Authors/Autori
Piet Driest, Richard Brinkhuis, Daan Willink,
Tonny Buser, Robertino Chinellato, Florian Lunzer
ALLNEX

Introducing a novel high-speed crosslinking technology for powder coatings based on Michael addition chemistry

Nuova tecnologia di reticolazione ad alta velocità per rivestimenti in polvere basati sui processi chimici dell'addizione di Michael

INTRODUCTION

The popularity of powder coatings can be explained by four 'E factors', Ecology, Ease of application, Economy of use and Excellence of finish [1, 2]. However, conventional powder coatings require a relatively high curing temperature of 160-200° C. Not only is this unfavorable from a sustainability point of view, but it also prohibits the application of powder coatings to heat-sensitive substrates such as MDF, wood or plastics. Therefore, the development of powder coatings which can be cured at lower temperatures has gained much attention over the past years. Specifically curing temperatures below 130° C are of interest, since below this threshold application to MDF and engineering plastics becomes feasible. Typically, this lower temperature cure (LTC) regime (also known as ultra-low bake) cannot be achieved by conventional crosslinking technologies and requires alternative, more reactive, chemistry. Since typical processing (e.g. extrusion) temperatures are not far below the target cure temperature, the use of reactive chemistry is technologically challenging though. Also, at lower temperatures the melt viscosity of the paint is much higher, whereby viscosity quickly increases further once the crosslinking process starts. As a result, the total paint flow is typically very limited for highly-reactive LTC powder systems, which negatively impacts e.g. wetting of the substrate, film formation and appearance.

Various reactive crosslinking chemistries have been used in the past to design LTC powder systems (e.g. epoxy-acid/anhydride, blocked isocyanate, radical polymerization), all of which are limited by the trade-off between reactivity and paint flow. A special case worth mentioning in this context

INTRODUZIONE

La popolarità dei rivestimenti in polvere può essere spiegata dai quattro fattori: Ecologia, Facile Applicazione, Economia di utilizzo ed Eccellenza della finitura [1, 2]. Tuttavia, i rivestimenti in polvere convenzionali richiedono una temperatura di reticolazione relativamente alta, pari a 160-200° C. Tutto questo non solo non è favorevole dal punto di vista della sostenibilità, ma l'applicazione dei rivestimenti in polvere non è possibile sui substrati termosensibili come gli MDF, il legno o la plastica. Di conseguenza, lo sviluppo dei rivestimenti in polvere che possono essere reticolati a temperature inferiori, ha attirato molta attenzione negli anni passati. In particolare, le temperature di reticolazione al di sotto dei 130° C rivestono interesse perché al di sotto di questa soglia, l'applicazione su MDF e sulla plastica tecnica diventa possibile.

Tipicamente, questa temperatura di reticolazione inferiore (LTC) (nota anche come cottura ultra-bassa) non può essere attuata con le tecnologie di reticolazione convenzionali e richiede processi chimici alternativi e più reattivi. Dal momento che le temperature tipiche di trattamento (ad es. estrusione) non si collocano molto al di sotto della temperatura di reticolazione target, l'utilizzo dei processi chimici reattivi rappresenta comunque una interessante sfida tecnologica. Oltre a questo, a temperature inferiori la viscosità di fusione della pittura è molto più alta, da cui deriva l'aumento

