


Non-toxic isocyanate (NCO) blocking agent suitable to replace petrochemical phenols


Agente bloccante isocianato atossico (NCO), sostituto idoneo dei fenoli petrolchimici

Hans Bosmans, Tom Berckmans - CARDOLITE SPECIALTY CHEMICALS EUROPE

 NX-2026 is an ultra-high purity 3-pentadeca-dienyl-phenol recently developed by Cardolite through advanced proprietary process technology. 3-pentadeca-dienyl-phenol is the main component distilled from cashew nutshell liquid, a renewable and non-edible resin extracted from the honeycomb structure of the cashew nut. The product has been successfully introduced to the coating and adhesive markets as a non-toxic isocyanate (NCO) blocking agent that is a suitable replacement for petrochemical phenols. NCO systems blocked with NX-2026 provide lower viscosity and deblocking temperature than equivalent systems blocked with phenols. Moreover, NX-2026 blocked NCO prepolymers can be used in 2K epoxy systems to improve bond and T-peel strengths while maintaining good cure properties.

The benefits of blocked isocyanates are well-known in various industries including coatings and adhesives. Blocked isocyanate and blocked polyurethane prepolymer technology enable 1K polyurethane systems with reduced free isocyanates and extended storage stability by minimizing moisture sensitivity of the system. Coating applications such as electro-deposition, electro-static spraying, powder coating, insulating wire coating, and coil coatings have extensively explored this technology because this approach provides a solution to minimize health concerns from free isocyanate exposure while allowing coatings to cure by heat. In the case of blocked prepolymers, they are used in 1K and 2K epoxy-amine adhesives, 1K polyurethane hotmelts, pressure sensitive adhesives, and sealants.

Commonly used isocyanate blocking agents include Phenol, Nonyl phenol, Methylethylketoxime (MEKO), Alcohols, ϵ -caprolactam, Amides, Imidazoles, and Pyrazoles. The

 NX-2026 è un 3-pentadeca-dienil-fenolo di massima purezza, sviluppato recentemente da Cardolite grazie ad una moderna tecnologia di processo brevettata. Il 3-pentadeca-dienil-fenolo è il principale componente, distillato dal liquido del guscio di anacardio, una resina rinnovabile e non commestibile, estratta dalla struttura a nido d'ape della noce di anacardio.

Il prodotto è stato immesso con successo sul mercato dei rivestimenti e degli adesivi con la funzione di agente bloccante isocianato atossico (NCO), come sostituto idoneo dei fenoli petrolchimici. I sistemi NCO bloccati con NX-2026 forniscono una viscosità e una temperatura di deblocking inferiori rispetto ai sistemi equivalenti bloccati con fenoli. Inoltre, i prepolimeri NCO bloccati con questo prodotto possono essere utilizzati nei sistemi epossidici 2K per migliorare la tenacità del legame e lo scollamento a T pur conservando proprietà di reticolazione soddisfacenti.

I vantaggi offerti dagli isocianati bloccati sono ben noti in diverse industrie fra cui i produttori di rivestimenti e adesivi. La tecnologia dei prepolimeri poliuretanicici e degli isocianati bloccati fornisce sistemi poliuretanicici 1K con quantità inferiori di isocianati liberi oltre ad una stabilità di stoccaggio superiore riducendo al minimo la sensibilità all'umidità del sistema. Le applicazioni dei rivestimenti quali la deposizione e la spruzzatura elettrostatica, i rivestimenti in polvere, i rivestimenti isolanti e i coil coating hanno attinto in modo significativo da questa tecnologia perché essa fornisce una soluzione in grado di minimizzare i rischi per la salute a causa dell'esposizione all'isocianato libero e permettendo in ogni modo la reticolazione mediante calore.

Nel caso dei prepolimeri bloccati, essi sono impiegati negli



As shown in Figure 3, a relevant worsening in the surface curing is observed in the tack free test for the selected ethoxylated analogue LFC4009. On the other hand, the P-alkyl derivative LFC3598 shows a reactivity close to Omnirad 819. Also in through cure experiment, LFC3598 shows a reactivity significantly higher than the other selected compounds and comparable with Omnirad 819.

