

Cost-effective alternative to conventional polyether and polyester polyols

L'alternativa ad efficacia di costi ai polioli poliesteri e polieteri convenzionali

Richard P. Beatty, INVISTA Specialty Materials



INTRODUCTION

Polyols can be used in lieu of or in combination with conventional polyether or polyester polyols to formulate a variety of polyurethane products designed to be soft and flexible — or hard and stiff. These versatile, aliphatic, polyester polyols can be used in applications ranging from viscoelastic foam to spray coatings and adhesives to elastomeric resins. TERRIN™ polyols:

- Are cost competitive in comparison to conventional polyols
- Contain a minimum of 50% recycled or renewable content
- Have similar hydroxyl values to castor oil, and can be substituted on a nearly equal weight basis
- Are REACH and TSCA compliant.

In addition, these polyols are an easily handled, low-viscosity liquid at room temperature. TERRIN™ product offerings — especially 168 and 168G — remain pourable liquids at -15°C/5°F and below. These polyols do not crystallize and exhibit T_g in a range of approximately -60°C to -75°C.

APPLICATION

Polyurethane Protective Coatings

This article is intended to illustrate how INVISTA polyols can be used in protective coatings. A simple MDI-based coating formulation is used to compare thermal and photochemical stability of coatings prepared using these polyols to coatings prepared using conventional polyols of similar molecular weight, including a polyether polyol, an adipate polyol, or castor oil polyol. The formulations herein are not optimized and aren't intended to cover the entire range of possibilities, but are meant to provide the experienced polyurethane formulator with ideas and starting points for coating formulations. The information set forth herein is furnished free of charge and is based

INTRODUZIONE

I polioli possono essere usati in alternativa oppure in combinazione con i polioli polieteri o poliesteri convenzionali per formulare una varietà di prodotti poliuretanic, sviluppati per essere morbidi o flessibili oppure duri e rigidi.

Questi versatili polioli poliesteri e alifatici possono essere utilizzati in applicazioni variabili da rivestimenti e adesivi applicati a spruzzo fino a quelli a base di schiuma viscoelastica ed ancora con le resine elastomeriche. I polioli TERRIN™ sono:

- ad efficacia di costi rispetto ai polioli convenzionali
- contengono un minimo del 50% di contenuto riciclato o rinnovabile
- presentano valori idrossilici simili a quelli dell'olio di ricino e possono essere sostituiti sulla base di un peso uguale
- sono conformi alle normative REACH e TSCA.

Inoltre, questi polioli possono essere trattati facilmente, sono liquidi e a bassa viscosità a temperatura ambiente.

L'offerta dei prodotti TERRIN™, in particolare i prodotti 168 e 168G conservano il loro stato liquido e applicabilità a -15°C/5°F e al di sotto. Essi non si cristallizzano e presentano una T_g nel range approssimativo di -60°C/-75°C.

APPLICAZIONE

Rivestimenti poliuretanic protettivi

In questo articolo si dimostra come i polioli INVISTA possono essere utilizzati nei rivestimenti protettivi. Una semplice formulazione di rivestimento a base di MDI viene scelta come campione di comparazione per valutare la stabilità termica e fotochimica di rivestimenti preparati con l'ausilio di questi polioli e di rivestimenti preparati con polioli convenzionali dal peso molecolare simile, fra cui i polioli polieteri, un poliolo adipato oppure un poliolo di olio di ricino. Le formulazioni di cui si parla non sono state

on technical data that Company believes to be reliable, provided that INVISTA makes no representation or warranty as to the completeness or accuracy thereof. It is intended for use by persons having technical skill, at their own discretion and risk, who will make their own determination as to its suitability for their purposes prior to use. As with any material, evaluation of any compound under end-use conditions prior to specification is essential. Nothing herein is to be taken as a license to operate under or a recommendation to infringe any patents. In no event will Company be responsible for damages of any nature whatsoever resulting from the use of or reliance upon the information contained herein or the product to which the information refers.

