

Light stabilizers enhance color protection during curing

Fotostabilizzatori per una superiore protezione del colore

Dr. Yung-Chi Yang, Everlight Team

Waterborne UV-curable coatings – Eco-Friendly coatings - have been developed to replace conventional UV curable coatings with VOC emissions.

The challenges of waterborne UV curable coatings have two aspects.

One is that discoloration may occur when resins are exposed to ultraviolet (UV) light from natural sunlight. Waterborne UV-curable light stabilizers are applied to the surface for protection.

The other challenge is caused yellowing during curing process.

This problem will affect customer's product quality and therefore increase product costs.

A novel light stabilizer (NLS) was developed specifically for waterborne UV curable coatings to reduce yellowing during curing process.

The Design of Experiment (DOE) was used in this study. Test data showed that the NLS in a waterborne clear UV curable coating would not have negative impacts to cure speed.

The results confirmed that by increasing the concentration of NLS in the top coat can effectively reduce yellowing during the curing process.

Furthermore, data also showed that by increasing the coating thickness, the yellowing during the curing process can not be improved to any appreciable degrees.

I rivestimenti a base acquosa reticolabili a UV - rivestimenti ecocompatibili - sono stati sviluppati al fine di sostituire i rivestimenti convenzionali reticolabili a UV con alte emissioni VOC. Le sfide lanciate dai rivestimenti a base acquosa reticolabili a UV presentano un duplice aspetto: in primo luogo potrebbe aver luogo una perdita di colore quando le resine sono esposte ai raggi ultravioletti (UV) della luce naturale del sole. Per espletare una funzione protettiva sulla superficie si applicano i fotostabilizzatori a base acquosa reticolabili a UV. Il secondo aspetto problematico è determinato dall'ingiallimento durante il processo di reticolazione. Questo problema influisce sulla qualità del prodotto, aumentandone di conseguenza i costi.

E' stato quindi messo a punto un nuovo fotostabilizzatore (NLS), specifico per i rivestimenti a base acquosa reticolabili a UV che riduce l'ingiallimento durante il processo di reticolazione. Per compiere questo studio è stata utilizzata la tecnica Design of Experiment (DOE) e i risultati dei test hanno dimostrato che NLS in un rivestimento trasparente a base acquosa reticolabile a UV non avrebbe avuto alcun impatto negativo sulla velocità di reticolazione. I risultati hanno poi confermato che aumentando la concentrazione di NLS nella finitura è effettivamente possibile ridurre l'effetto di ingiallimento durante il processo di reticolazione. Inoltre, i dati hanno altresì dimostrato che con uno spessore superiore, l'ingiallimento non può essere migliorato in modo apprezzabile.

INTRODUCTION

UV curing processes have been used extensively in many different industries such as packaging, printing inks and

INTRODUZIONE

I processi di reticolazione a UV sono ampiamente utilizzati in molte differenti industrie, quali quella degli imballaggi,

protective coatings for wood, plastics and metal etc^[1]. However the UV curable coatings are having odor, emission monomers and not zero VOC emission^[2]. In the other hand, the UV-curable waterborne coating has both the advantages of waterborne coating and UV-curable coating such as non toxic, pollution-free, and safety in use. In recent years the research and development has grown faster^[3-10].

The challenges of waterborne UV curable coatings are still having two aspects. One is discoloration may occur when resins are exposed to ultraviolet (UV) light from natural sunlight. Novel light stabilizers can meet this problem^[11-12]. The other is yellowing during curing process. This problem will affect customer's product quality and therefore increase product costs.

In dry faster system, UV-curable coatings play up important role to this system. Light stabilizers package can be including UV absorbers (UVA) and hinder amine light stabilizers (HALS) are known to prevent coating damages caused by UV irradiation. In the other hand, photo initiator absorbs UV energy to initiate curing processes.

UV absorber absorbs UV energy to prevent coatings damages. As a result, UV absorber and photo initiator are competing to each other for UV energy and create a negative impact to the cure speed. Novel light stabilizers can meet this problem^[13-15].