HARDNESS AND SOLVENT RESISTANCE

The formulation was prepared by dissolving the photoinitiator at a concentration of 4% by weight in a white pigmented system. Conditions: glass support, 100 μm thickness, Ga lamp (line speed 10m/min) and with a Hg lamp (10 m/min x 2 pass). Compounds LFC3598 and LFC3722 shows an hardness comparable to Omnirad 819 and a good solvent resistance (Tab. 1).

According to the results showed with different formulations, LFC3598 showed a reactivity profile superior to other liquid BAPO derivatives and similar to the reference compound.

Water-borne UV curable systems. As a consequence of the growing interest that water-based UV curing technology has gained in the last decade, we developed a new series of water compatible BAPO derivatives.

A series of BAPO-OH salts with improved solubility in water have been synthesized. Ethanolamine salt derivative LFC3588, as already reported⁵⁻⁶, showed a better water solubility in comparison with other salts (Tab. 2) and has been selected as candidate to evaluate its reactivity in a WB-UV curable system. Moreover, on the basis of its



evidente quando viene utilizzata la lampada a mercurio, in particolare il composto LFC3591 mostra una diminuzione della reattività con entrambe le lampade: Hg e LED.

Tab. 2 Solubility table⁵ of the BAPO derivatives in water (w/w)

Product <i>Prodotto</i>		Water Solubility <i>Solubilità in acqua</i>
BAPO-OH	Free acid <i>Acido libero</i>	<0.1% (w/w)
LFC3724	Lithium salt <i>Sale di litio</i>	4.0% (w/w)
LFC3587	Sodium salt <i>Sale di sodio</i>	5.0% (w/w)
LFC3588	Ethanolamine salt <i>Sale di Etanolamina</i>	>10.0% (w/w)
LFC3721	Ethoxylated analogue <i>Analogo etossilato</i>	0.5 (w/w)

Tab. 2 Tabella delle solubilità⁵ dei derivati del BAPO in acqua (w/w)

REATTIVITÀ

Sono stati misurati il "Tack free" ed il "through cure" utilizzando entrambe le lampade: UV-Hg e UV-LED a 395 nm. Come mostrato nella Figura 3, si osserva un sensibile peggioramento nella reticolazione superficiale (Tack free) per l'analogo etossilato LFC4009.

Il derivato con sostituito alchilico LFC3598, invece, mostra una reattività paragonabile a quella di Omnirad 819.

Anche nel "through cure" LFC3598 mostra una reattività comparabile a quella di Omnirad 819 e significativamente superiore a quella degli altri composti selezionati.

DUREZZA E RESISTENZA AL SOLVENTE

La formulazione è stata preparata sciogliendo il fotoiniziatore ad una concentrazione del 4% in peso in un sistema pigmentato bianco.

Condizioni: supporto di vetro, spessore 100 μm, lampade utilizzate: Ga (velocità 10 m/min) e Hg (10 m/min x 2 pass).

I composti LFC3598 e LFC3722 mostrano una durezza paragonabile a quella di Omnirad 819 e una buona resistenza al solvente (Tab. 1).

Come mostrato dai risultati riportati in diverse condizioni e formulazioni, LFC3598 ha mostrato un profilo di reattività superiore a quello degli altri derivati liquidi di BAPO e simile al composto di riferimento.

Sistemi reticolabili UV base acqua. Come conseguenza di un rinnovato interesse verso la tecnologia UV base acqua, IGM si è focalizzata

Fig. 3 Reactivity comparison Tack free and through cure in m/min with UV-Hg lamp and UV-LED 395 nm Lamp

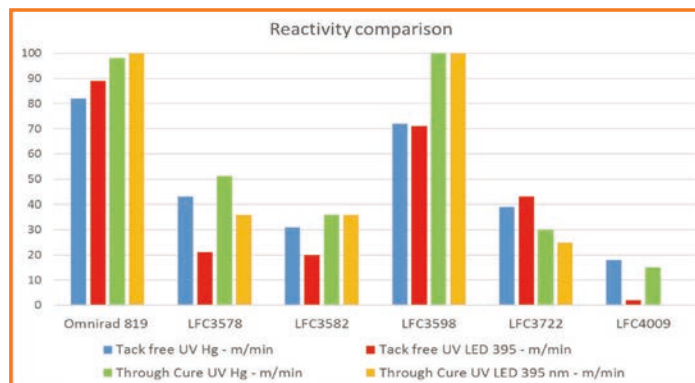


Fig. 3 Reattività: "Tack free" e "through cure" in m/min con lampada UV-Hg e UV-LED 395 nm