COATING FORMULATION

A coating formulation based on 4,4' - diphenylmethanediisocyanate (MDI) was used to evaluate performance of TERRIN™ polyols when substituted for conventional polyols. Polyols used in the formulations are described in Table 1, other materials in Table 2, and the coating formulations in Table 3. All coatings were prepared using 50% polyol as soft segment. The amounts of isocyanate and DEG were adjusted slightly as necessary to maintain isocyanate index at 1.05 and 50% hard segment. Multiple

ottimizzate e non coprono l'intera serie di possibilità, ma devono fornire al formulatore esperto di poliuretani le idee e i concetti base delle formulazioni dei rivestimenti. Le informazioni contenute in questo articolo sono condivisibili e sono ricavate dai dati tecnici che la società ritiene affidabili ma senza garanzia della completezza o accuratezza degli stessi. Infatti, questi sono destinati all'uso di tecnici esperti, a loro discrezione e rischio, i quali ne determineranno l'adeguatezza alle finalità previste. Come per qualsiasi materiale, è essenziale la valutazione di qualsiasi composto in condizioni di utilizzo finale prima del suo impiego. Quindi, nessun dato deve essere considerato tale da autorizzare ad agire trasgredendo i brevetti. In nessun caso la società può essere ritenuta responsabile di eventuali danni di qualsiasi natura, risultanti dall'uso di o dall'adozione delle informazioni contenute o del prodotto a cui si riferiscono le informazioni.

FORMULAZIONE DI RIVESTIMENTI

Per valutare la prestazione dei polioli TERRIN™ sostituiti ai polioli convenzionali, è stata usata una formulazione di rivestimento a base di 4,4'-difeniilmetanediisocianato (MDI). I polioli utilizzati nelle formulazioni sono descritti in tab. 1, altri materiali in tab. 2 e le formulazioni dei rivestimenti in tab. 3.

Polyols Polioli	Description Descrizione	Supplier Fornitore	Hydroxyl Value valore durezza
Terrin™ 168	Aliphatic polyester polyol Poliolo poliestere alifatico	INVISTA	168.2
Terrin™ 168G	Aliphatic polyester polyol Poliolo poliestere alifatico	INVISTA	174.1
Terrin™ 170	Aliphatic polyester polyol Poliolo poliestere alifatico	INVISTA	174.4
DEG Adipate Adipato DEG	Aliphatic polyester polyol prepared from diethylene glycol and Adipure® adipic acid Poliolo poliestere alifatico preparato con Dietilen glicole e acido adipico Adipure®	INVISTA	171.6
DB® Castor oil DB® Olio di ricino	Castor oil Olio di ricino	Vertellus	165.0
Poly-G® blend Miscela Poly-G®	Blend of 43% Poly-G® 30-240 and 57% Poly-G® 76-120 polyether polyols Miscela del 43% di polioli polieteri Poly-G® 30-240 e il 57% di Poly-G® 76-120	Monument	170.0

Tab. 1 Polyols
Polioli

drawdowns were made of each formulation using a 20 mil drawdown bar (BYK 10590) on white 66 x 227 mm Weather-Ometer® cards and were cured at 80°C for at least 16 hours. Color of each drawdown was measured using a HunterLab ColorQuest® XE colorimeter in RSIN mode. Pencil hardness of the control cards was measured using a Wolf-Wilburn pencil hardness tester (BYK- Gardner cat no 5800). One card was held at in a dark oven at 100°C in air for 500 hours (thermal test). Another card was exposed in an Atlas CI65 Weather-Ometer® tester for 500 hours (UV test).