In this article, we are about to demonstrate the recent development on liquid NLS for waterborne UV-curable coating. Objectives are effectively reduce yellowing during curing process and eliminate negative impacts to the curing speed.

EXPERIMENT

The model formulation used in this study was Novel Light Stabilizers (NLS) and compositions of waterborne UV-curable coating. Their detail compositions are shown in Tab. 1 and Tab. 2.

Design of Experiment (DOE) was used to design test runs as well as to analyze test data.

degli inchiostri da stampa e dei rivestimenti protettivi per legno, plastica, metallo e altri materiali^[1]. Tuttavia, i rivestimenti reticolabili a UV emettono odore e monomeri e non 0 emissioni VOC^[2].

D'altronde questi rivestimenti offrono sia i vantaggi dei prodotti all'acqua che quelli dei prodotti a UV, ad esempio l'atossicità, l'assenza di inquinanti e un utilizzo sicuro.

In questi ultimi anni le attività di ricerca e di sviluppo sono progredite velocemente^[3-10], ma i rivestimenti a base acquosa a UV hanno mantenuto la loro duplice problematicità. Una di queste è la perdita di colore, che può aver luogo quando le resine sono esposte ai raggi ultravioletti (UV) della luce naturale del sole.

I nuovi fotostabilizzatori possono risolvere questo problema^[11-12]. L'altra tematica è l'ingiallimento durante il processo di reticolazione, che influisce sulla qualità del prodotto e, di conseguenza, sull'incremento dei costi.

In un sistema a reticolazione rapida, i rivestimenti reticolabili a UV giocano un ruolo importante in questo sistema.

Il pacchetto del fotostabilizzatore può includere gli assorbitori UV (UVA) e i fotostabilizzatori ad impedimento amminico (HALS) che, notoriamente, prevengono il danneggiamento del rivestimento causato dall'irraggiamento UV. D'altra parte, il fotoiniziatore assorbe l'energia ultravioletta dando luogo ai processi di reticolazione.

L'assorbitore UV assorbe l'energia UV evitando il danneggiamento dei rivestimenti. Ne consegue che l'assorbitore UV e il fotoiniziatore risultano essere antagonisti fra loro nella ricezione dei raggi UV creando un impatto negativo sulla velocità di reticolazione. I nuovi fotostabilizzatori possono risolvere questo problema^[13-15].

In questo articolo si dà riscontro dei recenti sviluppi di NLS liquido per i rivestimenti reticolabili a UV. L'obiettivo perseguito è la riduzione dell'ingiallimento durante il processo di reticolazione rimuovendo così l'impatto negativo sulla velocità di reticolazione.

Ingredients <i>Ingredienti</i>	Characteristic <i>Caratteristiche</i>
NLS	Blend UVA and HALS (for water-based system) <i>Miscela di UVA e HALS (per sistemi a base acquosa)</i>

**Tab. 1 Novel light stabilizers
I nuovi fotostabilizzatori**

Characteristic <i>Caratteristiche</i>
Polyurethane Dispersion (for water-based system) Photoinitiator (α-Hydroxyketone) (for water-based system) <i>Dispersione poliuretanic (per sistema a base acquosa) Fotoiniziatore (α-idrossichetone) per sistemi a base acquosa</i>

**Tab. 2 Compositions of waterborne UV model formulation
Composizione della formulazione modello a base acquosa e a UV**

DOE technique allows us to validate the data.

OPTIMAL RESULTS

Optimal results (Tab. 3) were used to identify factors that reduce yellowing. – Concentration of NLS (novel light stabilizer) and DFT (dry film thickness). Analysis of variance (Tab. 4), Parameter estimates (Tab. 5) and effect tests (as shown in table 6) are analyzed from table 3. Mathematical model derived from data indicates two factors –NLS and DFT – exhibit some degrees of influence to reduce yellowing.

NOVEL LIGHT STABILIZER EFFECTS (NLS)

NLS is developed specifically for water borne UV curable coats. Test data is showed its negative coefficient that NLS in a waterborne clear UV-curable coating can get good performance. For NLS, the effect of reducing yellowing during curing process was about 79% (Equation, Tab. 7).