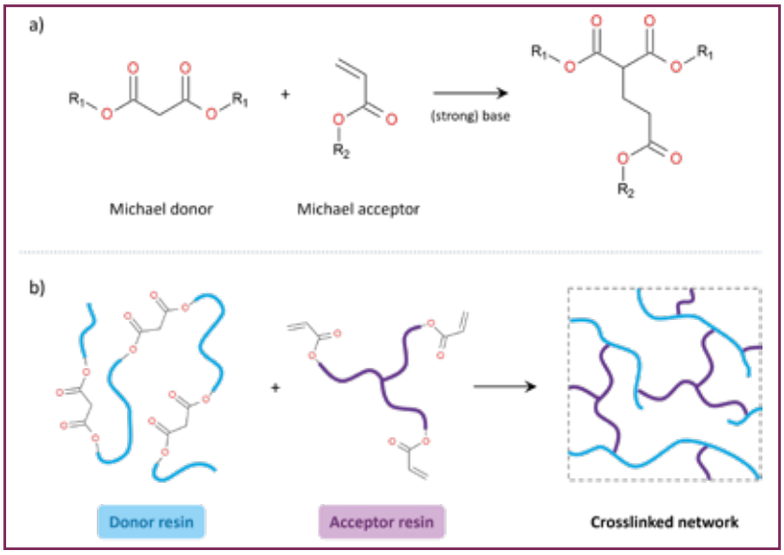

Fig. 1 - The use of (real) Michael addition as a highly reactive crosslinking reaction for powder coatings; a) general Michael addition reaction between a Michael donor and a Michael acceptor (example shown here for a malonate donor and an acrylate acceptor). b) Crosslinking based on Michael addition chemistry, combining a Michael donor-functional resin with a Michael acceptor-functional resin. In absence of a strong base no reaction takes place, whereas in presence of a strong base very fast crosslinking is achieved

Utilizzo dell'addizione di Michael (reale) come reazione di reticolazione altamente reattiva per rivestimenti in polvere; A) reazione per addizione di Michael fra il donatore e accettore (esempio mostrato qui per un donatore malonato e accettore acrilato). B) Reticolazione basata sul processo chimico per addizione di Michael, che combina una resina donatore-funzionale con una resina accettore-funzionale. In assenza di una base forte non ha luogo una reazione, mentre in presenza di una base forte si ottiene una reticolazione molto veloce

is the use of UV-curable powder systems, for which the flow and crosslinking stages are decoupled. However, not all applications are suitable for a UV-curable setup.
In the past, we have successfully introduced Michael addition chemistry as a fast crosslinking reaction for ambient-cure solvent-borne and water-borne systems [3, 4]. Building on this experience, we hereby introduce the use of Michael addition chemistry as a novel highly-reactive crosslinking technology for LTC powder paints.

REAL MICHAEL ADDITION AS A HIGHLY REACTIVE CROSSLINKING REACTION FOR POWDER COATINGS

Real (or carbon) Michael Addition (RMA) chemistry features a nucleophilic addition reaction between an acidic C-H (the Michael donor) and an electron deficient C=C unsaturated bond (the Michael acceptor), creating a new C-C bond

improvviso della viscosità appena ha inizio il processo di reticolazione. Di conseguenza, lo scorrimento generale della pittura è tipicamente molto limitato per sistemi in polvere LTC molto reattivi, il che produce un impatto negativo, ad esempio sulla bagnabilità del substrato, sulla formazione del film e sulle qualità estetiche.
Nel passato sono stati utilizzati vari processi chimici reattivi di reticolazione per sviluppare sistemi in polvere LTC (ad esempio anidridi/epossi-acide, isocianati bloccati, polimerizzazione del radicale), tutti limitati dal contrasto fra reattività e scorrimento della pittura. In questo contesto merita attenzione in particolare l'utilizzo dei sistemi in polvere reticolabili a UV, per i quali le fasi di scorrimento e di reticolazione sono disgiunte. Tuttavia, le applicazioni si addicono all'impostazione della reticolazione a UV.
Precedentemente era stato introdotto con successo il

(Fig. 1). The process is catalyzed by a strong base, able to deprotonate the Michael donor. Once catalyzed, the RMA reaction can proceed very rapidly (even at room temperature), whereas without an active catalyst there is essentially no reactivity between the two reaction partners. This strong contrast makes the Michael addition reaction a very suitable candidate for a highly reactive crosslinking reaction for powder coatings. In terms of molecular design, typical functional groups that can act as a Michael donor include e.g. malonates, acetoacetates and cyanoacetates. Typical functional groups that can act as a Michael acceptor include e.g. acrylates, methacrylates, maleates, fumarates and itaconates. Binders for powder paints containing these functional groups can be designed with various equivalent weights, functionalities and different types of backbones (e.g. polyester, urethane, epoxy, acrylic), spanning a wide range of material properties.

