

Reactive Silicones as Cross-Linkers in UV Cured Systems

Siliconi reattivi come indurenti per sistemi reticolati a UV


Bob Ruckle
Bob Ruckle and Tom Seung-Tong Cheung
 Siltech Corporation, Toronto

INTRODUCTION

A wide variety of polymers are used as resins in coatings systems. Often defined by their reactive groups, the myriad of resins offer a wide-range of properties. In the coatings industry acrylate, epoxy, urethane and polyester coatings are all quite common and have associated typical properties and expectations. Resin manufacturers have spent countless hours and substantial money fine-tuning and expanding the properties of their core chemistry to vary their utility.^[1-6]

One way to alter the fundamental properties of a polymer is to react it with a different polymer generating an AB type co-polymer or hybrid. With low surface energy, ultra low T_g , and strong slip, release and flow properties, polydimethylsiloxane (aka PDMS or silicone) can bring profound property changes to these hybrids.

PDMS itself has no reactive groups although the polymer can be broken under strong base or acid catalysis and reacted with nucleophilic resin systems. Siltech has available a portfolio of modified silicones with any of the reactive groups used in coatings. The reactive sites are made from the same raw materials as the native resin polymers.

However, the reaction is complicated by the inherent insolubility of silicone in organic systems. The reaction with silicones is often slower and requires stringent mixing methods or other techniques to make these materials miscible. These reactive silicones can also react in a coatings film as the crosslinking reactions are occurring. This brings the properties of the silicone into the film itself. In this paper we will attempt to give a broad view of the variables involved when formulating with these reactive silicones.

EXPERIMENTAL AND METHODOLOGY:

The experimental design is to use radiation cured systems and solventborne or waterborne urethane systems to demonstrate the variables. The UV systems were cured in a UV box with a hand lamp, using the following UV lamps and cure conditions, depending on the nature of study:

- 15Watt Bench UV lamp with 10 mW/cm² of UV Full (230nm-410nm); exposure time from 30 min to 1 hour for heat sensitive Leneta panels.
- Rheometer LED UV Lamp with 132 mW/cm² of UV Full; exposure time from 30 sec to 5 min for rheological measurements.
- PC 100S Spot Lamp with 140 mW/cm² of UV Full; exposure time from 30 sec to 5 min for hardness measurements of small button samples.
- High Pressure Mercury Vapor Lamp with 0.98W/cm² of UV Full; exposure time from 1 sec. to 5 sec for metal panels.

A nitrogen blanket is used for curing acrylate coatings that contain free radical photoinitiator.

INTRODUZIONE

Nei sistemi di rivestimento si utilizza una vasta gamma di polimeri. Spesso definite dai loro gruppi reattivi, molte resine offrono un'ampia serie di proprietà. Nell'ambito dell'industria produttrice di rivestimenti, le pitture acrilate, epossidiche, uretaniche e poliestere sono comunemente usate e possiedono proprietà e aree di utilizzo tipiche. I produttori di resine hanno speso molte ore e denaro per adeguare ed estendere le proprietà dei processi chimici chiave variandone le finalità.^[1-6]

Un modo per alterare le proprietà fondamentali di un polimero è la reazione con un altro polimero dando luogo a un copolimero del tipo AB o ibrido. In condizioni di bassa tensione superficiale, T_g molto bassa e forte slittamento, oltre alle proprietà di rilascio e di scorrimento, il polidimetilsilossano (aka PDMS o silicone) può arrecare profonde trasformazioni delle proprietà a questi ibridi. Il PDMS in sé non è costituito da gruppi reattivi sebbene il polimero si possa rompere sotto l'effetto della catalisi di una base forte o di un acido, reagito con i sistemi a base di resina nucleofila. Siltech ha a sua disposizione una serie di siliconi modificati con uno qualsiasi dei gruppi reattivi utilizzati nel rivestimento. I punti di reazione sono ottenuti dalle stesse materie prime delle resine polimeriche originarie. Tuttavia, la reazione viene complicata dall'insolubilità intrinseca del silicone nei sistemi organici. La reazione con i siliconi è spesso rallentata e richiede tecniche di miscelazione molto precise o altri metodi per trasformare questi materiali in prodotti miscibili.

Questi siliconi reattivi possono inoltre reagire in un film di rivestimento durante le reazioni di reticolazione. Ciò conferisce le proprietà del silicone nel film stesso. In questo articolo si intende fornire una visione ampia delle variabili coinvolte nella formulazione con questi siliconi reattivi.

PARTE SPERIMENTALE E METODOLOGICA:

Il progetto sperimentale, per dimostrare le variabili, deve basarsi sull'uso dei sistemi fotoreticolabili e dei sistemi uretanici a base solvente o acquosa. I rivestimenti a UV sono stati reticolati in una cabina UV con una lampada manuale e usando le seguenti lampade a UV e in condizioni di reticolazione, in base alle finalità dello studio:

- Lampada UV da banco 15 Watt con 10 mW/cm² di UV Full (230nm-410nm); tempi di esposizione da 30 min a 1 ora per pannelli Leneta termosensibili.*
- Lampada UV LED reometro con 132 mW/cm² di UV Full; tempi di esposizione da 30 secondi a 5 min. per le misure della reologia.*
- Lampada PC 100S Spot con 140 mW/cm² di UV Full; tempi di esposizione da 30 secondi a 5 min. per le misure della durezza eseguite su campioni di piccoli bottoni.*

d. Lampada a vapore di mercurio ad alta pressione con 0,98W/cm² di UV Full; tempi di esposizione da 1 sec. a 5 secondi per pannelli di metallo. Per reticolare i rivestimenti a base di acrilate che contengono il fotoiniziatore a radicale libero si utilizza una copertura di azoto.