PHOTOINITIATORS



structural features, low logP values (<2) and its reactivity (Fig. 3), the ethoxylated BAPO analogue LFC3721 has been evaluated in comparison with Omnirad 819 WD. The photopolymerizable compositions for the test

Fig. 4 Solvent resistance evaluated on a water based system as a measurement of surface and deep curing. Conditions: glass plate, 100 µm thickness. Hg lamp (120 W/cm) under air (30 m/min)

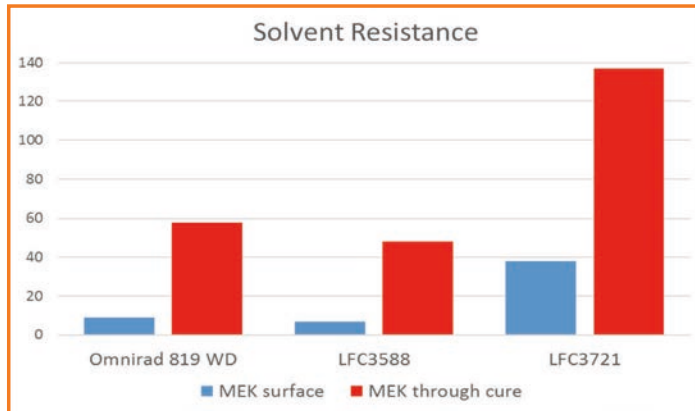


Fig. 4 Resistenza al solvente valutata in un sistema a base acqua come indice della reticolazione in superficie ed in profondità. Condizioni: supporto di vetro, spessore 100 µm. Lampada Hg (120 W/cm) in aria, velocità 30 m/min



recentemente sullo studio di una serie di derivati del BAPO solubili o compatibili con l'acqua.

LFC3588, un sale derivato dell'etanolamina, come già riportato in precedenza⁵⁻⁶, ha mostrato una solubilità superiore rispetto ad altri sali (Tab. 2) ed è stato selezionato come candidato per valutarne la reattività in sistemi UV base acqua.

Sulla base delle caratteristiche strutturali, valori di logP (<2) bassi e della sua reattività (Fig. 3), l'analogo etossilato del BAPO LFC3721 è stato valutato e messo a confronto con Omnirad 819 WD.

La formulazione è stata preparata dissolvendo il fotoiniziatore a 40°C e ad una concentrazione dell'1% in peso in una formulazione al 12% di acqua.

E' stata quindi misurata la resistenza al solvente ("double rubs" utilizzando metil-etil-chetone) ed i risultati sono stati riportati in Figura 4.

Ingiallimento. Con l'utilizzo di un colorimetro (45/0 BYK) è stata misurata la stabilità colore (b*) di LFC3588 e LFC3721 immediatamente dopo la reticolazione, dopo un'ora e dopo 72 ore.

In queste condizioni, l'analogo etossilato LFC3721 ha mostrato il miglior profilo di reattività con una reticolazione



were prepared by dissolving the photoinitiators (40°C) at a concentration of 1% by weight in a mixture of a liquid urethane acrylate dispersion (83.6%), a polyurethane polymer 5% in water as thickener (4.2%), a defoamer (0.2%), a wetting agent (0.1%), water (11.9%) and Omnirad 500 (1%). Solvent resistance (double rubs using methylethylketone, MEK) was measured and results are reported in Figure 4.

Yellowing. The color stability of LFC3588 and LFC3721 (b^* value) was measured by a color guide (45/0 BYK) directly after curing, after 1h and after 72h.

Under the conditions used for the test, the ethoxylated analogue LFC3721 showed the best reactivity profile with a surface and through cure superior to Omnirad 819 WD. Ethanolamine salt LFC3588 showed a reactivity comparable to the reference. Initial yellowing (b^*) was found to be lower than the reference with LFC3588, whereas comparable values were found for LFC3721. All the three compounds showed similar color stability over time.