DRY FILM THICKNESS EFFECTS (DFT)

Film thickness is the less significant factor in this study (Equation 1). Test data is showed Its positive coefficient that DFT of waterborne clear UV curable coating can't get good performance. For DFT, the effect of reducing yellowing during curing process was only about 0.6% (Equation, Tab. 7).

THE OPTIMAL PREDICTION PROFILER

The prediction profiler (as shown in Figure 8) show that effect of reducing yellowing of NLS and DFT after curing process test.

Conc.(NLS): with waterborne UV-curable coating % w/w	DFT: Film Thickness (μm)	ΔY Delta: Yellowness Index (During Curing Process)
Conc. (NLS): con rivestimento a base acquosa reticolabile a UV % w/w	DFT: spessore del film (μm)	ΔY : Indice di giallo Delta (durante il processo di reticolazione)
0	5	4.32
0	10	5.05
0	20	6.5
0	60	8.5
1	5	1.59
1	10	1.64
1	20	1.71
1	60	1.83
3	5	0.2
3	10	0.35
3	20	0.48
3	60	0.59
5	5	0.06
5	10	0.10
5	20	0.18
5	60	0.27

Tab. 3 Evaluation of optimal results
Valutazione dei risultati ottimali

hanno dimostrato che il coefficiente negativo NLS in una vernice trasparente a base acquosa, reticolabile a UV può effettivamente fornire una buona prestazione.

Per quanto riguarda NLS, l'effetto della riduzione dell'ingiallimento durante il processo di reticolazione è risultato pari al 79% (Equazione, Tab. 7).

PARTE SPERIMENTALE

La formulazione modello utilizzata in questo studio era NLS (nuovi fotostabilizzatori) e le composizioni di un rivestimento a base acquosa reticolabile a UV. I dettagli delle formulazioni sono riportati nelle tabelle 1 e 2.

Per sviluppare i cicli dei test e per analizzare i dati dei test è stata utilizzata la tecnica DOE, che ha permesso di convalidare i dati ottenuti.

RISULTATI OTTIMALI

I risultati ottimali, presentati in Tab. 3, sono stati utilizzati per individuare i fattori che riducono l'ingiallimento – Concentrazioni di NLS e DFT (spessore del film secco). L'analisi della varianza (Tab. 4), le stime dei parametri (Tab. 5) e i risultati del test (Tab. 6) sono analizzati a partire da Tab. 3.

Un modello matematico ricavato dai dati indica due fattori, NLS e DFT, che giocano un certo ruolo nella riduzione dell'ingiallimento.

EFFETTI DEL NUOVO FOTOSTABILIZZATORE (NLS)

Il nuovo fotostabilizzatore (NLS) è stato messo a punto specificatamente per rivestimenti a base acquosa reticolati a UV. I dati dei test

Source <i>Fonte</i>	DF	Sum of Squares <i>Somma quadrati</i>	Mean Square <i>Media quadrati</i>	F Ratio <i>Rapporto F</i>
Model / <i>Modello</i>	5	90.32985	18.0660	16.2928
Error / <i>Errore</i>	10	11.08835	1.1088	Prob > F
C. Total / <i>C. Totale</i>	15	101.41819		0.0002

Tab. 4 Analysis of variance (ANOVA) / *Analisi della varianza (ANOVA)*

Term <i>Termine</i>	Estimate <i>Stima</i>	Std Error <i>Errore Std</i>	t Ratio <i>Rapporto t</i>	Prob> t
<i>Intercept</i>	2.752804	0.558705	4.93	0.0006
<i>NLS(%)&RS</i>	-1.264535	0.147385	-8.58	<.0001
<i>DFT(μm)&RS</i>	0.032602	0.025871	1.26	0.2362
<i>(NLS(%)-2.25)*(NLS(%)-2.25)</i>	0.4509548	0.101358	4.45	0.0012
<i>(DFT(μm)-23.75)*(NLS(%)-2.25)</i>	-0.010265	0.006343	-1.62	0.1366
<i>(DFT(μm)-23.75)*(DFT(μm)-23.75)</i>	-0.000555	0.001111	-0.50	0.6284