PREPARAZIONE DEL PANNELLO DA TEST

Tutti i pannelli del test sono stati preparati applicando circa 1 ml della formulazione sopradescritta su carta bianca Leneta 4"x 6,5" (10x16,5 cm) con filo metallico #10. Il film umido è stato reticolato con lampada UV da banco per 1 ora con copertura di azoto oppure in forno a 60° per 18 ore.

COEFFICIENTE DI ATTRITO (CoF/SLITTAMENTO)

La proprietà di slittamento viene misurata con il coefficiente di attrito ChemInstruments -500 (velocità del test: 15 cm/min; lunghezza corsa: 15 cm); peso del carrello: 200 grammi e superficie carrello rivestita con gomma specificata da ASTM). Il coefficiente di attrito statico è ricavato direttamente dalle attrezzature, espresso dal rapporto della componente orizzontale della forza (richiesta per superare l'attrito iniziale) e la componente verticale del peso dell'oggetto (200 gr). Il coefficiente di attrito cinetico è ottenuto anch'esso direttamente dalle attrezzature e rappresenta il rapporto della componente orizzontale della forza (richiesta per far scorrere l'oggetto ad una velocità costante) e la componente verticale del peso dell'oggetto (200 gr.). Tanto maggiore è il valore, quanto più consistente l'attrito per il substrato. La classificazione dello slittamento viene effettuata calcolando la variazione media % del CoF con i fattori di peso relativamente al campione di controllo della stessa serie, standardizzato a 10 con tutti i campioni di test. 10 è il miglior risultato e 0 è il peggiore.

BRILLANTEZZA

La brillantezza viene misurata con l'ausilio di un micro-misuratore di brillantezza a 60°. Il valore viene registrato direttamente dal micromisuratore della brillantezza. 0 è il valore minimo e 100 è il massimo.

MISURA DELLA FORZA SCOLLANTE

Si utilizza un pezzo di Intertape 6100 da 5 x 30 cm, un nastro trasparente per imballaggi. Metà della lunghezza del nastro viene applicata sul pannello rivestito ad un angolo di 45° con applicatore di legno. Si prende cura di garantire il buon contatto fra il nastro e il substrato. Una estremità della stringa di acciaio inossidabile viene collegata al trasduttore e l'altra estremità viene agganciata alla metà restante del nastro con un nastro di cellophane standard della lunghezza di 5 cm. La forza di scollatura viene misurata scollando il nastro con ChemInstruments 500 ad un angolo di 180° e con un grado di scollatura di 60 cm/min. si registra e si riportano una media di dieci test come forza di scollatura in grammi/cm².

RESISTENZA ALL'USURA

La resistenza all'usura viene misurata utilizzando un Sutherland 2000 Ink Rub Tester – tecnica dello sfregamento secco con le seguenti impostazioni: 500 sfregamenti, velocità di corsa 84 rpm per tutte le impostazioni del campione. Gli sfregamenti sono eseguiti utilizzando un blocco da 4 libbre, attaccato a un tampone di nylon per lo sfregamento di 2"x4" (5x10 cm). La brillantezza è misurata immediatamente dopo aver completato il ciclo di sfregamento di ogni pannello. Il grado di resistenza all'usura è stato determinato mediante controllo visivo dei difetti superficiali e mediante

TEST PANEL PREPARATION

All tested panels are prepared by drawing down approximately 1 ml of the above formulation on a 4"x6.5" (10x16.5 cm) white Leneta paper with wire-wound rod #10. The wet film is cured under a UV bench lamp for one hour with nitrogen blanket or in an oven at 60°C for 18 hours.

COEFFICIENT OF FRICTION (CoF /SLIP)

Slip is measured with ChemInstruments Coefficient of Friction -500. (Test speed: 15 cm/min; travel length: 15 cm; sled weight: 200 grams and sled surface which is covered with ASTM-specified rubber). Static coefficient of friction is directly obtained from the equipment, representing the ratio of the horizontal component of the force (required to overcome the initial friction) to the vertical component of the object weight (200 grams). Kinetic coefficient of friction is also directly obtained from the equipment, representing the ratio of the horizontal component of the force (required to cause the object to slide at a constant velocity) to the vertical component of the object weight (200 grams). The greater the value, the higher the friction is for the substrate. The slip rating is determined by averaging % change of CoF with weighting factors against the control in the same series and normalizing to 10 with all the test samples. 10 is the best and 0 is the worst.

GLOSS

Gloss is measured with BYK-Gardner 60° micro-glossmeter. The value is directly recorded from the micro-glossmeter. 0 is the lowest and 100 is the highest.

PEEL FORCE MEASUREMENTS

A 5 by 30 cm piece of Intertape 6100, clear packing tape is used. Half of the length of the tape is applied on the coated panel at a 45° angle with a wooden applicator. Care is taken to ensure good contact between the tape and the substrate. One end of a stainless steel string is attached to the transducer and the other end is fastened onto the remaining half of the tape with a 5 cm length of standard cellophane tape. Peel force is measured by peeling the tape with ChemInstruments 500 at an angle of 180° and peel rate of 60 cm/min. Record and report an average of ten tests as the peel force in grams/cm².

MAR RESISTANCE

Mar resistance is measured using a Sutherland 2000 Ink Rub Tester - Dry Rub method with the following settings: 500 rubs, 84 rpm stroke speed for all sample sets. Rubbings are done using a 4 lb test block which is attached with a 2"x4" (5x10 cm) nylon scrubbing pad. Gloss is measured immediately after completion of rubbing for each panel. The mar resistance rating is determined by visual inspection of surface defects and by the percentage change in gloss reading before and after the rubbing test. Record percentage loss of gloss and a subjective rating from 0 to 10 where 10 is the best and indicates no visible effect.

