

2K water-based polyurethane wood coatings as fast as standard solvent-based PU

Eva Tejada - COVESTRO SL; Hans-Josef Laas, Berta Vega Sánchez - COVESTRO DEUTSCHLAND AG.

Still today, most of the global industrial wood coatings market is based on traditional solvent-borne polyurethane technology. Water-borne polyurethane (WB PU) systems are high in performance and environmentally compatible but their inherently slower drying has limited the market shift towards this low emission alternative. A novel hybrid hydrophilic polyisocyanate offers a fast-drying allowing waterborne PU systems as reactive as traditional systems.

The industrial wood coatings market, which represents 5% of the global industrial coatings market^[1], is still dominated by 2K solvent-borne (SB) polyurethane technology^[2], due to the combination of: high mechanical and chemical resistance, unique balance of flexibility and hardness and very fast drying. Sustainability is becoming more important and this comes with the increasing need for alternatives to reduce VOCs in coating applications. Water-borne (WB) based solutions are already available on the market, but users need to choose between systems with fast drying but low performance (1K polyacrylate (PAC) systems) or high-performing systems with slower drying (2K WB PU).

Unlike in other applications, SB wood coatings often rely upon aromatic or mixed aromatic/aliphatic polyisocyanate crosslinkers to accelerate drying as yellowing is not a problem for clear coatings on wood, since the wood itself has a high tendency to yellow (to an even greater extent than the yellowing caused by the aromatic polyisocyanates).

HARDENER IS KEY TO IMPROVE PRODUCTIVITY

On the contrary, aliphatic hydrophilically modified water-emulsifiable polyisocyanates^[3] are used to formulate aqueous 2K polyurethane coatings. Modern 2K WB PU coatings are certainly comparable and sometimes even superior to solvent-borne coating materials with respect to mechanical and chemical resistance. However, their noticeably slower drying behaviour prevents further penetration in the wood sector as the

Rivestimenti per legno 2K poliuretani a base acquosa, veloci come le PU standard a base solvente

Ancora oggi, la gran parte del mercato globale dei rivestimenti per legno d'uso industriale si basa sulla tecnologia tradizionale dei poliuretani a base solvente. I sistemi poliuretani a base acquosa (WB PU) offrono alte prestazioni e compatibilità ambientale, ma l'essiccazione per sua stessa natura più lenta ha limitato la transizione del mercato verso i prodotti alternativi a bassa emissione. Un nuovo poliisocianato idrofilo ibrido offre proprietà di essiccazione veloce e fornisce sistemi PU a base acquosa, reattivi come quelli tradizionali.

Il mercato dei rivestimenti per legno d'uso industriale che rappresenta il 5% del mercato dei rivestimenti globali d'uso industriale^[1], è ancora dominato dalla tecnologia dei prodotti poliuretani a base solvente 2K (SB)^[2], per le loro caratteristiche di alta resistenza chimico-meccanica, per il bilanciamento unico di flessibilità e di durezza e per un processo di essiccazione molto veloce.

La sostenibilità è sempre più importante ed è parallela alla crescente richiesta di prodotti alternativi ai fini della riduzione dei VOC nelle applicazioni dei rivestimenti. Le soluzioni a base acquosa (WB) sono già disponibili sul mercato, ma gli utilizzatori devono scegliere fra i sistemi ad essiccazione veloce ma con prestazioni limitate (sistemi poliaccrilati PAC monocomponenti) e i sistemi di alta prestazione ad essiccazione più lenta (2K WB PU). Diversamente da altre applicazioni, i rivestimenti per legno a base solvente utilizzano reticolanti aromatici o reticolanti misti poliisocianati aromatico/alifatici per accelerare l'essiccazione, in quanto l'ingiallimento non rappresenta un problema per i rivestimenti trasparenti su legno; infatti, il legno stesso mostra una forte tendenza all'ingiallimento (in modo molto più pronunciato rispetto all'ingiallimento causato dai poliisocianati aromatici).