Tab. 5 Parameter estimates / *Stima dei parametri*

Source <i>Fonte</i>	Nparm	DF	Sum of Squares <i>Somma quadrati</i>	F Ratio <i>Rapporto F</i>	Prob > F
<i>NLS(%)&RS</i>	1	1	81.625213	73.6135	<.0001
<i>DFT(μm)&RS</i>	1	1	1.760882	1.5880	0.2362
<i>NLS(%)*NLS(%)</i>	1	1	21.949115	19.7948	0.0012
<i>DFT(μm)*NLS(%)</i>	1	1	2.904596	2.6195	0.1366
<i>DFT(μm)*DFT(μm)</i>	1	1	0.276431	0.2493	0.6284

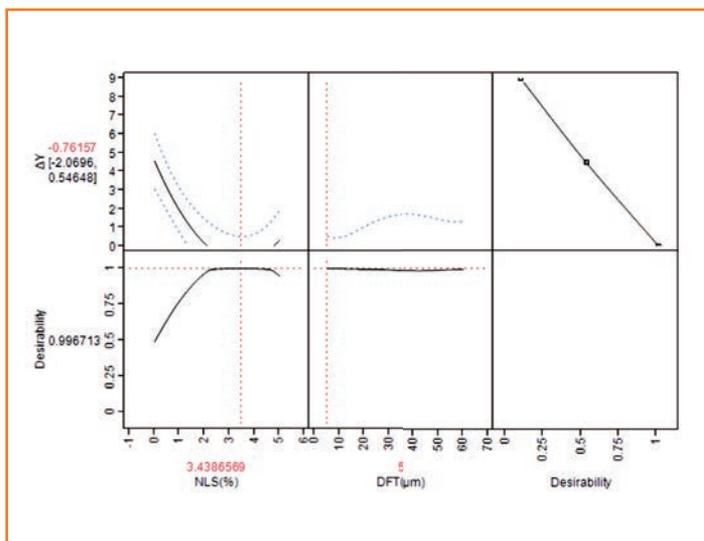
Tab. 6 Effect tests / *Test degli effetti*

$$NLS = \frac{SS_{EV\ A} - EV\ A \cdot MS_E}{SS_T} = \frac{81.625 - 1 \cdot 1.1088}{101.41819} = 79\%$$

$$DFT = \frac{SS_{EV\ B} - EV\ B \cdot MS_E}{SS_T} = \frac{1.76 - 1 \cdot 1.1088}{101.41819} = 0.6\%$$

Tab. 7 The effect of reducing yellowing with NLS and DFT in waterborne UV-curable model formulation / *Effetto di riduzione dell'ingiallimento con NLS e DFT nella formulazione modello a base acquosa reticolabile a UV*

The data also suggested that by increasing 3.44% NLS in waterborne UV curable coat and 5µm coating thickness can get the best performance (Delta Yellowness Index ΔY=-0.76) (Tab. 8).



Tab. 8 Effect of reducing yellowing of NLS and DFT during curing process test (Prediction Profiler) / *Effetto della riduzione dell'ingiallimento di NLS e DFT durante il test del processo di reticolazione (profilo previsioni)*

RESPONSE SURFACE METHODOLOGY (RSM)

Response surface methodology (RSM) is a collection of mathematical and statistical techniques for empirical model building. By careful design of experiments, the objective is to optimize a response (output variable is ΔY) which is influenced by several independent variables [input variables are NLS (%) and DFT].

The highlighted area from this model which is the optimal result in reducing yellowing during curing process (Fig. 1).

MINIMAL ENERGY TO REACH CURING TESTS

Waterborne based UV-curable coatings were made with wire-wound rod on coated Leneta charts. The dry film

$$\Delta Y = 2.75 - 1.26 \cdot (NLS\%) + 0.032 \cdot DFT + 0.451 \cdot ((NLS\% - 2.25))^2 \pm 2 \cdot 1.05$$

Equation
Equazione

EFFETTI DELLO SPESSORE DEL FILM SECCO (DFT)

Lo spessore del film rappresenta il fattore meno significativo di questo studio (Equazione 1).