CONCLUSIONS

A set of liquid derivatives of Omnirad 819 has been tested in order to identify a new PI with improved physical characteristics and reactivity comparable with BAPO. LFC3598 showed the best results in application tests both using Hg and LED lamps and was selected for development. About water-borne UV curable systems, the ethoxylated compound LFC3721 and the ethanolamine salt LFC3588 were chosen for further development on the basis of their excellent curing performance. The good solubility of LFC3588 in water allows the possibility to increase the photoinitiator concentration in a WB.

REFERECES

- 1 - W.D.Davies, F.D.Jones, J.Garrett, I. Hutchinson and G.Walton. Surface Coatings International Part B 84, B3, 169-242, 2001.
- 2 - P.Wolfgang, S.Megert, D.Rogez, E.Sitzmann. European Coatings Journal 11, 14-19, 2002.
- 3 - W. A. Green Industrial Photoinitiators pp. 103-105 CRC Press (2010).
- 4 - R.Schwalm. UV Coatings p206 Elsevier Science (2006).
- 5 - K. Dietliker, G. Müller, J. Wang, H. Grützmacher, J. Baro. Radtech Europe (2015).
- 6 - Kurt Dietliker presentation in RadTech China 2017.
- 7 - US5399770, WO2006056541 and WO2014095724.

**these molecules are experimental prototypes – they are not available for customer sampling until further notice.*



in superficie ed in profondità migliori di quelle ottenute con Omnirad 819 WD.

Il derivato salificato LFC3588 ha mostrato una reattività paragonabile al riferimento. L'ingiallimento iniziale (b^*) di LFC3588 è minore rispetto al riferimento mentre valori simili sono stati trovati per LFC3721.

In generale la stabilità colore dei tre prodotti nel tempo è paragonabile.

Fig. 5 Color stability over time evaluated on a urethan-acrylate varnish (b^* value). Conditions: Hg (200 W/cm) lamp 5m/min under air; 100 μ m thickness; concentration PI: 3% w/w

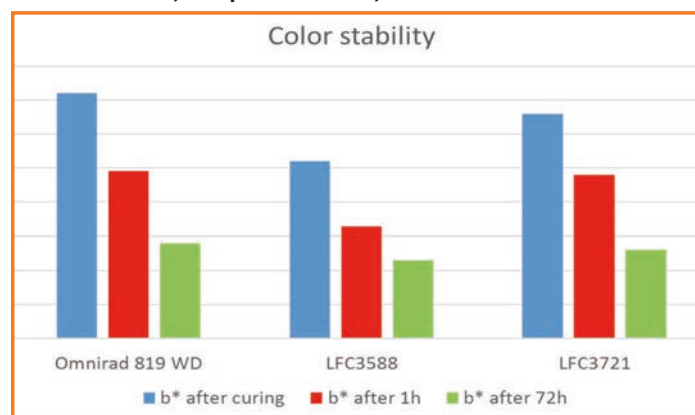


Fig. 5 Stabilità colore nel tempo valutata in un uretano acrilato (b^*). Condizioni: lampada Hg (200 W/cm) : velocità 5m/min in aria; spessore 100 μ m; concentrazione PI: 3% w/w

CONCLUSIONI

Un gruppo di derivati liquidi di Omnirad 819 è stato sottoposto ad alcuni test allo scopo di identificare un nuovo fotoiniziatore con caratteristiche fisiche migliori e reattività paragonabile a quella dei BAPO.

LFC3598 ha mostrato i risultati migliori nei test applicativi condotti con entrambe le lampade, UV-Hg e UV-LED, e di conseguenza è stato selezionato per ulteriori sviluppi.

Per quanto concerne, invece, i sistemi reticolabili base acqua, il composto etossilato LFC3721 ed il derivato salificato LFC3588 sono stati scelti per ulteriori indagini sulla base degli eccellenti risultati mostrati. La possibilità di poter aumentare la concentrazione di LFC3588 nelle formulazioni a base acqua grazie al miglioramento del profilo di solubilità espande ulteriormente le possibili applicazioni di questo prodotto. Questo programma di sviluppo è attualmente in corso.

**queste molecole sono prodotti sperimentali – non sono disponibili per il campionamento presso i clienti fino a nuova comunicazione.*