L'INDURENTE È MOLTO IMPORTANTE PER INCREMENTARE LA PRODUTTIVITÀ

Per contro, i poliisocianati emulsionabili in acqua, alifatici con modificazione idrofila^[3] sono utilizzati per formulare i

Approx. product technical data**Approssimazione dati tecnici del prodotto**

NCO on supply form <i>NCO nella forma fornita</i>	13.5 %
Viscosity @ 23 °C <i>Viscosità a 23°C</i>	250 mPas
Solid content <i>Contenuto solido</i>	70 % in MPA

Tab. 1 Technical data of novel aliphatic-aromatic hydrophilic polyisocyanate
Dati tecnici del nuovo poliisocianato idrofilo alifatico-aromatico

finished parts cannot be sanded or stacked until dry. By choosing aqueous fast-drying polyols, the reactivity of the 2K WB systems can be improved, but it has not yet been possible to match the fast drying of 2K SB PU coatings. It is the hardener that determines the curing speed of the system and it is therefore the hardener that needs improvement to achieve the difficult milestone of developing fast crosslinkers that work in water.

NOVEL HDI-TDI HARDENER FOR FASTER CURING OF 2K WB SYSTEMS

By choosing the right monomers and optimising the amount and type of hydrophilisation, Covestro could develop the first hybrid aliphatic-aromatic polyisocyanate based on HDI and TDI, which is suitable as a crosslinker component for 2K WB PU coating systems. The use of this new crosslinker in combination

rivestimenti poliuretanicici 2K a base acquosa. I moderni rivestimenti 2K PU a base acquosa sono certamente comparabili e, a volte, anche superiori ai materiali di rivestimento a base solvente, per quanto concerne la resistenza chimica e meccanica.

Tuttavia, la loro risposta notoriamente più lenta all'essiccazione scoraggia l'ulteriore diffusione nel settore del legno, in quanto i componenti finiti non possono essere sabbiati o sovrapposti fino al raggiungimento della completa essiccazione. Scegliendo i polioli a base acquosa ad essiccazione veloce, la reattività dei sistemi 2K a base acquosa può essere perfezionata, ma non è ancora stato possibile finora ugagliare l'essiccazione veloce dei rivestimenti PU 2K a base solvente.

E' l'indurente a determinare la velocità del processo di reticolazione del sistema ed è quindi l'indurente che richiede un miglioramento per raggiungere il difficile traguardo di sviluppo dei reticolanti veloci nelle dispersioni acquose.

with available standard aqueous binders leads to significantly faster drying compared with established water-emulsifiable polyisocyanates. This novel hardener; Bayhydur® quix 306-70, (Table 1) allows the formulation of fast-curing WB 2K PU wood coatings with PU quality, high mechanical and chemical resistance, good film appearance, and long pot life.

FASTER CURE WITH MINIMAL COMPROMISE

The novel hardener have been tested in different systems to study the benefits of the novel HDI/TDI trimers. Properties have been compared by preparing coatings based on two different hardeners (novel PIC versus a standard HDI trimer anionically hydrophilised (STD PIC)) combined with two different acrylic polyols: a primary (Prim. PAC) and a secondary (Sec. PAC). The primary PAC is a 40% solid content acrylic dispersion with 1.5% OH based on solid, whereas the secondary PAC contains 40% solid contents and 3% OH based on solid. We used the same NCO/OH for comparison.

Comparable gloss and haze values are obtained in the final films when exchanging the standard hardener by the novel one. As expected, coatings containing the novel hybrid hardener cure significantly faster than those prepared using the standard aliphatic polyisocyanate. There is a clear improvement in T4 (total drying) which is linked to the reactivity of the hardeners. The sand drying time is virtually unaffected by the aromatic character of the hardener, as T1 relates to the solvent and water evaporation and not to the reactivity of the crosslinker (Fig. 1).

The faster curing is also noticeable in the faster hardness evolution of the system when the novel PIC is being used (Fig. 2).

Despite the faster curing shown in the examples above, the formulations



Fig. 1 Drying time comparison at room temperature (23°C, 50% RH) of different WB 2K coatings (based on secondary and primary acrylic polyol and two different hardeners) according to DIN 53150, 120 g/m² on glass. Total dry (T4) of WB 2K systems can be reduced by half compared to a standard system when using the novel hardener

Confronto fra i tempi di essiccazione a temperatura ambiente (23°C, 50% umidità relativa) di vari rivestimenti WB 2K (a base di poliolo acrilico secondario e primario e due diversi indurenti), in base a DIN 53150, 120 g/m² su vetro. L'essiccazione totale (T4) dei sistemi WB 2K può essere ridotta di metà rispetto al sistema standard usando il nuovo indurente

vo reticolante in combinazione con i leganti a base acquosa standard disponibili, determina un processo di essiccazione decisamente più veloce rispetto ai poliisocianati emulsionabili in acqua già in uso.