I dati dei test mostrano che il coefficiente positivo del DFT di una vernice trasparente a base acquosa reticolabile a UV non può fornire una prestazione soddisfacente.

Per quanto riguarda il DFT, l'effetto di una riduzione dell'ingiallimento durante il processo di reticolazione è risultato pari a soltanto lo 0,6% (Equazione e Tab. 7).

PROFILO DEI DATI OTTIMALI DI PREVISIONE

Il profilo della previsione (fig. 8) dà l'effetto della riduzione dell'ingiallimento di NLS e DFT dopo aver eseguito il test del processo di reticolazione.

I dati suggeriscono inoltre che con l'incremento al 3,44% di NLS nel rivestimento a base acquosa reticolabile a UV e

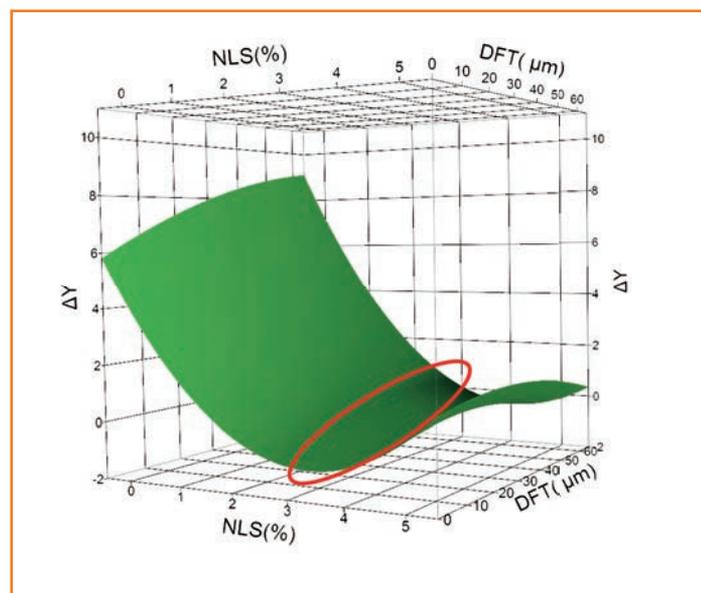


Fig. 1 The response surface methodologies of reducing yellowing of NLS and DFT during curing process test *Metodologie di risposta superficiale nella riduzione dell'ingiallimento con NLS e DFT durante il test del processo di reticolazione*

thickness (DFT) was 60 μm and heated in an oven at 50°C for 10 min.

The next were cured under a 1 x 150w/cm high-pressure Hg lamp. Cure speed was recorded when coating left no visible marks after a finger nail scratched across the coating surface a few times. The result shows that NLS would not have negative impacts to cure speed (Fig. 2).

REDUCING YELLOWING DURING CURING PROCESS TEST

The NLS is with waterborne UV-curable coating for metal coating during curing process. Results show NLS was able to minimize discoloration to the coatings.

RESULTS

The results confirmed our objectives which NLS package is effectively reducing yellowing during curing process and not having impacts to cure speed. Furthermore, data also suggesting by increasing thickness is not improved yellowing problem.

a 5 μm d spessore del rivestimento, si ottiene la prestazione migliore (Indice Yellow Delta $\Delta Y = 0,76$) (Tab. 8).

METODOLOGIA DELLA RISPOSTA SUPERFICIALE (RSM)

La metodologia della risposta superficiale (RSM) è l'insieme delle tecniche matematiche e statistiche per la creazione di un modello empirico. Con l'attenta progettazione degli esperimenti, l'obiettivo consiste nell'ottimizzare una risposta (la variabile di risposta è ΔY), influenzata da diverse variabili indipendenti (le variabili in ingresso sono NLS (%) e DFT). L'area ottimizzata da questo modello equivale al risultato ottimale, nella riduzione dell'ingiallimento durante il processo di reticolazione (Fig. 1).