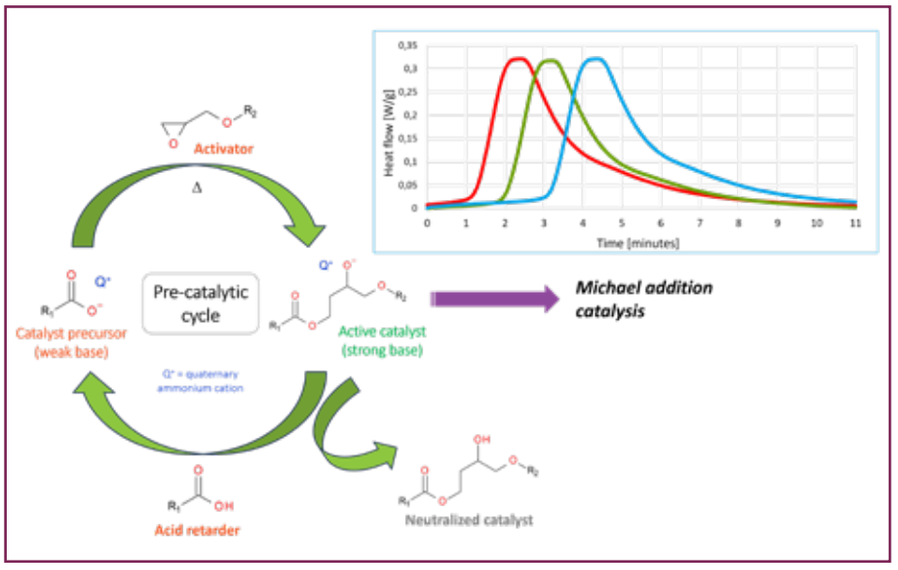

Fig. 2 - A multi-component catalyst package is used for a delayed onset of the Michael addition reaction. Inset: differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of three identical powder paints containing increasing amounts of acid retarder (isothermal, 120° C)

Per un avvio ritardato della reazione per addizione di Michael si utilizza una composizione del catalizzatore multi-componente. Inserto: termogrammi calorimetria a scansione differenziale (DSC) di tre pitture in polvere identiche contenenti quantità crescenti di ritardante acido (isotermico, 120° C)

THE CATALYST PACKAGE: INTRODUCTION OF A PRE-CATALYTIC CYCLE AND THE ADVANTAGES OF DELAYED CURE

One of the essential components of the new Michael addition-based crosslinking technology is a multi-component catalyst package, which is designed to enable control over the reactivity in time. This multi-component system consists of a catalyst precursor, an activator and a retarder (Fig. 2).

The catalyst precursor consists of a quaternary ammonium carboxylate salt, which is not basic enough by itself to trigger the RMA reaction. At curing temperature, this carboxylate can react with an activator component (typically an epoxide) to form a strongly basic alkoxide adduct. This adduct is basic enough to deprotonate the acidic C-H moieties of the Michael donor and can thereby initiate crosslinking. However, if a carboxylic acid (retarder) is also added to the system, this carboxylic acid will be deprotonated preferentially before the Michael donor, re-forming a carboxylate salt which can then re-enter the precatalytic cycle. As such, the onset of the Michael addition reaction is delayed until all the acid retarder present in the system has been consumed first. In this way, a delayed curing profile is created, whereby the amount of delay time (i.e., induction time) can be controlled by varying the amount of acid retarder added to the system (Fig. 2). The benefit of such a delayed cure profile is two-fold: a) the risk of premature crosslinking in the extruder during processing of the powder paint is minimized; and b) during

processo chimico per addizione di Michael come reazione di reticolazione veloce per sistemi reticolati a temperatura ambiente, a base solvente e a base acquosa[3, 4]. Sulla scia di questa esperienza, abbiamo in seguito introdotto l'uso dei processi chimici di addizione Michael come nuova tecnologia a reattività elevata per pitture in polvere LTC.