Tutti i rivestimenti sono stati preparati usando il 50% di polioli come segmenti molli. Le quantità di isocianati e DEG sono state modificate in misura minima per l'adeguamento resosi necessario al fine di conservare l'indice di isocianati all'1,05 e al 50% del segmento duro. Per ogni formulazione sono state compiute applicazioni multiple usando un'asta da 20 mil (BYK 10590) su schede bianche 66 x 227 mm Weather-Ometer® e reticolate a 80°C per almeno 16 ore. Il colore di ogni applicazione è stato misurato utilizzando un colorimetro HunterLab ColorQuest® XE nella modalità

Material Materiali	Description Descrizione	Supplier Fornitore	Function Funzione
Triethanolamine Trietanolammine	Tertiary amine / polyol Ammine terziarie / poliolo	Sigma-Aldrich	Catalyst/ crosslinker Catalizzatore/ reticolante
DEG	Diethylene glycol, equivalent weight 53.06 Dietilen glicole, peso equivalente 53,06	Sigma-Aldrich	Chain Extender Carica
Isonate® 143L (MDI)	Polycarbodiimide-modified 4,4'- diphenylmethanediisocyanate (NCO% = 32.6, equivalent weight = 128.8) Policarbodiimmide-modificata 4,4 - difenilmetanediisocianato (NCO%= 32,6. Peso equivalente= 128,8	Dow	Isocyanate Isocianato

Poly-G® is a registered trademark of Monument Chemical, DB® is a registered trademark of Vertellus Specialties. Isonate® is a registered trademark of Dow Chemical Company. Weather-Ometer® is a registered trademark of Atlas Material Testing Technology. ColorQuest® is a registered trademark of Hunter Associates Lab. Poly-G® è un marchio registrato di Monument Chemical, DB® è un marchio registrato di Vertellus Specialties, Isonate® di Dow Chemical Company, Weather-Ometer® di Atlas Material Testing Technology e ColorQuest® è un marchio registrato di Hunter Associates Lab.

Tab. 2 Other Materials
Altri materiali

Ingredient Componente	TERRIN™ 168	TERRIN™ 168G	TERRIN™ 170	DEG Adipate Adipato DEG	Castor oil Olio di ricino	Poly-G® blend Miscela Poly-G®
Polyol Poliolo	50.00%	50.00%	50.00%	50.00%	50.00%	50.00%
Triethanolamine Trietanolamina	4.00%	4.00%	4.00%	4.00%	4.00%	4.00%
DEG	2.56%	2.35%	2.34%	2.44%	2.67%	2.49%
Isonate® 143L	43.44%	43.65%	43.66%	43.56%	43.33%	43.51%
Total	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%

Tab. 3 Coating Formulations
Formulazioni di rivestimenti

Appearance of control (unexposed) and exposed after testing <i>Aspetto del campione di controllo (non esposto) ed esposto prima e prima del test</i>			
	Thermal <i>Calore</i>	Control <i>Controllo</i>	UV light <i>Luce UV</i>
TERRIN™ 168			
TERRIN™ 168G			
TERRIN™ 170			
DEG Adipate <i>Adipato DEG</i>			
DB® Castor oil <i>DB® Olio di ricino</i>			
Poly-G® blend <i>Miscela Poly-G®</i>			

Fig. 1 Effect of UV exposure on Hunter Lab “b” value (yellowness)
Effetti dell’esposizione agli UV sul valore “b” Hunter Lab (tonalità gialla)

A third card was stored at ambient temperature in the dark (Control). Color and hardness were measured on each card after testing.

RESULTS

Effects of thermal and UV exposure on coating appearance

Figure 1 is a composite image showing the tested coatings after 500 hours at 100°C (thermal), 500 hours exposure to a high-intensity xenon-arc UV light (Weather-Ometer® tester), or in the dark at ambient temperature (control). No cracking, chalking, or other obvious surface degradation was observed visually but some color changes occurred. The DEG-adipate, Castor oil, and Poly-G polyether based coatings were initially light in color but darkened moderately with thermal exposure and very dramatically with UV exposure. This behavior is expected for coatings based on aromatic isocyanates such as MDI. In contrast, the TERRIN™ polyol-based coatings are amber initially, due to the color of the polyols, but little or no color change occurs on UV exposure.