STAIN RESISTANCE

Stains are applied on the panel using 1-5 drops/mark each on separate locations near the centre portion the panel. The following stains were used: red lipstick, green permanent marker, black permanent marker, brown crayon, purple crayon, pencil, red ball pen, and yellow hi-lighter. All of the stained panels were conditioned at room temperature for 1 hour before testing. All the treated panels were then rinsed with tap water for 1 minute and wiped with an IPA saturated cotton swab. The subjective ratings are obtained by visual comparison of stains

remaining on the panels for each series and rating them from 1 to 10 where 10 is best and indicates no remaining stain.

IMPACT RESISTANCE

The panel to be tested is placed coated side down on the top of a protective paper which sits on a flat steel plate with rubber pad on the bottom. A steel rod with a 1 cm diameter round steel ball attached at the end of the rod is placed on the back side of the coating surface. A 700 gram weight with a 1.5 cm hole through the middle fitted onto the steel rod drops down freely and vertically along the rod from a distance of 23 cm above the coating surface. The impact resistance is estimated by visual inspection of the size and pattern of the damage. The subjective ratings are obtained by visual comparison of impact damage on the panels for each series from 1 to 10 where 10 is best and indicates no cracking or breaking of the film.

MODULI

In many of the experiments, we cured the materials in a Boolean Rheometer measuring the various mechanical moduli as the material is cured.

TEST RESULTS (COMPATIBILITY)

Formulations of the UV curable acrylate coating shown in tab. 1 to the right were prepared with various acrylate ester functional silicones at 22% use level. The silicone structural variations are shown below and focus on the absence or presence of a polyalkyleneoxide chain, the chain lengths of the silicone and polyether polymers, and the linear or pendant polymer architecture. (Tab. 1, 2)

| Tab. 1 | Component Componente | Level Livello |
|--------|---|------------------|
| | Various Silmer ACR Reactive Silicones <i>Vari siliconi reattivi Silmer ACR</i> | 22% |
| | Sartomer CN 102Z Epoxy Acrylate Resin <i>Resina acrilata epossidica Sartomer CN 1022</i> | 40% |
| | Synergist CN386 <i>Agenti sinergici CN386</i> | 15% |
| | Photoinitiator Esacure TZT <i>Fotoiniziatore Esacure TZT</i> | 5% |
| | Photoinitiator Darocur 1173 <i>Fotoiniziatore Darocur 1173</i> | 1.5% |
| | Silmer ACR D2 Reactive Defoamer <i>Antischiuma reattivo Silmer ACR D2</i> | 0,5% |
| | Reactive Diluent SR 355 DTPTA <i>Diluyente reattivo SR 355 DTPTA</i> | 10% |
| | Reactive Diluent SR 306 TRPGDA <i>Diluyente reattivo SR 306 TRPGDA</i> | 6% |

| Tab. 2 | CN 102Z w/22% | Silmer ACR Di-10 | Silmer ACR Di-50 | Silmer ACR Di-100 | Silmer ACR D208 | Silmer ACR E608 | Silmer ACR D2 |
|--------|--|--|---|---|--|---|--|
| | Silicone <i>Silicone</i> | Linear, small <i>Lineare, piccolo</i> | Linear, medium <i>Lineare, medio</i> | Linear, large <i>Lineare, grande</i> | Pendant, small <i>Pendente, piccolo</i> | Pendant, medium <i>Pendente, medio</i> | Pendant, small <i>Pendente, piccolo</i> |
| | Polyether <i>Polietere</i> | None <i>Nessuno</i> | None <i>Nessuno</i> | None <i>Nessuno</i> | EO small <i>EO piccolo</i> | EO small <i>EO piccolo</i> | None <i>Nessuno</i> |
| | Log MW of Silicone <i>Peso molecolare del silicone</i> | 3.04 | 3.61 | 3.90 | 3.48 | 3.71 | 3.15 |
| | Viscosity of silicone (cps) <i>Viscosità del silicone (cps)</i> | 33 | 110 | 144 | 575 | 710 | 158 |

variazione percentuale della lettura della brillantezza prima e dopo aver eseguito il test dello sfregamento. La registrazione della perdita percentuale della brillantezza e il grado soggettivo da 0 a 10 dove 10 indica il valore massimo denotando l'assenza di effetti visibili.

RESISTENZA ALLA MACCHIA

Le macchie vengono applicate sul pannello con marcatore 1-5 gocce in punti separati in prossimità della parte centrale del pannello. Le macchie sono state applicate utilizzando i seguenti materiali: rossetto per labbra, pennarello verde indelebile, pennarello nero indelebile, pastello marrone, bordeaux, matita, penna sfera rossa e marcatore giallo. Tutti i pannelli macchiati sono stati condizionati a temperatura ambiente per 1 ora prima di essere sottoposti al test. Tutti i pannelli trattati sono stati poi risciacquati con acqua del rubinetto per 1 minuto e asciugati con uno strofinaccio di cotone imbevuto di IPA.

Le classificazioni sono state ottenute mediante comparazione visiva delle macchie residue sul pannello per ogni serie, valutandoli da 1 a 10, dove 10 è il valore migliore che indica l'assenza di macchie residue.

RESISTENZA ALL'URTO

Il pannello da esaminare viene posto con il lato rivestito sulla parte superiore di un supporto di carta protettiva posta su una lastra di acciaio opaco con tampone di gomma nella parte inferiore. Un'asta d'acciaio con sfera d'acciaio arrotondata e diametro di 1 cm, collegata all'estremità dell'asta viene posta sul lato posteriore del rivestimento superficiale. Un peso di 700 gr. con un foro di 1,5 cm al centro, viene fatto cadere liberamente in direzione verticale lungo l'asta da una distanza di 23 cm al di sopra del rivestimento superficiale. La resistenza all'urto è stata valutata ad occhio nudo considerando la dimensione e il disegno della parte danneggiata. Le classificazioni individuali sono state ottenute mediante comparazione visiva del danneggiamento da urto sui pannelli per ciascuna serie con valori da 1 a 10, dove 10 è il valore migliore che indica assenza di screpolature o di rottura del film.