L'ADDIZIONE DI MICHAEL COME REAZIONE RETICOLANTE AD ELEVATA REATTIVITÀ PER RIVESTIMENTI IN POLVERE

La chimica basata sull'Addizione di Michael reale (o carbonio) (RMA) è una reazione per addizione nucleofila fra un C-H (donatore Michael) e un legame insaturo C=C privo di elettrone (accettore Michael), da cui si forma un nuovo legame C-C (Fig. 1). Il processo è catalizzato da una base forte che permette la deprotonazione del donatore Michael. Una volta catalizzata, la reazione RMA può procedere molto rapidamente (anche a temperatura ambiente), mentre in assenza di un catalizzatore attivo non vi è essenzialmente nessuna reattività fra i due componenti della reazione. Il forte contrasto rende la reazione per addizione Michael un candidato adatto alla reazione di reticolazione ad alta reattività per i rivestimenti in polvere. In termini di sviluppo molecolare, i gruppi tipicamente funzionali che possono agire da donatori dell'addizione coniugata Michael includono ad esempio i malonati, gli aceto-acetati e i ciano-acetati.

I gruppi funzionali tipici che possono agire da accettori

	Paint 1 *Pittura 1*	Paint 2 *Pittura 2*
Curing condition: 6 minutes @130° C (IR heating) *Condizioni di reticolazione: 6 minuti a 130° C (riscaldamento a IR)*		
Paint T_g (°C) *T_g Pittura (°C)*	46	51
Layer thickness (µm) *Spessore dello strato (µm)*	*80-100*	*80-100*
Gloss (60°) *Brillantezza (60°)*	*90-97*	*90-97*
Solvent resistance (DIN 6886-1) *Resistenza al solvente (DIN 6886-1)*		
Acetone (10s) *Acetone (10s)*	*4*	*4*
MEK (50 rubs) *MEK (50 sfregamenti)*	*pass*	*pass*
Stain resistance (EN 12720) *Resistenza alla macchia (EN 12720)*		
Water (24h) *Acqua (24 ore)*	5	5
Fat (24h) Grasso (24 ore)	5	5
Coffee (6h) *Caffè (6 ore)*	5	5
48% Ethanol (6h) *48% di etanolo (6 ore)*	5	5
Adhesion (EN ISO 2409) *Adesione (EN ISO 2409)*	Class 1	Class 1
Wet heat resistance (EN 12721) *Resistenza al calore umido (EN 12721)*	5	5
Dry heat resistance (EN12722) *Resistenza al calore secco (EN12722)*	5	5
Scratch resistance, 5N (SS 839117) *Resistenza alla scalfittura, 5N (SS 839117)*	4	4
Scratch and fat resistance, 5N/24h (SS 839122) *Resistenza alla scalfittura e ai grassi, 5N/24 ore (SS 839122)*	4	4
PCI smoothness *Levigatezza PCI*	4-5	2-3
DMTA crosslinking density [mmol/cc] *Densità di reticolazione DMTA (mmol/cc)*	0.53	0.44
DSC cured film T_g (°C) *T_g del film reticolato DSC (°C)*	86	95

Tab. 1 - Coating characteristics of two RMA powder paints applied on MDF
Caratteristiche di due pitture in polvere RMA applicate su MDF

the induction period, a window of high fluidity is created, resulting in a high total paint flow. Since the total amount of paint flow is directly related to PCI [5], this offers a great tool to control the PCI independently of curing speed. This can be seen as analogous to the decoupling of flow and cure stages offered by UV-curable powder coatings, but without the need for additional UV infrastructure.

della reazione di Michael includono ad esempio le acrilate, metacrilate, i maleati, fumarati e itaconati. I leganti per pitture in polvere contenenti questi gruppi funzionali possono essere sviluppati con diversi pesi equivalenti, funzionalità e differenti tipologie di catene (ad es. poliestere, uretaniche, epossidiche, acriliche), coprendo un'ampia gamma di proprietà dei materiali.

