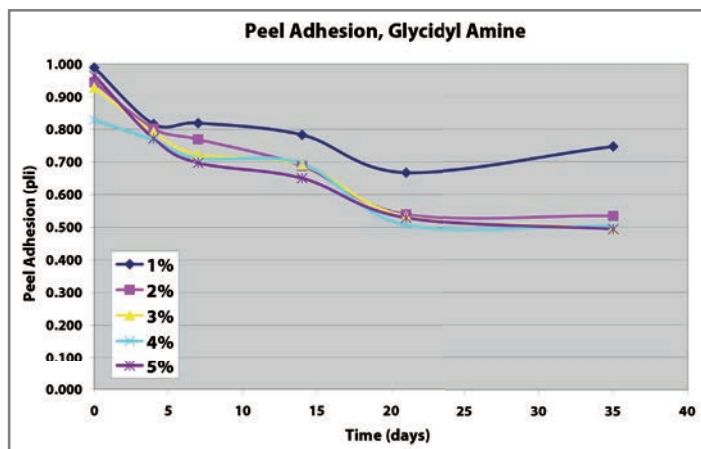
**Tab. 1 Peel adhesion results in pli / Risultati del test dell'adesione allo scollamento in pli**

efficacia nel diminuire l'adesione al test dello scollamento, i valori ottenuti con la glicidil-ammina risultano in una certa misura inferiori (Figure 2 e 3).

Il lavoro svolto successivamente indica che livelli equivalenti di adesione possono essere ottenuti con quantità in una certa misura superiore di glicidil-ammina finché il film adesivo riceve la forza reticolante (Tabella 1).

### L'ADESIONE AL TAGLIO

Diversamente dall'adesione allo scollamento, l'adesione alle forze di taglio è un test statico in cui un pezzo di nastro da 1,25 cm<sup>2</sup> viene applicato su una lastra di acciaio inossidabile.



**Fig. 2** Results of peel adhesion testing with the new tetra-glycidyl m-xylene diamine reactive modifier  
*Risultati del test dell'adesione allo scollamento con un nuovo modificatore reattivo tetra-glicidil m-xilolo diammina*

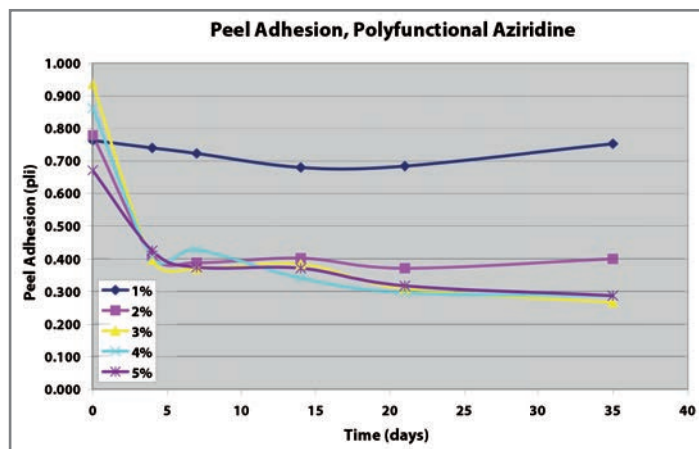
than another crosslinker at lower use levels (Figure 2). At crosslinker levels in excess of those shown on graphs, the shear adhesion values were in excess of 3100 min.

## CONCLUSION

Results of testing for key PSA performance properties illustrate that the new glycidyl amine is a highly effective and efficient crosslinker in waterborne, acrylic formulations to decrease peel adhesion, increase shear strength and eliminate problems with adhesive transfer to substrates by increasing the cohesive strength of the treated adhesives.

The glycidyl amine demonstrates equivalent performance to the PFAZ crosslinker tested in terms of shear adhesion and increased cohesive strength. While the decrease in peel adhesion with the glycidyl amine is not as extensive as with the PFAZ crosslinker tested, the glycidyl amine exhibits a good balance of performance properties and does create substantial and acceptable reductions in peel adhesion in PSAs.