MODULI

In molti esperimenti, i materiali sono stati reticolati in un reometro Boolean misurando i vari moduli meccanici man mano che il materiale reticolava.

RISULTATI DEL TEST (COMPATIBILITÀ)

Le formulazioni del rivestimento a base di acrilate reticolate a UV presentate in tab. 1, sono state preparate con vari siliconi funzionali esteri acrilati utilizzati al 22%.

Le varianti strutturali dei siliconi sono presentate in tab. 1, 2 e mettono in

| Tab. 3 | CN 102Z w/22% | Silmer ACR Di-10 | Silmer ACR Di-50 | Silmer ACR Di-100 | Silmer ACR D208 | Silmer ACR E608 | Silmer ACR D2 | Control Controllo |
|--|--------------------------------|---|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|-----------------------------------|-------------------|
| Liquid Coating Properties / Proprietà del rivestimento liquido | | | | | | | | |
| 3 hr Spread Diameter (mm) Diffusione 3 ore Diametro (mm) | 1.1 | 1.3 | 1.2 | 2 | 1.9 | 1.4 | 0.8 | |
| 5 min Spread Diameter (mm) Diffusione 5 min Diametro (mm) | 2.2 | 2.2 | 2.1 | 2.5 | 2.5 | 2.3 | 1.6 | |
| Viscosity (cps) Viscosità (cps) | 1190 | 1380 | 1520 | 550 | 1020 | 1100 | 5390 | |
| Flow (mm) Distensione (mm) | 0.8 | 0.6 | 0.6 | 1.2 | 0.9 | 0.6 | 0.4 | |
| Properties while curing / Proprietà durante la reticolazione | | | | | | | | |
| G' (MPa) | 8.3 | 18.5 | 11.91 | 9.71 | 11.64 | 20.06 | 20.1 | |
| G'' (MPa/10) | 0.71 | 3.19 | 1.88 | 0.82 | 0.91 | 1.42 | 1.56 | |
| tan (delta) (/100) | 8.71 | 17.3 | 15.82 | 8.58 | 7.86 | 7.25 | 7.93 | |
| Cure Condition & Appearance Condizioni di indurimento e proprietà estetiche | yellow, oily giallo, oleoso | yellow, oily defects giallo, oleoso, difetti | yellow, oily giallo, oleoso | cured yellow giallo reticolato | cured yellow giallo reticolato | Sl. Tacky, yellow Sl. colloso, giallo | Cured yellow giallo reticolato | |

Tab. 3 - Liquid properties of acrylate resin modified with acrylate ester functional silicones
Proprietà liquide della resina acrilata modificata con siliceni funzionali esteri-acrilati

| Tab. 4 | CN 102Z w/22% | Silmer ACR Di-10 | Silmer ACR Di-50 | Silmer ACR Di-100 | Silmer ACR D208 | Silmer ACR E608 | Silmer ACR D2 | Control Controllo |
|---|---------------|------------------|------------------|-------------------|-----------------|-----------------|---------------|-------------------|
| Peel Force (gm/cm ² x100) Forza scollante (gm/cm ² x100) | 0.07 | 0.06 | 0.05 | 6.34 | 2.35 | 1.85 | 9.64 | |
| Static CoF (/10) CoF statico (/10) | 3.94 | 2.45 | 2.57 | 4.09 | 2.24 | 5.86 | 6.53 | |
| Kinetic CoF (/10) CoF cinetica (/10) | 4.16 | 2.36 | 2.28 | 4.66 | 2.18 | 6.87 | 6.2 | |
| Gloss Brillantezza | 78.83 | 73.33 | 74.00 | 96.80 | 96.87 | 84.13 | 78.83 | |
| Change in gloss (%) Variazioni della brillantezza (%) | -3.1 | -1.3 | -1.9 | -0,4 | -0,6 | -5,5 | -0,7 | |
| Mar Resistance Rating Classificazione della resistenza all'usura | 2.3 | 4.2 | 3.6 | 5.0 | 4.8 | 0.0 | 4.7 | |

Tab. 4 - Film properties of epoxy acrylate resin modified with acrylate ester functional silicones
Proprietà del film della resina epossidica acrilata modificata con i siliceni acrilati estere funzionali

luce l'assenza o la presenza di una catena polialchilen-ossido, le lunghezze di catena del silicene e dei polimeri polieteri e la struttura del polimero lineare o pendente.

Le proprietà del rivestimento liquido, la reticolazione del rivestimento e il film reticolato sono presentati nelle tabelle 3 e 4.

Conclusioni: i prodotti privi di modificazione polieteri non reticolano completamente lasciando olio silicico non reagito sulla superficie. Il punto critico è osservato più volte con questi sistemi. I siliceni privi di gruppi organici per renderli solubili non si mescolano correttamente e quindi non reagiscono completamente nel film. Ciò significa anche che i test delle proprietà del film potrebbero non essere idonei a misurare la variazione intrinseca del film, se non l'olio in superficie.

Inoltre, tutti i campioni del test modificati con siliceni reattivi al 22% presentano migliori proprietà di diffusione rispetto al campione. Ciò è dovuto principalmente al fatto che l'aggiunta di un silicene reattivo in questi sistemi riduce in modo significativo la viscosità della resina. Tutti i campioni contenenti silicene hanno dimostrato una forza di scollatura e CoF di gran lunga

The properties of the liquid coating, curing coating and cured film are shown in tables 3 and 4.

Conclusions: The products with no polyether modification do not cure completely and leave unreacted silicone oil on the surface. This critical point is seen over and over again with these systems. The silicones without an organic group to solubilize them do not mix well and therefore do not react completely into the film. This also means the film property tests may not be measuring an inherent change in the film, but rather the surface oil.