COMPOSIZIONE DEL CATALIZZATORE: INTRODUZIONE DI UN CICLO PRE-CATALITICO E I VANTAGGI DI UNA RETICOLAZIONE RITARDATA

Uno dei componenti essenziali della nuova tecnologia di reticolazione basata sull'addizione di Michael, è rappresentata dalla composizione del catalizzatore multicomponente, sviluppata per consentire il controllo della reattività nel tempo. Questo sistema multi-componente consiste di un precursore catalizzatore, di un attivatore e di un ritardante (Fig. 2).
Il precursore del catalizzatore è formato da un sale carbossilato di ammonio quaternario, non abbastanza basico in sé da provocare la reazione RMA. A temperatura di reticolazione, questo carbossilato può reagire con un attivatore (tipicamente un'epossidica) per formare un addotto alcossidico fortemente basico. Questo addotto è sufficientemente basico da determinare la deprotonazione dei veicoli C-H acidici del donatore Michael e può quindi avviare la reazione di reticolazione. Tuttavia, se al sistema viene aggiunto anche un acido carbossilico (ritardante), questo verrà deprotonato prima del donatore Michael, riformando un sale carbossilato che potrà poi reinserirsi nel ciclo precatalitico. In questo modo, l'insorgere della reazione per addizione Michael viene ritardata fino al momento in cui si sia consumato tutto il ritardante acido presente nel sistema. Si determina così un profilo di reticolazione ritardata, dove il lasso di tempo del ritardo (vale a dire il tempo di induzione) può essere controllato variando la quantità di ritardante acido aggiunto nel sistema (Fig. 2). Il vantaggio offerto da questo profilo di reticolazione ritardata è duplice: a) il rischio di una reticolazione precoce nell'estrusore durante il trattamento della pittura in polvere è ridotto al minimo e b) durante il periodo di induzione, si delinea una possibilità di fluidità elevata risultante in uno scorrimento della pittura totale elevato. Dal momento che la quantità totale di flusso di pittura è direttamente correlata al PCI [5], si ottiene un utile strumento per controllare il PCI indipendentemente dalla velocità di reticolazione. Questo può essere considerato analogo alla separazione delle fasi di scorrimento e reticolazione, offerta dai rivestimenti in polvere reticolabili a UV, ma senza l'esigenza di infrastrutture aggiuntive per l'irraggiamento di UV.

PRESTAZIONE DEL RIVESTIMENTO

Per dimostrare la prestazione dei rivestimenti in polvere basati su RMA, sono state preparate in bianco due formulazioni rappresentative di prodotti in polvere basate su

COATING PERFORMANCE

To demonstrate the performance of RMA-based powder coatings, two representative RMA-based powder formulations were prepared in white and applied on MDF (characteristics summarized in Tab. 1). A typical curing profile of 6 minutes at 130° C was selected, using infrared (IR) heating. The same donor resin was used in both paints, which was a malonate polyester with an equivalent weight (EQW) of 1000 g/mol. As for the acceptor, paint 1 was based on an epoxy-acrylate (acrylate EQW of 600 g/mol), whereas paint 2 was based on a urethane-acrylate (acrylate EQW of 400 g/mol). A single layer of powder coating was applied directly onto MDF and cured. Based on DMTA and DSC measurements, it was seen that the resulting coatings both demonstrated a high crosslink density and glass transition temperatures (T_g). In line with this, excellent solvent-, stain- and scratch resistance were observed. Next, the outdoor durability of a brown equivalent of paint 2 (RAL8014, 30% pigment) was measured by accelerated Q-UVB test (in this case, an outdoor durable epoxy was used as the activator). It was observed that >400 hours of Q-UVB were achieved before losing 50% in gloss.

CONCLUSIONS

We have developed a 'novel toolbox' for a highly reactive crosslinking technology for (indoor and outdoor) powder coatings based on Michael addition chemistry. An integral part of this new technology consists of a multi-component catalyst system, which offers control over the reactivity of the system in time. As a result, fast low temperature cure (down to 100° C) can be combined with good workability and improved appearance. This allows for effective application to heat-sensitive substrates such as MDF or plastics. Alternatively, application on conventional substrates at higher temperatures can be performed in shorter times. The resulting coatings show good mechanical and thermal properties (e.g. solvent-, scratch- and stain resistance, crosslinking density, T_g and weatherability).

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to express their gratitude to everyone who has contributed to this work: A. Campana, M. Censi, P.J. Elfrink, M. Zancope Ogniben, M. Turrin.