The Hunter Lab color was measured on all the specimens shown in Figure 1. In the L a b color system, L is a gray scale (light-dark) parameter, a is a red-green scale,

RSIN. La durezza a matita delle schede campione è stata misurata con il tester della durezza a matita Wolf-Wilburn (BYK Gardner categ. no. 5800). Una scheda è stata posta in un forno in condizioni di oscurità a 100°C per 500 ore (test UV), un'altra è stata esposta in un tester Atlas C165 Weather-Ometer® per 500 ore (test UV) e una terza scheda stoccata a temperatura ambiente al buio (campione). La tinta e la durezza sono state misurate su ogni scheda dopo aver eseguito il test.

RISULTATI

Effetti dell’esposizione al calore e agli UV sulle proprietà estetiche del rivestimento

In fig. 1 sono rappresentati i rivestimenti esaminati dopo l'esposizione della durata di 500 ore a 100°C (calore), ai raggi UV arco-xeno (Weather-Ometer®) o al buio a temperatura ambiente (campione). Non sono state osservate a occhio nudo screpolature, sfarinamento o altri segni di deterioramento superficiale se non una certa variazione cromatica. I rivestimenti a base di DEG-adipati, olio di ricino e polietere Poly-G erano inizialmente di colore chiaro reso leggermente più scuro dalla successiva esposizione al calore e molto più scuro dall'esposizione agli UV. Questa risposta è prevista per i rivestimenti a base di isocianate aromatiche quali gli MDI. Per contro, i rivestimenti a base dei polioli TERRIN™ appaiono color ambra inizialmente, per via della colorazione dei polioli, ma non si osserva nessuna variazione cromatica a seguito dell'esposizione agli UV.

La tinta Hunter Lab è stata misurata su tutti i campioni presentati in fig. 1. Nel sistema cromatico L e b, L è il parametro della scala dei grigi (luce scura), a della scala rosso-verde e b della scala blu-giallo. I cambiamenti più significativi sono stati osservati nei valori b dei rivestimenti che si presentavano inizialmente con colore chiaro, esattamente, i rivestimenti a base di olio di ricino, adipato DEG e Poly-G® (figg. 2 e 3). In tutti i casi, b è aumentato da ~+10 inizialmente (giallo chiaro) a +40 (giallo intenso) dopo l'esposizione della durata di 500 ore nella cabina Weather-Ometer®. Come dimostrato dai dati numerici, i valori b per i rivestimenti a base di TERRIN™ hanno subito modifiche, così che a seguito dell'esposizione agli UV, tutti i rivestimenti presentavano valori b simili (giallo).

Tutti i rivestimenti eccettuati quelli a base di olio di ricino o miscela Poly-G® presentavano una brillantezza da 60°>70 anche dopo l'esposizione agli UV, quindi sono stati considerati ad “alta brillantezza”. Le misure della brillantezza riportate in fig. 4 sono state rese a 20°, secondo la pratica standard di mettere in risalto le differenze fra i campioni ad alta brillantezza.

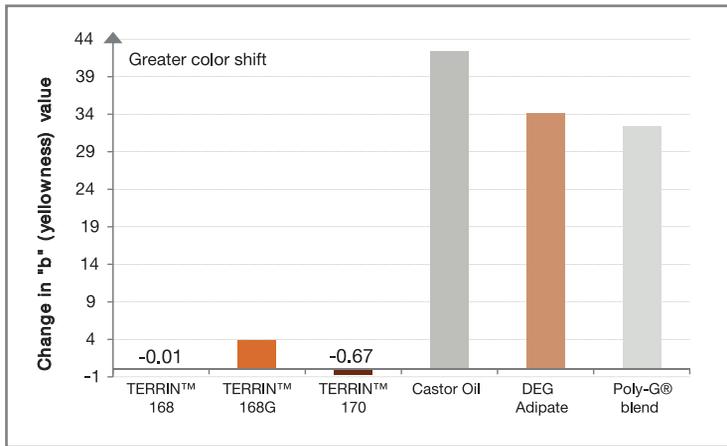


Fig. 2 Effect of UV exposure on Hunter Lab “b” value (yellowness)
Effetti dell’esposizione agli UV sul valore “b” Hunter Lab (tonalità gialla)