Additionally, all of the test samples modified with 22% reactive silicones show better spreading than the control. This is perhaps due to the fact that adding a reactive silicone to these systems reduces the viscosity of the resin significantly. All samples with silicone gave much lower peel force and CoF than the control. The peel force for the samples prepared with linear acrylate ester silicones is significantly lower than those prepared with pendant materials. Higher MW also seems to help this effect. Most of the samples with silicones give lower storage and loss modulus than the control indicating that the silicone has been incorporated and that the film is more flexible. The most cross linked systems, Silmer ACR D208 and Silmer ACR

D2, give the least reduction in the moduli. Although we did not show the data here for brevity, a consistent moderate improvement in stain resistance is seen.

TEST RESULTS (USE LEVEL)

To demonstrate the relationship between use level and properties, epoxy silicone Silmer EPC F418-F was evaluated at multiple use levels in a very basic system (Tab. 5). The film properties are shown in table 6.

| Tab. 5 | Component Componente | Level Livello |
|--------|--|------------------|
| | Silmer EPC F418-F | 0-50% |
| | UVA Cure 1500 | 49-99% |
| | UV 9380 Photoinitiator Fotoiniziatore UV 9380 | 1% |

| Tab. 6 | Silmer EPC F418-F | 0% | 10% | 20% | 30% | 40% | 50% |
|--------|--|---------------------------------|---------------------------------|---------------------|---|------------------------|---------------------------------|
| | Tensile (kPa) Resistenza alla trazione (kPa) | too brittle troppo friabile | | 44298 | 31905 | 15628 | 7294 |
| | Elongation (%) Allungamento (%) | 0.45 | 0.77 | 1.78 | 5.16 | 19.38 | 33.52 |
| | Total Energy (mJ) Tensione totale (mJ) | 15.09 | 16.02 | 97.48 | 315.33 | 409.15 | 426.44 |
| | Thickness Spessore | 1.81 | 0.68 | 0.81 | 1.28 | 1.03 | 1.74 |
| | Total Energy / Thickness Tensione totale / Spessore | 8.337 | 23.559 | 120.346 | 246.352 | 397.233 | 245.081 |
| | Viscosity 10/sec Viscosità 10/sec | 141.41 | 169.497 | 197.584 | 225.671 | 253.758 | 281.845 |
| | G' (MPa) | 5.20 | 5.20 | 2.15 | 0.45 | 0.05 | 0.01 |
| | G'' (MPa) | 1.36 | 1.06 | 1.32 | 0.35 | 0.05 | 0.01 |
| | tan(delta) | 0.26 | 0.20 | 0.62 | 0.78 | 0.96 | 0.91 |
| | Appearance Aspetto | hard, brittle duro, friabile | hard, brittle duro, friabile | brittle friabile | hard, less brittle duro, meno friabile | flexible flessibile | more flexible più flessibile |
| | Shore D Hardness Durezza Shore D | 84 | 80 | 78 | 71 | 67 | 44 |
| | Impact Resistance Resistenza all'urto | 0 | 2 | 4 | 7 | 8 | 8 |

In this very basic system, increasing the reactive silicone improves toughness, increases elongation and impact resistance and decreases tensile strength, hardness and storage modulus. Toughness as indicated by total energy to break maximizes at 40% silicone.

In another example, a series of basic UV cured coatings were prepared with Silmer ACR D208. The formulation was 80% total resins which were a combination of the organic and silicone acrylates. The coatings are miscible and cure to completion (Tab. 7).

Silmer ACR D208 is an acrylate functional, reactive silicone which is small with an average of two reactive groups and modified with polyethyleneoxide for solubility.

The resultant film properties are given in table 8.

inferiori ai campioni. Il potere di scollatura dei campioni preparati con siliconi estere-acrilati lineari è risultata di molto inferiore rispetto a quelli preparati con i materiali pendenti. Un MW superiore sembra agevolare questo effetto. La maggior parte dei campioni contenenti siliconi danno un modulo di stoccaggio e di perdita inferiori rispetto al campione di controllo a indicazione del fatto che il silicone è stato incorporato e che il film è più flessibile.

I sistemi maggiormente reticolati, Silmer ACR D208 e Silmer ACR D2, danno una riduzione minima dei moduli. Qui non abbiamo mostrato i risultati per abbreviare l'articolo, ma si riscontra un miglioramento della resistenza alla macchia.

RISULTATI DEI TEST (USO)

Per dimostrare la relazione tra il livello di uso e le proprietà è stato valutato un silicone epossidico Silmer EPC F418-F a livello di uso multipli in un sistema base (Tab. 5). I risultati del film sono mostrati in Tab. 6.

In quel sistema base, migliorando il silicone reattivo si migliora la tenacità, l'allungamento, la resistenza all'impatto e diminuisce l'elasticità, la durezza e il modulo di stoccaggio. La resistenza, come indicato dall'energia totale di rottura, è al massimo con il 40% di silicone.

In un altro esempio, è stata preparata una serie di rivestimenti di base reticolati a UV con Silmer ACR D208. La formulazione era pari all'80% della quantità totale di resine, risultanti da una combinazione di acrilati organici e silconici. I rivestimenti possono essere miscelati e reticolati completamente (Tab. 7).

Silmer ACR D208 è un silicone acrilato funzionale e reattivo, in quantità ridotte con una media di due gruppi reattivi, modificati con polietilenoossidi ai fini della solubilità.