REFERENCES

[1] Bocchi G J., Modern Paints and Coatings, 76 (1986), 44.
[2] DSM powder coating resins, DSM Carbon Footprint Study for Industrial Coatings Applied on a Metal Substrate.
[3] Brinkhuis R. et al, European Coatings Journal, 5 (2015), 34-40.
[4] Temel A., Lunzer F., European Coatings Journal, 11 (2019), 24.
[5] Yang P. et al., European Coatings Journal 12 (2023), 18-23.

RMA e applicate su MDF (vedi le caratteristiche in Tab. 1). È stato selezionato un profilo tipico di 6 minuti a 130° C, utilizzando il riscaldamento a infrarossi (IR). La stessa resina donatore è stata utilizzata in entrambe le pitture, vale a dire malonato-poliestere con peso equivalente (EQW) di 1000 g/mol. Per quanto riguarda l'accettore, la pittura 1 era a base di acrilata-epossidica (peso acrilata pari a 600 g/mol), mentre la pittura 2 era a base di una acrilata uretanica (peso acrilata 400 g/mol). È stato poi applicato uno strato singolo di rivestimento in polvere, direttamente su MDF, poi reticolato. In base alle misure DMTA e DSC, si è osservato che entrambi i rivestimenti ottenuti presentavano una elevata densità di reticolazione e alta temperatura di transizione vetrosa (T_g). In linea con quanto affermato, è stata osservata una resistenza eccellente al solvente, alla macchia e alla scalfittura. In seguito è stata misurata la durabilità in ambiente esterno di un equivalente marrone della pittura 2 (RAL8014, 30% di pigmento) mediante test accelerato Q-UVB (in questo caso, come attivatore è stata utilizzata una epossidica durevole nel tempo per ambiente esterno). Si è osservato che prima di perdere il 50% di brillantezza erano trascorse più di 400 ore del test Q-UVB.

CONCLUSIONI

È stata messa a punto una nuova 'scatola degli attrezzi' per una tecnologia della reticolazione molto reattiva destinata ai rivestimenti in polvere (per ambienti interni ed esterni), in base ai processi chimici dell'addizione di Michael. Una parte integrante di questa nuova tecnologia consiste in un sistema catalizzatore multicomponente, che offre un controllo della reattività del sistema nel tempo. Di conseguenza, la reticolazione veloce a basse temperature (al di sotto dei 100° C) può essere associata alla buona lavorabilità e a caratteristiche estetiche migliori. Ciò consente un'applicazione efficace su substrati termosensibili quali MDF o plastica. In alternativa, l'applicazione su substrati convenzionali a temperature più elevate può essere eseguita in tempi meno lunghi. I rivestimenti ricavati presentano buone proprietà meccaniche e termiche (ad es. resistenza al solvente, alla scalfittura e alla macchia, densità di reticolazione, T_g e resistenza alle intemperie).

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano tutti coloro che hanno contribuito alla realizzazione di questo lavoro: A. Campana M. Censi, P.J. Elfrink, M. Zancope Ogniben, M. Turrin.

www.aprochimide.it

TITANIO BIOSSIDO
- RUTILO
- ANATASE
- FOTOCATALITICO

NITROCELLULOSA

OSSIDO DI CROMO

OSSIDO DI FERRO

OSSIDO DI ZINCO

QUARZO

RESINA PETROLICA

SODIO ESAMETAFOSFATO

TALCO

WOLLASTONITE

ZINCO FOSFATO

ZINCO STERATO

BARIO SOLFATO (BARITE)

BARIO SOLFATO (BIANCO FISSO)

BENZOINO

CALCIO CARBONATO

CALCIO CARBONATO PRECIPITATO

CAOLINO

CARBON BLACK

CLOROCAUCCIU'

LITOPONE

MICROSFERE DI VETRO

MINIO DI PIOMBO

MORDENTE NOCE

PITTURE E VERNICI

Nuova casa rappresentata

KSCNT

Additivi per powder coatings

IL PORTALE PER IL MONDO
DEL COATING

L'APROCHIMIDE

MATERIE PRIME PER L'INDUSTRIA DEI PRODOTTI VERNICIANTI
ADESIVI - SIGILLANTI - INCHIOSTRI DA STAMPA