and b is a blue-yellow scale. The most dramatic shifts observed are in the b values of the coatings that were initially light in color, i.e. the castor oil, DEG adipate, and Poly-G® based coatings (Figures 2 and 3). In every case, b increased from ~+10 initially (slightly yellow) to over 40 (very yellow) after 500 hours in the Weather-Ometer® chamber. As shown in the figures, the b values for TERRIN™ based coatings barely changed, so that after the UV exposure all coatings had similar b (yellowness) values. All coatings except those based on Castor oil or Poly G® blend exhibited 60° gloss >70 even after UV exposure and can be considered “high gloss.” Gloss measurements reported in Figure 4 were made at 20° in accordance with standard practice to magnify differences between high gloss samples.

Effects of thermal and UV exposure on coating hardness

Figure 5 shows hardness of the original, control, thermal- and UV-exposed coatings. All of the control samples had pencil hardness 2H except for the one based on TERRIN™ 168, which was considerably softer at hardness HB. All thermally-exposed coatings had hardness 2H. All Weather-Ometer®-exposed coatings had hardness 2H except for those based on TERRIN™ 168G and 170, which had hardness 3H and 4H respectively after the test.

Thermal Analysis – Glass transition temperature & thermal stability

The coating formulation used here was not optimized or designed for any particular application, but only to show differences between the polyols tested. Glass transition temperatures (T_g) measured by differential scanning calorimetry (DSC) are summarized in Table 4. The three comparison polyols fell within a fairly narrow range of ~20-24°C. The three TERRIN™ polyols cover a much wider range of ~10-40°C.

TERRIN™ 168, with the lowest average functionality of ~1.8,

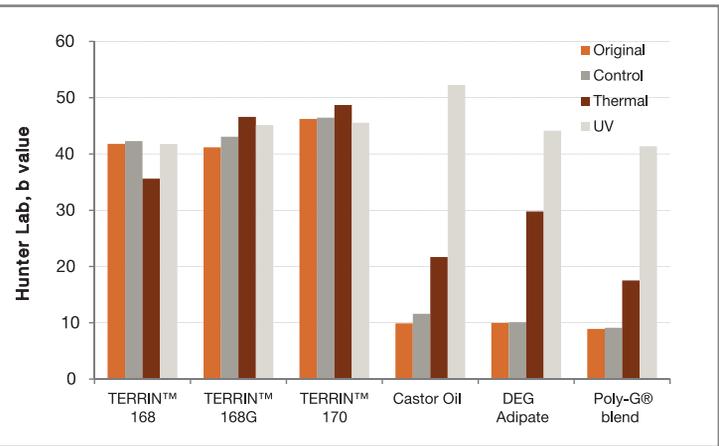


Fig. 3 Hunter Lab “b” color coordinate of control (unexposed) and exposed coatings before and after testing)
Coordinate colore “b” Hunter Lab del campione (non esposto) e rivestimenti esposti prima e dopo il test

Effetti dell’esposizione al calore e agli UV sulla durezza dei rivestimenti

In fig. 5 è rappresentata la durezza dei rivestimenti originali a campione, esposti al calore e agli UV. Tutti i campioni hanno presentato una durezza a matita 2H eccettuato quello a base di TERRIN™ 168, che era molto più morbido con una durezza HB. Tutti i rivestimenti esposti al calore hanno presentato una durezza 2H, tutti quelli esposti a Weather-Ometer® una durezza 2H eccettuati quelli a base di TERRIN™ 168G e 170, con una durezza 3H e 4H rispettivamente dopo aver eseguito il test.