Le proprietà risultanti del film sono riportati in Tab. 8.

| Tab. 7 Component Componente | Level Livello |
|---|------------------|
| Silmer ACR D208 Reactive Silicones Siliconi reattivi ACR D208 | 0-80% |
| Sartomer CN104C75 Epoxy Acrylate Resin Resina acrilata epossidica Sartomer CN 104C75 | 80-0% |
| Synergist CN386 Agenti sinergici CN386 | 13% |
| Photoinitiator Esacure TZT Fotoiniziatore Esacure TZT | 5% |
| Photoinitiator Darocur 1173 Fotoiniziatore Darocur 1173 | 1.5% |
| Silmer ACR D2 Reactive Defoamer Antischiuma reattivo Silmer ACR D2 | 0.5% |

Modification of this UV curable organic acrylate resin with this silicone improves flexibility, impact resistance and toughness of the UV coating film. The highest use levels of silicone resulted in a film that had lost integrity. Increasing the level of silicone in the film decreases tensile strength at break, increases elongation at break, decreases hardness, and decreases storage modulus. Flexibility and elongation properties maximize at 40-60% incorporation of silicone in organic. The tensile strength, storage modulus and hardness change in proportion with percentage of silicone.

| Tab. 8 Silmer ACR D208 | 0% | 10% | 20% | 30% | 40% | 50% | 60% | 70% | 80% |
|---|--------------------------------|--------------------------------|--|---------------------------------|------------------------|--------|-------|-------|------------------------------|
| CN 104 C75 | 80% | 70% | 60% | 50% | 40% | 30% | 20% | 10% | 0% |
| Viscosity (cPs) Viscosità (cPs) | 8059 | 4361 | 2256 | 1157 | 569 | 284 | 152 | 94.9 | 94.7 |
| Tensile (kPa) Resistenza alla trazione (kPa) | 8335.3 | 7300* | 6900* | 6674.7 | 3434.8 | 1465.4 | 978.3 | 347.2 | 197.2 |
| Elongation (%) Allungamento (%) | 0.04 | 0.13 | 0.14 | 2.65 | 5.44 | 5.61 | 6.18 | 5.37 | 5.01 |
| Total Energy (mJ) Tensione totale (mJ) | 3.26 | 3.41 | 5* | 33.6 | 27.9 | 19.9 | 17.2 | 9.9 | 2.8 |
| Shore D Hardness Durezza Shore D | 85 | 70 | 66 | 57 | 40 | 20 | 6 | 2 | 1 |
| Thickness Spessore | 1.28 | 1.58 | 1.8 | 1.44 | 1.67 | 2.09 | 1.37 | 1.99 | 1.51 |
| Total Energy/ Thickness Tensione totale / Spessore | 2.54 | 2.16 | 0.21 | 23.34 | 16.71 | 9.50 | 12.55 | 4.96 | 1.82 |
| G' (MPa) | 22.3 | 19.9 | 19.9 | 16.6 | 12.6 | 6.94 | 3.44 | 1.63 | 0.83 |
| G'' (MPa) | 1.3 | 1.65 | 1.87 | 1.64 | 1.26 | 0.67 | 0.15 | 0.017 | 0.0063 |
| tan(delta) | 0.059 | 0.083 | 0.094 | 0.099 | 0.101 | 0.097 | 0.044 | 0.010 | 0.008 |
| Film Appearance /Properties Proprietà estetiche del film | very brittle molto friabile | very brittle molto friabile | slightly flexible leggerm. flessibile | more flexible più flessibile | flexible flessibile | | | | no integrity no integrità |
| Impact Resistance Resistenza all'urto | 0 | 2 | 4 | 7 | 8 | 5 | 5 | | not measured non misurata |

*Calculated from other properties / Calcolati da altre proprietà

La modificazione di questa resina acrilata organica reticolabile a UV con questo silicone apporta migliorie alla flessibilità, alla resistenza all'urto e alla tenacità del film di rivestimento a UV. Il massimo utilizzo di silicone ha fornito un film che aveva perso integrità. Una quantità superiore di silicone nel film diminuisce la resistenza a rottura, migliorando l'allungamento a rottura e riducendo la durezza e il modulo di stoccaggio. Le proprietà di flessibilità e di allungamento rendono al massimo l'introduzione al 40-60% del silicone nel materiale organico. La resistenza alla trazione, il modulo di stoccaggio e la durezza variano proporzionalmente alla quantità percentuale di silicone.

RISULTATI DEL TEST (DENSITÀ DI RETICOLAZIONE GRAZIE AL SILICONE REATTIVO)

È stata valutata una serie di siliconi epossidi-funzionali cicloalifatici, nella quantità dell'1% e del 20% con una formulazione epossidi cationica reticolata a UV, presentata in tabella 9. I siliconi contenevano tutti gruppi polieteri funzionali alla solubilità e 1-3 punti epossidi cicloalifatici reattivi. Le serie Silmer EPC F418-F sono la stessa molecola con 1,2 e 3 siti epossidici. I dati strutturali di questi siliconi sono presentati in Tab. 10 e 11.

TEST RESULTS (CROSS LINK DENSITY FROM REACTIVE SILICONE)

A series of cycloaliphatic epoxy functional silicones were evaluated at 1% and 20% use levels with a basic UV cured cationic epoxy formulation shown in table 9. The silicones all had polyether groups for solubility and 1-3 cycloaliphatic epoxy reactive sites. The Silmer EPC F418-F series are the same molecule with 1, 2, and 3 epoxy sites. The structural information on these silicones is shown in tables 10 e 11.

| Tab. 9 Component Componente | Level Livello |
|--|------------------|
| Various Reactive Silicones Vari siliconi reattivi | 1%/20% |
| UVA Cure 1500 | 89%/72% |
| CAPA 1301 Multifunctional Polyol Poliolo polifunzionale CAPA 1301 | 9%/7% |
| UV 9380 Photoinitiator Fotoiniziatore UV 9380 | 1% |

| Tab. 10 | Cationic UV system Sistema cationico a UV | Silmer EPC F418-F | Silmer 2EPC F418-F | Silmer 3EPC F418-F | Silmer EPC Di-2510 | Silmer EPC Di-4515-O |
|---------|--|---|-----------------------|-----------------------|---|---|
| | Silicone <i>Silicone</i> | Pendant medium chain length <i>Lunghezza media della catena polimerica</i> | | | Linear, medium <i>Lineare, medio</i> | Linear, large <i>Lineare, grande</i> |
| | Polyether <i>Polietere</i> | EO/PO large <i>EO/PO grande</i> | | | EO large <i>EO grande</i> | EO/PO large <i>EO/PO grande</i> |
| | # epoxy sites # <i>epossidiche</i> | 1 | 2 | 3 | 2 | 2 |
| | Log MW of Silicone <i>Peso molecolare del silicone</i> | 3.93 | 3.87 | 3.80 | 3.42 | 3.72 |
| | Viscosity of silicone (cps) <i>Viscosità del silicone (cps)</i> | 798 | 1000 | 1010 | 255 | 1205 |