In addition, the glycidyl amine also offers benefits that the PFAZ crosslinker does not. For example, while the glycidyl amine will



**Fig. 3** Results of peel adhesion testing with a polyfunctional aziridine crosslinker  
*Risultati del test dell'adesione allo scollamento con reticolante aziridina polifunzionale*

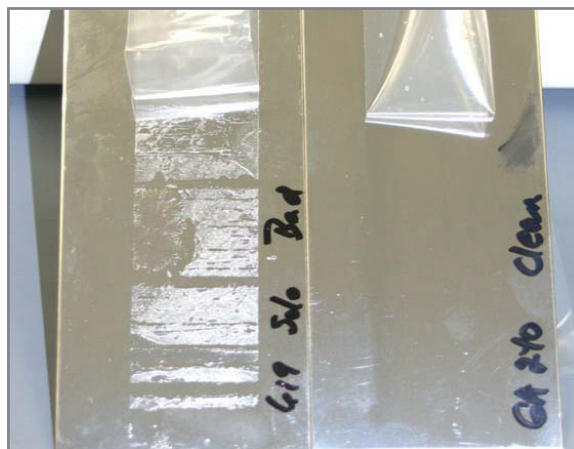
*Un peso di 500 g viene tenuto sospeso dal nastro misurando il tempo impiegato dal nastro stesso per staccarsi dal substrato. L'adesione al taglio è un indicatore importante della tenacità coesiva per la prevenzione del trasferimento dell'adesivo sul substrato quando si rimuove il film, il nastro o l'etichetta. Quanto più è lungo il periodo che trascorre prima che abbia luogo il deterioramento nel test dell'adesione al taglio, tanto maggiore è la tenacità coesiva. La maggior parte dei PSA, anche con quantità ridotte di reticolante, registra tempi di av-*

*vio al deterioramento che superano i 3100 minuti (con un peso di 500 g). I risultati indicano che la glicidil ammina è più efficace di un altro reticolante con quantità in uso inferiori (Figura 2).*

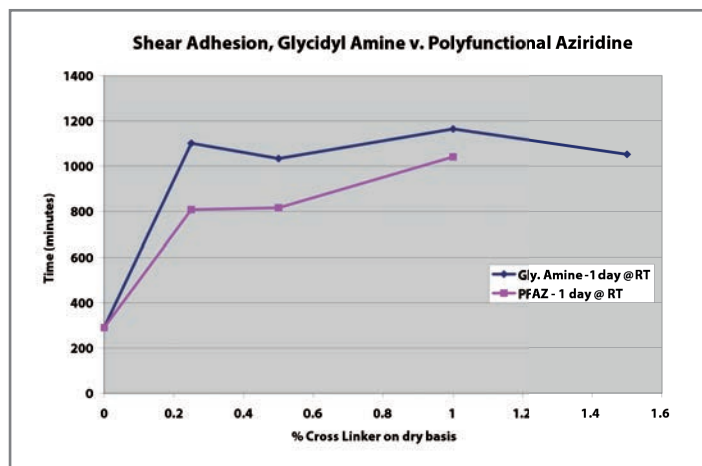
*Con quantità di reticolante in eccesso rispetto a quelle mostrate nel grafico, i valori dell'adesione al taglio sono risultati in eccesso di 3100 min.*

## CONCLUSIONI

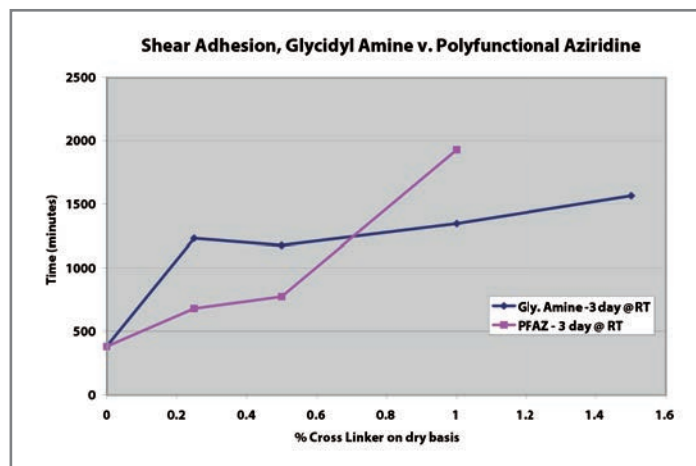
*I risultati del test delle prestazioni chiave PSA dimostrano che la nuova glicidil ammina è un reticolante efficace ed efficiente per le formulazioni a base acquosa acriliche in quanto diminuisce l'adesione allo scollamento, aumenta la resistenza al taglio e rimuove i problemi*