Questo nuovo indurente, Bayhydur® quix 306-70 (Tab. 1) consente di formulare rivestimenti per legno PU 2K a base acquosa con PU di qualità, elevata resistenza meccanica e chimica, valide proprietà estetiche e lunga pot life.

RETICOLAZIONE PIÙ VELOCE CON COMPROMESSI MINIMI

Il nuovo indurente è stato testato in vari sistemi al fine di esplorare i vantaggi arrecati dai nuovi trimeri HDI/TDI. Le proprietà sono state comparate preparando rivestimenti contenenti due indurenti diversi (nuovo PIC contro trimero HDI standard a idrofilizzazione anionica (STD PIC), associato a due differenti polioli acrilici: uno primario (Prim. PAC) e uno secondario (Sec. PAC).

Il PAC primario è una dispersione acrilica con contenuto solido al 40% e l'1,5% di OH su base solida, mentre il PAC secondario consiste per il 40% di contenuto solido e per il 3% di OH su base solida. Per compiere l'analisi comparata, si è usato lo stesso NCO/OH.

Utilizzando il nuovo indurente al posto di quello standard, nei film finali si

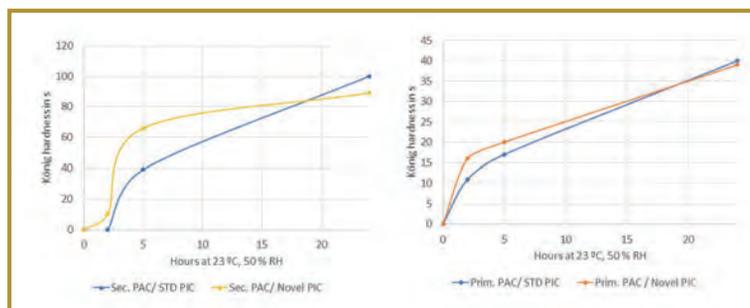


Fig. 2 Hardness evolution of coatings based on different polyols combined with both hardeners. New development shows faster hardness evolution than homologous HDI type
Evoluzione della durezza dei rivestimenti costituiti da diversi polioli associati a entrambi gli indurenti. Il nuovo sviluppo mostra un'evoluzione della durezza più veloce del tipo HDI omologo

Clear glossy coating based on <i>Rivestimento chiaro lucido in base a</i>	2K WB coating with novel hardener (primary acrylic polyol) <i>Rivestimento 2K WB contenente il nuovo indurente (poliolo acrilico primario)</i>	2K WB coating with novel hardener (PU polyol) <i>Rivestimento 2K WB contenente il nuovo indurente (poliolo PU)</i>	Solvent-borne aromatic system A <i>Sistema A aromatico a base solvente</i>	Solvent-borne aromatic system B <i>Sistema B aromatico a base solvente</i>
Approx. VOC <i>VOC approssimativi</i>	125 g/l	65 g/l	610 g/l	670 g/l
Drying time - T1 <i>Tempi di essiccazione - T1</i>	35 min	55 min	18 min	20 min
Drying time - T4 <i>Tempi di essiccazione - T4</i>	1h 45 min	2 h	1h 50 min	1h 50 min
Sandable after x h at RT <i>Carteggiabile dopo x h a temperatura ambiente</i>	2.5 h	2 h	4 h	2.5 h
Pot life (double viscosity) <i>Pot life (viscosità doppia)</i>	>7 h	>7 h	>7 h	>7 h
dE after 1d 50 °C <i>dE dopo 1d 50°C</i>	0.06	0	0.17	0.13
dE under UV Hg lamp 5320 mJ/cm ² <i>dE con lampada UV 5320 mJ/cm²</i>	1.68	1.86	3.56	1,64

Tab. 2 Comparison of different coating properties based on novel hardener vs standard 2K SB formulations
Confronto fra le differenti proprietà di rivestimenti contenenti il nuovo indurente contro le formulazioni 2K SB standard

based on the novel PIC have a long pot life (the tested formulations achieved >7 hours). Depending on the formulation, we observed some reduction in the pot life, but in general enough potlife can be achieved by optimizing formulation.