Curing and film properties of cycloaliphatic epoxy resin modified with epoxy polyether functional silicones
Proprietà di reticolazione e del film della resina cicloalifatica modificata con silicani funzionali polieterei epossidici

| Tab. 11 | Cationic UV system w/ 1% and 10% Sistema cationico a UV peso 1% e 10% | Silmer EPC F418-F | Silmer 2EPC F418-F | Silmer 3EPC F418-F | Silmer EPC Di-2510 | Silmer EPC Di-4515-O | Control <i>Controllo</i> |
|---|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--|---|-----------------------------|
| | tan(delta) (20%) | 0.66 | 0.51 | 0.28 | 0.34 | 0.31 | 0.68 |
| | G* Pa E+7 (20%) | 0.51 | 0.74 | 1.09 | 1.31 | 0.87 | 3.84 |
| | Cure Condition & Appearance <i>Condizioni di reticolazione e proprietà estetiche</i> | smooth <i>levigato</i> | smooth <i>levigato</i> | smooth <i>levigato</i> | fairly smooth <i>molto levigato</i> | fairly smooth, greasy <i>molto levigato, oleoso</i> | smooth <i>levigato</i> |
| | 1% Static CoF <i>1% CoF statico</i> | 0.649 | 0.63 | 0.636 | 0.318 | 0.399 | 0.831 |
| | 20% Static CoF <i>20% CoF statico</i> | 0.728 | 0.799 | 1.071 | 0.294 | 0.225 | 0.84 |
| | 1% Kinetic CoF <i>1% CoF cinetica</i> | 0.541 | 0.519 | 0.526 | 0.293 | 0.328 | 0.636 |
| | 20% Kinetic CoF <i>20% CoF cinetica</i> | 0.593 | 0.669 | 0.881 | 0.192 | 0.183 | 0.588 |
| | 1% Peel Force (mg/mm ²) <i>1% forza scollante (mg/mm²)</i> | 0.849 | 0.866 | 0.892 | 0.14 | 0.316 | 1.875 |
| | 20% Peel Force (mg/mm ²) <i>20% forza scollante (mg/mm²)</i> | 0.617 | 0.529 | 0.738 | 0.071 | 0.004 | 1.875 |
| | 1% Gloss before rubs <i>1% brillantezza prima dello sfregamento</i> | 95.8 | 95.8 | 95.2 | 95.5 | 95.9 | 93.2 |
| | 1% Change in Gloss (%) <i>1% variazioni brillantezza (%)</i> | -9.0 | -6.9 | -9.8 | -6.6 | -3.2 | -39.9 |
| | 20% Gloss before rubs <i>20% brillantezza prima dello sfregamento</i> | 93.1 | 92.7 | 92.5 | 83.7 | 88.1 | 93.2 |
| | 20% Change in Gloss (%) <i>20% variazioni brillantezza (%)</i> | -12.7 | -12.7 | -9.7 | -14.6 | -18.3 | -39.9 |
| | 1% Impact Rating <i>1% Classificazione urto</i> | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 1% Pencil Hardness <i>1% durezza alla matita</i> | 4.5H | 4.5H | 4.5H | 4.5H | 4.5H | 4.5H |
| | 20% Impact Rating <i>20% Classificazione urto</i> | 3 | 4 | 8 | 7 | 6 | 1 |
| | 20% Pencil Hardness <i>20% Durezza alla matita</i> | 3H | 3H | 3.5H | 3H | 2,5H | 4,5H |
| Stain Resist Ratings 1%/20% / Resistenza alla macchia 1%/20% | | | | | | | |
| | Red Lip-stick <i>Rossetto</i> | 5/5 | 5/6 | 5/9 | 4/7 | 5/7 | 1/1 |
| | Green Marker <i>Pennarello indelebile verde</i> | 9/9 | 9/9 | 9/9 | 9/5 | 9/5 | 9/9 |
| | Black Marker <i>Pennarello indelebile nero</i> | 6/2 | 6/2 | 6/4 | 6/8 | 6/9 | 1/1 |
| | Black Sharpie <i>Sharpie nero</i> | 5/2 | 6/2 | 8/2 | 7/9 | 7/8 | 1/1 |
| | Red Crayon <i>Pastello rosso</i> | 6/1 | 6/1 | 6/1 | 7/5 | 7/9 | 5/1 |
| | Yellow Hi-lighter <i>Evidenziatore giallo</i> | 5/5 | 5/6 | 5/8 | 5/7 | 5/8 | 1/1 |
| | Blue Ball Pen <i>Penna a sfera blu</i> | 4/1 | 4/1 | 4/3 | 5/6 | 4/5 | 1/1 |

Questi materiali compatibili reagiscono tutti nel film, come dimostrato dalla variazione delle proprietà, pur conservando le proprietà estetiche e la brillantezza. L'effetto esercitato dalla quantità in uso risulta chiara in questa serie. Le quantità superiori che influiscono sulla flessibilità sono subito visibili nel valore di resistenza all'urto. In effetti, non si riscontra quasi nessuna variazione della resistenza all'urto con l'1%, al contrario di quanto osservato con quantità al 20%. Si nota anche una tendenza poco accentuata al miglioramento della resistenza alla macchia con quantità d'uso maggiori. Le proprietà di slittamento come CoF e la resistenza all'usura non traggono particolare vantaggio dalle superiori quantità in uso. Spesso l'1% fornisce i vantaggi più degni di nota di queste proprietà. Quel che sembra molto importante per le proprietà di slittamento è il tipo di silicone. Lo slittamento migliora in modo significativo grazie ai siliconi lineari con ulteriori progressi nella serie al 20%. Eppure si nota un minimo progresso della proprietà di slittamento rispetto al campione di controllo per quanto riguarda i materiali polifunzionali pendenti.