**Fig. 4** Use of the new tetra-glycidyl m-xylene diamine (right) resulted in improved cohesive strength and little to no adhesive transfer compared to a control (left)  
*L'uso del nuovo tetra-glicidil m-xilolo diammina (a destra) ha dimostrato di migliorare la tenacità coesiva oltre a un ridotto o nessun trasferimento dell'adesivo rispetto al campione (sinistra)*



**Fig. 5** Shear adhesion, one-day cure at RT (at higher crosslinker levels results exceed 3,100 min)  
*Adesione alle forze di taglio, reticolazione di un giorno a temperatura ambiente (con quantità superiori di reticolante si superano i 3.100 min)*



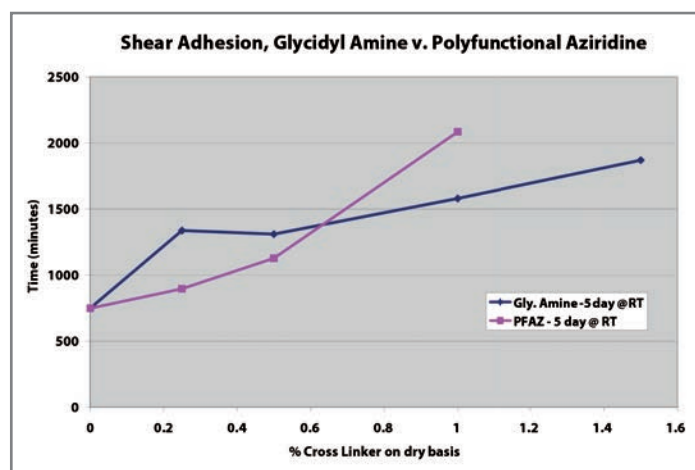
**Fig. 6** Shear adhesion, three-day cure at RT (at higher crosslinker levels results exceed 3,100 min)  
*Adesione al taglio, reticolazione per tre giorni a temperatura ambiente (con quantità di reticolante superiori si superano i 3.100 min)*

remain active in formulated adhesives for several days, systems treated with other crosslinkers have a short pot life and will require re-inoculation of the adhesive due to decomposition of the aziridine from hydrolysis.

The glycidyl amine has a safer profile than the PFAZ systems, and it is more efficient for adhesives formulators looking to replace potentially mutagenic PFAZ crosslinkers with an easy drop-in replacement.

## REFERENCES

1. Ash, M. (2004). Handbook of Green Chemicals (p. 631). Synapse Information Resources.
2. Kanerva, L., Keskinen, H., Autio, P., Estlander, T., Tuppurainen, M. And Jolanki, R. (1995), Occupational respiratory and skin sensitization caused by polyfunctional aziridine hardener. *Clinical & Experimental Allergy*, 25(5): 432-439. doi:10.1111/j.1365-2222.1995.tb01074.x
3. <http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/cl-inventory/view-notification-summary/134142>.



**Fig. 7** Shear adhesion, five-day cure at RT (at higher crosslinker levels results exceed 3,100 min).  
*Adesione al taglio, reticolazione per cinque giorni a temperatura ambiente (con quantità di reticolante superiori si superano i 3.100 min)*

di trasferimento dell'adesivo sul substrato, per incremento della forza coesiva degli adesivi trattati. La glicidil ammina offre una prestazione equivalente a quella del reticolante PFAZ testato, in termini di adesione al taglio e di incremento della forza coesiva. Mentre la riduzione dell'adesione allo scollamento con la glicidil ammina non è così comune come nel caso del PFAZ testato, la glicidil ammina presenta un buon bilanciamento delle proprietà prestazionali e crea riduzioni sostanziali e accettabili dell'adesione allo scollamento nei PSA.

Inoltre, la glicidil ammina offre dei vantaggi in più rispetto al reticolante PFAZ. Ad esempio, mentre la glicidil ammina rimane attiva negli adesivi formulati per diversi giorni, i sistemi trattati con altri reticolanti hanno una pot life breve e richiedono la reinoculazione dell'adesivo a causa della decomposizione dell'aziridina dall'idrolisi. La glicidil ammina ha un profilo più sicuro dei sistemi PFAZ ed è più efficace per i formulatori di adesivi che mirano a sostituire virtualmente i reticolanti PFAZ con una sostituzione facile e immediata.