

Light-stabilizer solutions that improve performance of 2K PU clear coatings as regards to regulatory requirements

Benno Blickenstorfer SONGWON Management AG, Switzerland, Sangjoon Park, SONGWON Industrial Co., Ltd., South Korea, Rosanna Telesca, SONGWON Management AG, Switzerland

Coatings provide countless items with color, texture and protection, enhancing their appearance and allowing broad design scope in a wide variety of industries. Polyurethane chemistry is one of the most versatile polymer technology platforms and is highly prominent in today's coating industry. Thanks to the variety of materials available, polyurethanes are used in a multitude of applications ranging from architectural coatings and product finishes to automotive and industrial maintenance coatings.

During their end-use and when exposed to environmental conditions, all organic polymer systems are faced with various effects of degradation. These can lead to changes in color and appearance, loss of mechanical properties or complete destruction within relatively short periods of time. To counter the harmful effects of light and heat and therefore maintain long-term performance over the lifecycle of the coated products, stabilizer packages are essential. A big challenge today is to balance the increasingly stringent regulatory requirements with the growing demand for coatings with higher durability. The recent tightening of labeling requirements on an industry-benchmark stabilizer package intensified the search for alternative additives that provide equivalent or better performance while being safer in terms of environmental and occupational health. This article describes the materials and procedures that have led to the introduction of two optimized light-stabilizer blends, Songsorb® CS B5452 and Songsorb® CS B5438, showing improved performance and do not require extensive hazardous-product labeling.

Soluzioni fotostabilizzanti che migliorano la prestazione delle vernici trasparenti PU 2K in conformità con i requisiti legislativi

I rivestimenti forniscono a molti oggetti il colore, gli effetti e la protezione, migliorando il loro aspetto e consentendo di ampliare il ventaglio di possibilità progettuali in una vasta gamma di industrie. I processi chimici delle poliuretaniche rappresentano una delle piattaforme tecnologiche più versatili, di grande rilevanza nell'odierna industria dei rivestimenti. Grazie alla varietà di materiali disponibili, le poliuretaniche vengono utilizzate in molte applicazioni, che variano dai rivestimenti decorativi alle finiture e ai rivestimenti per il settore automotive e per la manutenzione industriale. Al termine della loro vita utile e quando sono esposti a varie condizioni ambientali, tutti i sistemi polimerici organici subiscono diversi effetti di degradazione.

Questi possono determinare dei cambiamenti di tinta e aspetto, perdita delle proprietà meccaniche oppure totale distruzione in periodi relativamente brevi. Per contrastare gli effetti nocivi provocati dalla luce e dal calore e quindi per conservare la prestazione a lungo termine nel corso della vita utile dei prodotti rivestiti, sono essenziali gli stabilizzanti. Una grande sfida al presente è rappresentata dal dover bilanciare i requisiti normativi sempre più stringenti con la domanda crescente di rivestimenti ad elevata durabilità. Il recente rafforzamento dei requisiti di etichettatura di un sistema stabilizzante di riferimento ha stimolato la ricerca di additivi alternativi che forniscano una prestazione migliore o equivalente oltre ad essere più sicuri in termini di salute dell'ambiente e sul posto di lavoro. In questo articolo sono descritti i materiali e le procedure che hanno condotto all'introduzione di due miscele fotostabilizzanti ottimizzate,

LIGHT STABILIZERS FOR COATINGS

Two types of protective component are generally used in formulations for long-term stabilization of non-pigmented polyurethane coating systems. The first category includes organic UV absorbers (UVAs) that are transparent in the visible range of the light spectrum but absorb radiation in the ultraviolet (UV) range. The lower the wavelength, the higher the energy content and consequently the greater the damage to the coating chemistry. UVAs convert the light they absorb into harmless heat via a physical-chemical mechanism. Absorption efficiency varies, depending on the UVA's extinction coefficient, chemical class and molecular weight. The filter effect of a coating is further influenced by the film thickness and the UVA concentration. The thinner the coating, the higher the amount of UVA required. The second category is the hindered amine light stabilizer (HALS). HALS act as radical scavengers that trap radicals formed in the coating layer during exposure to light. Since this protection mechanism is independent of film thickness, HALS are particularly suitable for the surface of a coating, where UVAs offer less protection. For liquid, non-pigmented coating systems, liquid

Songsorb® CS B5452 e Songsorb® CS B5438, che mostrano una prestazione superiore e che non richiedono etichettature per prodotti pericolosi.

I FOTOSTABILIZZANTI PER RIVESTIMENTI

Nelle formulazioni di sistemi di rivestimento poliuretanicici non pigmentati e dotati di stabilità a lungo termine, sono utilizzate generalmente due tipologie di componenti protettivi.