FABBISOGNO MINIMO DI ENERGIA PER ESEGUIRE I TEST DELLA RETICOLAZIONE

I rivestimenti a base acquosa reticolabili a UV sono stati applicati con asta e filo di avvolgimento su schede Leneta rivestite. Il DFT era pari a 60 μm e sono stati essiccati in

Innovative Colours Through Research



NOVACURE - UV - UV LED

Fotoiniziatori al 100% di sostanza attiva in forma liquida

NOVAGLASS

Colori concentrati in soluzione acquosa altamente trasparenti con elevata resistenza alla luce

NOVASOFT

Effetto soft antiscratch esente da silice, cera e sfere PU

NOVAHYBRID per legno e cuoio

Colori concentrati in soluzione acquosa altamente trasparenti con elevata resistenza alla luce

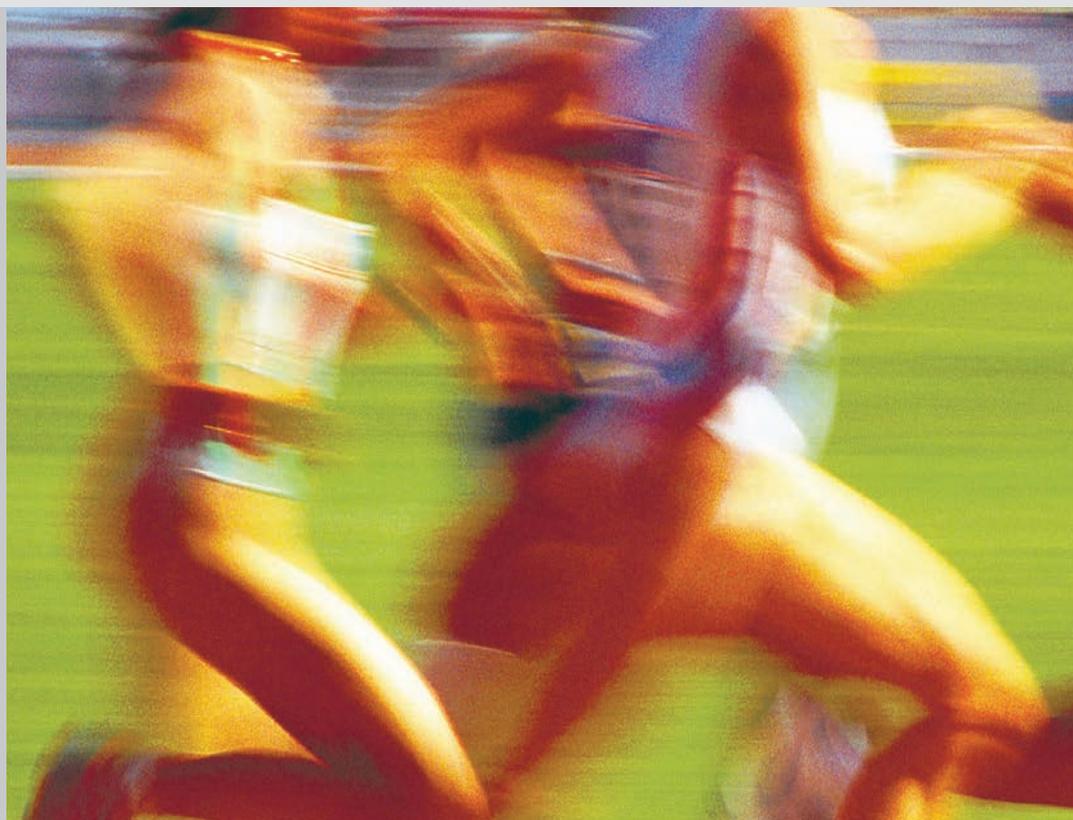
MIRRORING EFFECT

Alternativa alla metallizzazione per inchiostri da stampa

NOVACOLOR UV

Paste altamente concentrate per il sistema di polimerizzazione UV

Agenti e distributori per l'Italia



CONCLUSION

Eco-Friendly coatings are the future trend in the coating development. In this article which highlighted the benefits of using NLS in waterborne UV-curable coating system and make it possible to the formulator to choose from. Coating manufactures may still need to run the experiments to confirm its coating systems compatibility. Also, a tailor made UV absorber and light stabilizer package can be offering to fulfill your special needs.