Analisi termica – temperatura di transizione vetrosa & stabilità termica

La formulazione del rivestimento utilizzata in questo studio non è stata ottimizzata o sviluppata per qualche applicazione particolare, ma soltanto per mostrare le differenze fra i polioli

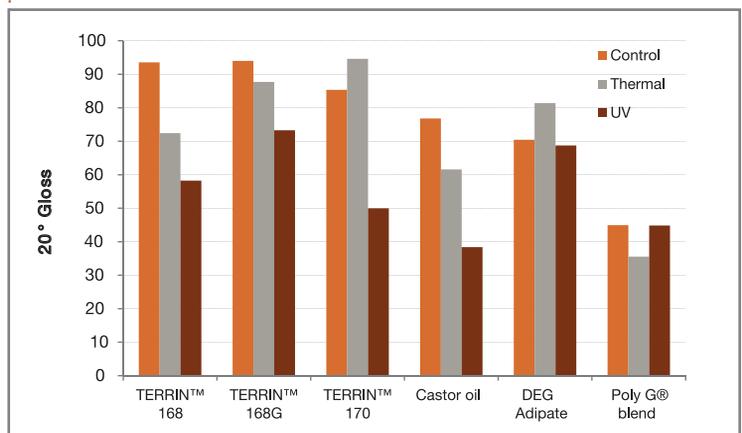


Fig. 4 Gloss measured at 20° using a BYK-Gardner micro-TRI-gloss meter 200 days after coating preparation and exposure as described in the text. All samples except Poly-G® blend exhibited 60° gloss >70 and are considered high gloss
Brillantezza misurata a 20° con l’ausilio del gloss-meter BYK Gardner micro TRI 200 giorni dopo la preparazione del rivestimento ed esposizione come descritta nel testo. Tutti i campioni eccettuata la miscela Poly-G® hanno dato una brillantezza a 60° >70 e sono considerati ad alta brillantezza

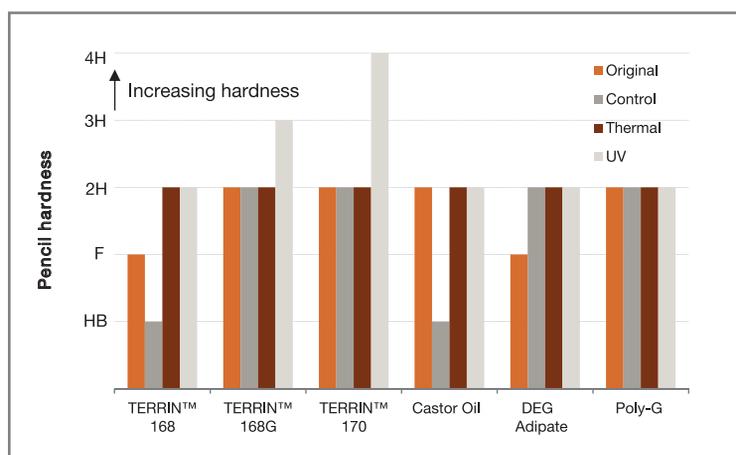


Fig. 5 Pencil hardness of control (unexposed) and exposed coatings before/after testing
Durezza a matita del campione (non esposto) e rivestimenti esposti prima e dopo il test

gave the lowest T_g while TERRIN™ 170, with the highest average functionality of ~2.2, gave the highest T_g .

Polyurethanes are known to thermally decompose, typically at temperatures above 200°C. It is known, for example, that the polyurethane linkage can revert to isocyanate and alcohol. Thermogravimetric analysis (TGA) done in air shows that polyurethane coating made using aliphatic polyester polyols are not dramatically different than coatings made using the three comparison polyols studied here. All coatings show an initial event in the TGA scan between 250-300°C and display similar weight loss profiles, as can be seen from the temperatures corresponding to 10%, 50%, or 90% weight loss.