As the novel polyisocyanate is based on anionic hydrophilisation, the coating achieves very high chemical resistance even in white pigmented coatings. The chemical resistance of a coating based on aliphatic/aromatic polyisocyanate (novel PIC) is comparable to the obtained with a standard high-end hydrophilic polyisocyanate (STD PIC): the system based on the novel hardener is able to pass DIN 68861/ EN 12720-1B, meaning it is able to pass the 16h coffee and 6h red wine test even in a white pigmented formulation.

A further advantage of the new product is that it is easier to down-gloss for matt formulations. It is well known that faster systems require less matting agent, thus the faster curing of the novel PIC saves matting agent. Tests on matt formulations have shown a saving in 20% of matting agent.

sono ottenuti valori comparabili di brillantezza e velatura. Come previsto, i rivestimenti contenenti il nuovo indurente ibrido reticolano in modo molto più veloce rispetto a quelli preparati impiegando il poliisocianato alifatico. Si osserva un evidente miglioramento del T4 (essiccazione totale), correlato alla reattività degli indurenti. Il tempo richiesto dall'essiccazione della carteggiatura non viene virtualmente intaccato dalla natura aromatica dell'indurente, dal momento che T1 si correla all'evaporazione del solvente e dell'acqua e non alla reattività del reticolante (Fig. 1).

La superiore velocità del processo di reticolazione è anche provata dall'evoluzione veloce della durezza del sistema quando viene utilizzato il nuovo PIC (Fig. 2).

Nonostante la superiore velocità del processo di reticolazione mostrata nell'esempio soprariportato, le formulazioni a base del nuovo PIC presentano una pot life più lunga (le formulazioni analizzate hanno raggiunto più di 7 ore). In base alla formula-

zione, si è osservata una certa riduzione della pot life, ma in generale ottimizzando la formulazione, se ne ottiene una soddisfacente.

Poiché il nuovo poliisocianato si basa sull'idrofilizzazione anionica, il rivestimento raggiunge una resistenza chimica molto elevata anche nei rivestimenti pigmentati di bianco. La resistenza chimica di un rivestimento a base di poliisocianato alifatico/aromatico (nuovo PIC) risulta infine equivalente a quella ottenuta con un poliisocianato idrofilo standard di alta fascia (STD PIC): il sistema a base del nuovo indurente può essere conforme a DIN 68861/EN 12720-1B, in quanto può superare il test della macchia di caffè di 16 ore e del vino rosso di 6 ore anche in una formulazione pigmentata di bianco.

Un ulteriore vantaggio offerto dal nuovo prodotto consiste nel fatto che è più facile ridurre la brillantezza per le formulazioni opache. E' noto a tutti che i sistemi più veloci richiedono una quantità inferiore di agente opacizzante, quindi il processo

DRYING TIME COMPARABLE TO STANDARD 2K SB PU

By using the new hardener in combination with the right polyol, a water-borne system can achieve comparable reactivity to tried-and-tested PU systems at significantly lower VOC levels and yellowing behaviour. Table 2 compares two standard solvent-borne aromatic systems with two formulations based on the new hardener. The solvent-borne systems are based on a polyester polyol cross-linked with aromatic polyisocyanates

and are compared with two 2K WB coatings based on the new hardener. We chose two different polyols for the water-borne formulations: a primary acrylic polyol and an OH-functional polyurethane dispersion. The table shows that the water-borne coatings based on the new hardener can match or even improve the standard solvent-borne systems, but at a much lower VOC level. The use of the polyurethane polyol reduces the VOC level even further, as this product can be formulated without adding a co-solvent. An additional benefit is that the product's yellowing behaviour is closer to an aliphatic product, despite the specific aromatic character of the new hydrophilic hardener (Fig. 3), which means the system is also suitable for white pigmented formulations.

MORE ENVIRONMENTALLY FRIENDLY SOLUTIONS NOW POSSIBLE

A new hydrophilic HDI/TDI polyisocyanate crosslinker allows the formulation of high performance waterborne PU coatings with similar reactivity as standard solvent-borne 2K PU systems, but with much lower emission levels and improved yellowing behaviour. All other coatings properties are on the same level as the established high-performance, 2K WB systems. This new development will facilitate the shift from the well-established 2K solvent-borne technology towards more environmentally friendly high-performing water-borne solutions.