REFERENCES

- [1] Fouassier J P, Rabek J F. Radiation Curing in Polymer Science and Technology [M]. Vol. 1. New York: Elsevier Applied Science, 1993 : 1-47.
- [2] MIN-HEE LEEA, HEE-YOUNG CHOIA, KIE-YOUN-JEONGBb, JUNG-WOOK LEEB, TAE-WON HWANG, BYUNG-KYU KIMA, High performance UV cured polyurethane dispersion [J]. Polymer Degradation Stability, 2007(92): 1677-1681.
- [3] WOOD K A. Waterborne radiation curable coating for wood[J]. Polymers Paint Colour Journal, 1993, 183(4334):34.
- [4] GARRATT P G, KLMECH K F. Radiation curable waterborne coating [J]. Polymers Paint Colour Journal, 1994, 184(4334): 30-32.
- [5] JOHANSSON M, GLAUSER T, JANSSON, et al. Design of coating resins by changing the architecture: solid and liquid coating systems [J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 48(2):194-200.
- [6] DECKER C, MASSON F, SCHWALM R. How to speed up the UV curing of water-based acrylic coatings [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2004, 1(2): 127-136.
- [7] Sow C., Riedl B., Blanchet P.: Kinetic studies of Uvwaterborne nanocomposite formulations with nanoalumina and nanosilica [J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 67 :188-194.
- [8] CHENYAN BAI, FRANK ZHANG. Waterborne UV-curable PU coatings for interior and exterior wood applications [J]. Asia Pacific Coatings Journal, 2011, 24(05):37-38.
- [9] HUANG PING, YE DAIYONG. Effect of C=C double bond on the properties of waterborne UV PUD [J]. Paint & Coatings Industry, 2011, 41(10): 48-53.9
- [10] Z. H. Fang, J. J. Shang, Y. X. Huang, J. Wang, D. Q. Li, Z. Y. Liu. Preparation and characterization of the heat-resistant UV curable waterborne polyurethane coating modified by bisphenol A [J]. Express Polymer Letters, 2010, 4(11): 704-711
- [11] YUNG-CHI YANG, YU-SHU SUNG, CHIN-HSIEN

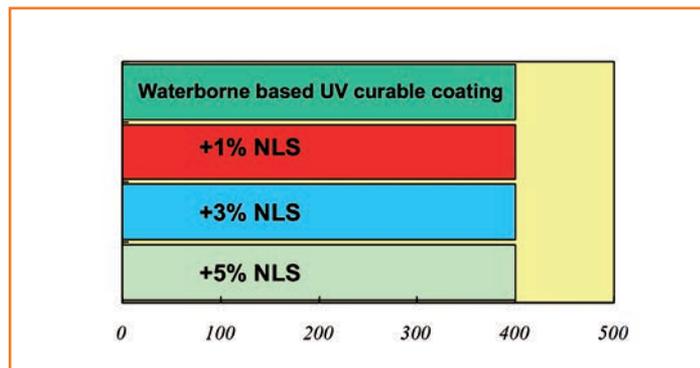


Fig. 2 The NLS is with waterborne UV-curable coatings for plastic coating. Results show NLS would not have negative impacts to cure speed / NLS nel rivestimento a base acquosa reticolabile a UV per il rivestimento della plastica. I risultati mostrano che NLS non esercita alcun impatto negativo sulla velocità di reticolazione

un forno a 50°C per dieci minuti. Questi sono stati poi reticolati con una lampada Hg ad alta pressione da 1 x 150w/cm. La velocità di reticolazione è stata registrata nei casi in cui il rivestimento non ha lasciato segni visibili dopo aver eseguito qualche incisione con le unghie delle dita su tutto il rivestimento superficiale. Il risultato mostra che NLS non esercita alcun impatto negativo sulla velocità di reticolazione (Fig. 2).