CONCLUSION

- Coatings made from TERRIN™ polyols are amber initially due to the color of the polyols but, unlike conventional polyols, little or no color change occurs on UV or thermal exposure.
- No cracking, chalking, or other obvious surface degradation occurred on UV or thermal exposure
- All coatings remained high gloss after UV or thermal exposure
- Glass transition temperature of the coatings from TERRIN™ polyols was similar to those from conventional polyols and increased in going from TERRIN™ 168 to 168G to 170.

about the author

Dr. Richard P. Beatty is a Technical Fellow with INVISTA Specialty Materials at the Applied Research Centre in Newark, DE. He has over 35 years of industrial experience in various technical roles, all within Koch Industries' INVISTA and INVISTA's former parent company, DuPont. He received his PhD in Chemistry in 1981 from Harvard University and is the author of 25 US patents.

Dr. Richard P. Beatty è un tecnico di INVISTA Specialty Materials presso il Centro di Ricerca Applicata a Newark, DE. Ha oltre 35 anni di esperienza industriale in vari ruoli tecnici, sempre all'interno di INVISTA Koch Industries e DuPont, ex casa madre di INVISTA. Ha conseguito il dottorato di ricerca in Chimica nel 1981 presso l'Harvard University ed è autore di 25 brevetti negli Stati Uniti.

Polyols Polioli	T_g
TERRIN™ 168	10.1
TERRIN™ 168G	26.8
TERRIN™ 170	38.2
DB® Castor oil DB® Olio di ricino	23.4
DEG Adipate Adipato DEG	20.3
Poly-G® blend Miscela Poly-G®	21.2

Tab. 4 Polyol Glass Transition Temperature
Durezza a matita del campione (non esposto) e rivestimenti esposti prima e dopo il test

analizzati. Le temperature di transizione vetrosa (T_g) misurate con l'ausilio della calorimetria a scansione differenziale (DSC) sono riportate in tab. 4. I tre polioli dell'analisi comparata sono stati collocati in un range ristretto di ~20-24°C- i tre polioli TERRIN™ coprono invece un range molto più ampio di ~10-40°C; TERRIN™ 168, con funzionalità media minima di 1,8 ha dato T_g minima mentre TERRIN™ 170, con funzionalità media massima di ~2,2, ha dato T_g massima.

Come è noto, i poliuretani si decompongono in condizioni di esposizione al calore, nella fattispecie a temperature superiori ai 200°C. Ad esempio, il legame del poliuretano può riconvertirsi per dar luogo a isocianati e alcoli. L'analisi termogravimetrica (TGA) eseguita con esposizione all'aria mostra che il rivestimento poliuretanico realizzato con polioli poliesteri alifatici non è molto diverso dai rivestimenti formulati con i tre polioli usati per l'analisi comparata descritta in questo studio. Tutti i rivestimenti presentano dati iniziali nella scansione TGA che si aggirano sui 250-300°C con profili di perdita di peso simili, come si osserva dalle temperature corrispondenti al 10%, 50% o 90% di perdita di peso.

CONCLUSIONI

- I rivestimenti a base di polioli TERRIN™ sono inizialmente di colore ambra, a causa del colore dei polioli, ma, a differenza di quelli convenzionali, avvengono pochi cambiamenti di colore, o nessuno, se esposti agli UV o al calore.
- Non si presentano screpolature, sfarinamento, o altro deterioramento superficiale, a seguito dell'esposizione agli UV o al calore
- Tutti i rivestimenti hanno conservato elevata brillantezza dopo l'esposizione termica o agli UV
- La temperatura di transizione vetrosa dei rivestimenti con i polioli TERRIN™ è simile a quella dei rivestimenti contenenti polioli convenzionali, con ulteriore incremento passando da TERRIN™ 168 ai 168G - 170.