La forza di rilascio alla scollatura è decisamente superiore con l'uso di quantità superiori e ciò si osserva con chiarezza con il 20% dei materiali epossidici-siliconici polieteri bifunzionali lineari ad alto peso molecolare EPC Di-2510 e Silmer EPC Di-4510-O. L'aumento della densità di reticolazione non influisce sulla resistenza all'urto, in leggero incremento proporzionalmente all'aumento dei gruppi epossidici fino ad equipararsi a quello dei materiali lineari bifunzionali. Tutto questo si osserva nelle serie Silmer EPC F418 fino a Silmer 3EPC F418-F.

Questi rivestimenti epossidici a UV modificati con il 20% di materiale epossidico-silicone-polietero sono più flessibili del campione, come indicato dalle misure

These compatible materials all react into the film as evidenced by the change in properties while retaining appearance and gloss. The effect of use level can clearly be seen in this series. That higher use levels affect flexibility is easiest to see in the impact resistance numbers. In fact, there is little or no change in impact resistance at 1% but a large influence at 20%. One can also see a weak trend of improved stain resistance at the higher use levels. Slip properties such as CoF and mar resistance do not benefit dramatically from higher use levels. Often 1% gives most of the benefit of these properties. What does seem to be very important for slip properties is the type of silicone. The slip improves significantly with the linear silicones with more improvement in the 20% series. But, there is only a minor improvement in slip over the control for the pendant multifunctional materials.

The peel release force is significantly improved at higher use levels. This is easily seen for 20% high MW linear di-functional epoxy silicone polyether materials Silmer EPC Di-2510 and Silmer EPC Di-4510-O.

The increase in cross link density does affect impact resistance which increases slightly as the number of epoxy groups in the silicones increases finally equaling that of the linear, di-functional materials. This can be seen in the series, Silmer EPC F418-F to Silmer 3EPC F418-F.

These UV epoxy coatings modified with 20% epoxy silicone polyether material are more flexible than the control, as indicated by tan delta and impact resistance measurements. The sample with greater number of epoxy groups per silicone polyether molecule results in lower damping factor or lower tan delta. This is attributed to a higher level of cross-linking and is expected.

OVERALL CONCLUSIONS

- Reactive silicones should include groups with organic content to make them miscible with the coating system. Polyether groups are generally used for this.
- Reactive silicones improve release, slip, mar resistance, and at 1% incorporation. In most cases these properties continue to improve only slightly with more silicone. Linear di-functional materials are often better than pendant for these properties.
- Stain resistance is seen with most reactive silicones across multiple stains and is increased at higher use levels such as 20% over 1%. High molecular weight and di-functional architecture give the best stain resistance.
- Impact resistance and moduli indicate the increased flexibility of the systems with silicone reacted into the film. Higher use levels are needed here for significant changes with 1% showing little or no effect.

REFERENCES

- ^[1] M. Rutnakornpiluk, Modification of epoxy-novolac resins with polysiloxane containing nitrile functional groups, European Polymer Journal, V41, I5, May 2005, P1043.
- ^[2] P. Sung, C. Lin, Polysiloxane modified epoxy polymer networks – I. Graft interpenetrating polymeric networks, European Polymer Journal, V33, I6, June 1997, P903
- ^[3] T. Ho and C. Wang, Toughening of epoxy resins by modification with dispersed acrylate rubber for electronic packaging, J. Appl. Polym. Sci., 50, P477.
- ^[4] T. Kasemura, et. al. , Studies on the modification of epoxy resin with silicone rubber, The Journal of Adhesion, V33, I1-2, 1990 P19.
- ^[5] T. Ho and C. Wang, Modification of epoxy resins with polysiloxane thermoplastic polyurethane for electronic encapsulation, Polymer, V37, I13, June 1996, P2733.
- ^[6] T. Ho and C. Wang, Modification of epoxy resin with siloxane containing phenol aralkyl epoxy resin for electronic encapsulation application, European Polymer Journal, V37, I2, Feb. 2001, P267.

tan delta e della resistenza all'usura. Il campione con il numero più elevato di gruppi epossidici per ogni molecola polietere siliconica produce un fattore di smorzamento inferiore o tan delta inferiore. Ciò può essere attribuito a un grado di reticolazione superiore.

CONCLUSIONI GENERALI

- I siliconi reattivi devono includere i gruppi con contenuto organico affinché essi vengano resi miscibili con il sistema di rivestimento. A questo scopo, si utilizzano generalmente i gruppi polieteri
- I siliconi reattivi apportano migliorie alle proprietà di rilascio, slittamento, di resistenza all'usura e CoF con un'aggiunta pari all'1%. Nella maggior parte dei casi queste proprietà continuano a migliorare in misura molto poco significativa con quantità superiori di siliconi. I materiali lineari bifunzionali sono spesso migliori di quelli pendenti in relazione a queste proprietà.
- La resistenza alla macchia è osservata con la maggior parte dei siliconi reattivi e si riferisce a svariate tipologie di macchia ed essa aumenta con quantità superiori fino al 20% sull'1%. Il peso molecolare superiore e la struttura bifunzionale offrono la migliore resistenza alla macchia.
- La resistenza all'urto e i moduli indicano la maggiore flessibilità dei sistemi contenenti siliconi reagiti nel film. Quantità maggiori sono richieste in funzione di variazioni significative dove l'1% produce un minimo effetto o nessuno.