REFERENCES

- [1] O. Menukhin, Irfab-Marktstudien, Polyurethanlacke, FARBE UND LACK, 04/2018, S. 15
- [2] IrfabTM Global Industrial Coatings Markets (GICM), PRA World Ltd (2017)
- [3] Meier-Westhues U., Danielmeier K., Kruppa P., Squiller E. P., Polyurethanes: Coatings, Adhesives and Sealants, 2nd Revised Edition Hanover: Vincentz Network 2019, p. 48 - 51
- [4] Maria Almató, Martin Melchior, Eva Tejada "The solventless solution" European Coatings Journal 07 | 08 | 2010, p.38.

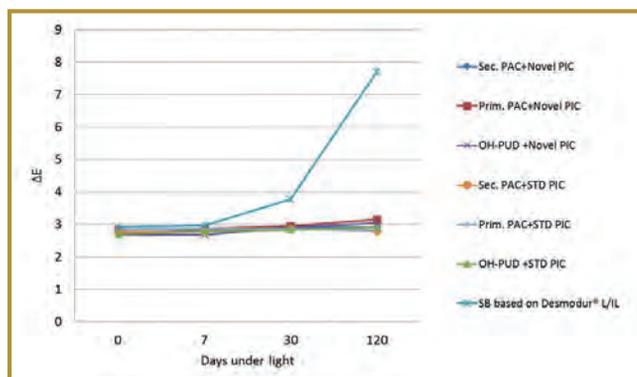


Fig. 3 Comparison of yellowing under natural light (under glass 45° oriented south) from coatings based on new hardener and standard types (aliphatic and aromatic)
Analisi comparata dell'ingiallimento con l'uso della luce naturale (a 45° verso sud) di rivestimenti a base del nuovo indurente e le tipologie standard (alifatica e aromatica)

di reticolazione velocizzato del nuovo PIC fa risparmiare sulla quantità di agente opacizzante da usare. I test sulle formulazioni opache hanno dato prova di un risparmio di agente opacizzante pari al 20%.

TEMPI DI ESSICCAZIONE COMPARABILI ALLA PU 2K A BASE SOLVENTE

Impiegando il nuovo indurente in combinazione con il poliolo adeguato, un sistema a base acquosa può raggiungere una reattività comparabile a quella dei sistemi PU testati e collaudati, con livelli VOC e grado di ingiallimento significativamente inferiori.

In Tabella 2 sono confrontati due sistemi aromatici a base solvente standard con due formulazioni a base del nuovo indurente.

Per le formulazioni a base acquosa sono stati scelti due polioli differenti: un poliolo acrilico primario e una dispersione poliuretana OH funzionale. Nella tabella si osserva che i rivestimenti a base acquosa contenenti il nuovo indurente possono essere uguali se non addirittura superare i sistemi a base solvente standard, ma con livelli VOC molto inferiori. L'uso del poliolo poliuretano riduce ulteriormente il livello VOC in quanto questo prodotto può essere formulato senza aggiungere il co-solvente.

Un ulteriore vantaggio è rappresentato dal fatto che la risposta all'ingiallimento del prodotto è più simile a quella di un prodotto alifatico, nonostante la natura specificatamente aromatica del nuovo indurente idrofilo (Fig. 3), il che significa che il sistema si addice anche alle formulazioni pigmentate di bianco.

LE SOLUZIONI PIÙ ECOCOMPATIBILI SONO ORMAI UNA REALTÀ

Un nuovo reticolante poliisocianato idrofilo HDI/TDI consente di formulare rivestimenti PU a base acquosa di alta prestazione con una reattività simile a quella dei sistemi PU 2K a base solvente, ma con livelli di emissioni molto inferiori e con una risposta all'ingiallimento migliorata. Tutte le altre proprietà dei rivestimenti sono allo stesso livello dei noti sistemi 2K a base acquosa di alta prestazione. Questo nuovo sviluppo faciliterà il passaggio dalla consolidata tecnologia 2K a base solvente verso soluzioni ecocompatibili di alta prestazione a base acquosa.