La prima categoria comprende gli assorbitori UV organici (UVA) che sono trasparenti nel range visibile dello spettro solare, ma che assorbono le radiazioni nel range degli ultravioletti (UV). Quanto più è ridotta la lunghezza d'onda, tanto maggiore è il contenuto di energia e di conseguenza anche il danno al processo chimico del rivestimento. Gli UVA convertono la luce che assorbono in calore non nocivo con un meccanismo fisico-chimico. L'efficienza di assorbimento varia in base al coefficiente di estinzione degli UVA, alla categoria chimica e al peso molecolare. L'effetto filtro di un rivestimento è ulteriormente influenzato dallo spessore del film e dalla concentrazione degli UVA. Quanto più basso è lo spessore del rivestimento, tanto maggiore la quantità richiesta di UVA. La seconda categoria comprende i fotostabilizzanti ad impedimento amminico (HALS). Questi agiscono da

#	Chemistry Processo chimico	Content (wt. %) Contenuto (peso %)
1	Hydroxy functional acrylic resin Resina acrilica idrossi-funzionale	75.0
2	Solvent mix Miscela solvente	23.2
3	Leveling / anticrater agent Agente livellante/anticratero	0.2
4	Light stabilizers Fotostabilizzanti	various
5	Dibutyltin laureate catalyst Catalizzatore dibutilstagno laurato	0.6
6	Aliphatic polyisocyanate (HDI trimer) Poliisocianato alifatico (trimero HDI)	24.0

Tab.1- 2K solvent-based polyurethane clear coat
Vernice trasparente poliuretana 2K a base solvente

stabilizers are preferred due to their easy handling and smooth incorporation. A widely used benchmark package includes a liquid benzotriazole UVA (e.g., Songsorb® CS 1130 or a product with similar characteristics) together with a liquid N-alkyl HALS (e.g., Songsorb® CS 292 or a product with similar characteristics). Both materials have been used successfully for many years and provide excellent performance at an attractive cost-in-use level. However, in recent years authorities have requested manufacturers to provide more detailed data on the toxicity of the materials. Based on the results of two reproductive toxicity studies, it was concluded that the HALS in question would additionally be classified as a “Category 2 Reproductive Toxicant” and carry the H361f label, “Suspected of damaging fertility”. Hence the HALS, on their own and in combination with UVAs, carry the hazardous label pictograms for GHS07 (Harmful), GHS08 (Health Hazard) and GHS09 (Environmental Hazard). SONGWON has worked on alternative products and solutions that ensure safer handling, improve product labeling profiles vs. the benchmark stabilizer package, and minimize initial color as well as providing excellent long-term protection.

MATERIALS AND EXPERIMENTAL SETUP

The model polyurethane clear-coat system (described in Table 1) was formulated with different UVA/HALS combinations at varying ratios and add-on levels. The resulting coating was applied with a wire-wound bar on white pre-painted aluminum panels (Q-Lab: 3003 H14)

soppressori di radicali che si formano nello strato di rivestimento durante l'esposizione alla luce, intrappolandoli. Poiché il meccanismo di protezione è indipendente dallo spessore del film, gli HALS sono particolarmente adatti alla superficie di un rivestimento, dove gli UVA offrono una minore protezione. Per quanto riguarda i sistemi di rivestimento liquidi non pigmentati, vengono privilegiati gli stabilizzanti liquidi per la loro facile manipolazione e incorporazione. Una composizione campione ampiamente utilizzata comprende un UVA benzotriazolo liquido (ad es. Songsorb® CS 1130 oppure un prodotto con caratteristiche simili) insieme a un liquido N-alkyl HALS (ad esempio Songsorb® CS 292 o un prodotto con caratteristiche simili). Entrambi i materiali sono utilizzati con successo da molti anni e forniscono un'eccellente prestazione a livelli di costo in uso effettivi interessanti. Tuttavia, in questi ultimi anni, le autorità hanno richiesto ai produttori di fornire dati

più dettagliati sulla tossicità dei materiali. In base ai risultati di due studi sulla tossicità nella riproduzione, si è concluso che gli HALS in questione verrebbero ulteriormente classificati come “Tossici per la Riproduzione di Categoria 2” con l'obbligo di esibire l'etichetta H361f, “Possibile pericolo per la fertilità”. Quindi, gli HALS, da soli oppure in combinazione con gli UVA, esibiscono i pittogrammi di pericolo per GHS07 (nocivo), GHS08 (Pericolo per la salute) o GHS09 (Pericolo per l'ambiente). SONGWON ha lavorato per mettere a punto prodotti e soluzioni alternative che garantiscano una manipolazione sicura, che migliorino i profili di etichettatura del prodotto rispetto alle composizioni degli stabilizzanti di riferimento e che riducano al minimo il colore iniziale oltre a fornire un'eccellente protezione a lungo termine.