RIDUZIONE DELL'INGIALLIMENTO DURANTE IL TEST DEL PROCESSO DI RETICOLAZIONE

NLS è presente nel rivestimento a base acquosa reticolabile a UV per metallo nel processo di reticolazione. I risultati dimostrano che grazie ad NLS è stato possibile ridurre al minimo la perdita del colore nei rivestimenti.

RISULTATI

I risultati hanno confermato quanto previsto, cioè che NLS riduce effettivamente l'ingiallimento durante il processo di reticolazione senza esercitare alcun impatto negativo sulla velocità di reticolazione.

Inoltre, i dati hanno suggerito che l'aumento dello spessore non ha contribuito a risolvere il problema dell'ingiallimento.

CONCLUSIONI

I rivestimenti ecocompatibili rappresentano la tendenza del futuro nelle attività di sviluppo dei rivestimenti.

Questo articolo ha messo in luce i vantaggi offerti dall'utilizzo di NLS in un sistema di rivestimento a base acquosa reticolabile a UV, ampliando così la scelta del formulatore. I produttori di rivestimenti potrebbero continuare a compiere esperimenti per confermare la compatibilità

CHEIN, YAO-HSING HUANG. Novel light stabilizers for waterborne UV-curable coatings [J]. *Polymers Paint Colour Journal*, 2013, 203(4583):13-15.

[12] YUNG-CHI YANG, LAI MING-HUA, SUNG YU-SHU, LAI YIN-TING, CHIOU SHIAN-FANG, CHEIN CHIN-HSIEN, YAO-HSING HUANG. Light stabilizers make the UV protection of waterborne UV-curable coatings easier [J]. *Coatings World*, 2014, 19(6): 38-40

[13] YAO-HSING HUANG, YUNG-CHI YANG. Light stabilisers for clear coatings [J]. *Polymers Paint Colour Journal*, 2010, 200(4544):38.

[14] YUNG-CHI YANG, YU-SHU SUNG, CHIN-HSIEN CHEIN, YAO-HSING HUANG. Light stabilisers for environmental friendly coatings[J]. *Polymers Paint Colour Journal*, 2012, 202(4571):16-18.

[15] YUNG-CHI YANG, STEVEN LEE, YAO-HSING HUANG. Light stabilizers make the UV protection of environmental friendly coatings easier [J]. *Coatings World*, 2012, 17(4):83-85.

Everlight's products are distributed in Italy by B.A. Special Chem & color S.r.l.

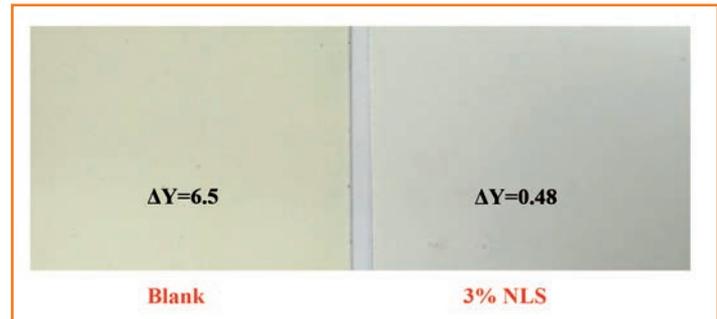


Fig. 3 Photo of 3% NLS in UV- Curable waterborne polyurethane coating and film thickness is 20µm during curing process
NLS al 3% nel rivestimento poliuretano a base acquosa reticolabile a UV e spessore del film a 20µm durante il processo di reticolazione

del sistema; inoltre, per soddisfare esigenze specifiche è in offerta un nuovo assorbitore UV associato ad un fotostabilizzatore.

I prodotti di Everlight sono distribuiti in Italia da B.A. Special Chem & Color S.r.l.



SOLUZIONI LOGISTICHE PER PRODOTTI LIQUIDI ALLA RINFUSA

SAFIM s.r.l.
 Calata Boccardo
 Genova Porto
 16128 Genova
 Tel.: 010 256586
 Fax: 010 255529



www.safim.net - logistic@safim.net