MATERIALI E IMPOSTAZIONI DEGLI ESPERIMENTI

Il sistema trasparente poliuretano campione (descritto in Tab. 1) è stato formulato con varie combinazioni UVA/HALS a vari rapporti e dosaggi. Il rivestimento risultante è stato applicato con una barra a filo avvolto su pannelli di alluminio prerivestiti (Q-Lab: 3003 H14) con uno spessore del film secco di 40 micron. Dopo aver attuato il condizionamento per 7 giorni a 23°C e umidità relativa al 50%, i pannelli sono stati esposti a due differenti tecniche di invecchiamento atmosferico.

La procedura dell'invecchiamento atmosferico artificiale è stata eseguita secondo ASTM G155 Ciclo 1 (“Pratiche standard per l'apparato della lampada ad arco Xeno per l'esposizione di materiali non metallici”). Le condizioni del test dell'attrezzatura per la misura dell'invecchiamento atmosferico

at a dry film thickness of 40 micron. After conditioning for 7 days at 23°C and 50% relative humidity, the panels were exposed to two different weathering methodologies. The artificial weathering procedure was carried out in accordance with ASTM G155 Cycle 1 (“Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials”). Test conditions in an Atlas Ci4000 weatherometer were: black panel temperature 63°C, Xenon light irradiation 0.35 W/(m²•nm) at 340nm, 102 minutes dry, followed by 18 minutes water spray per cycle.

Additionally, the coated panels were artificially aged as specified in DIN EN 16472 (Plastics - Method for artificial accelerated photoaging using medium-pressure mercury vapor lamps). Test conditions on a Bandol Wheel® H400 were: black panel temperature 60°C, mercury lamp irradiation 95 W/(m² • nm) 300-400 nm, 200 minutes dry irradiation followed by 40 minutes water immersion per cycle.

Color, gloss and visual appearance of the exposed coatings were evaluated every 500 hours – color with a Hunterlab MiniScan EZ, [D65/10°] in accordance with ISO 7724/1; gloss with the BYK micro TRI Gloss Meter at different angles in accordance with ISO 2813; visual assessment in accordance with ISO 4628.

RESULTS

Both new stabilizer blends were designed to achieve a more favorable toxicity profile than the benchmark. They avoid materials that would lead to stringent regulatory requirements. They only carry the GHS07 (Harmful) exclamation-mark pictogram on the safety data sheet and container labels. This product classification generally does not require corresponding labeling of the formulated coating product.

Yellow index (YI) results in Figure 1 show strong yellowing of the coating without any stabilizer – an increase of 8.5 YI units. The benchmark stabilization shows a YI increase of 1.5 units during the 3,000 hours of exposure. The two optimized stabilizer blends reduce yellowing by about 0.5 units.

Ci4000 Atlas erano le seguenti: temperatura del pannello nero 63°C, irraggiamento della luce xeno 0,35 W/(m² nm) a 340 nm, 102 minuti in stato di essiccazione seguiti dallo spruzzo dell'acqua per 18 minuti per ciclo.

Inoltre, i pannelli rivestiti sono stati sottoposti all'invecchiamento artificiale come specificato in DIN EN 16472 (Plastica –

Metodo per il fotoinvecchiamento artificiale accelerato utilizzando le lampade a vapore di mercurio a pressione media). Le condizioni del test su Bandol Wheel® H400 erano le seguenti: temperatura del pannello nero 60°C, irraggiamento della lampada al mercurio 95 W (m² – nm) 300-400 nm, 200 minuti di irraggiamento in condizioni di essiccazione seguiti da 40 minuti di immersione in acqua per ciclo.

Il colore, la brillantezza e le proprietà estetiche dei rivestimenti esposti sono stati valutati ogni 500 ore e il colore con l'Hunterlab MiniScan EZ (D65/10°) secondo ISO 7724/1; la brillantezza con il micro TRI Gloss Meter BYK a differenti angolazioni

secondo ISO 2813; la valutazione delle proprietà estetiche secondo ISO 4628.

RISULTATI

Entrambe le miscele di stabilizzanti sono state sviluppate per ottenere il profilo tossicologico più favorevole rispetto al campione di riferimento. Non contengono materiali che condurrebbero a requisiti legislativi molto stringenti. Presentano soltanto il pittogramma con punto esclamativo GHS07 (nocivo) sulla scheda tecnica di sicurezza e sulle etichette del contenitore. Questa classificazione del prodotto non richiede generalmente l'etichettatura corrispondente del prodotto di rivestimento formulato.

I risultati dell'indice di giallo (YI) di fig. 1 mostrano un forte ingiallimento del rivestimento senza stabilizzanti, con un incremento di 8,5 unità di YI. La stabilizzazione del campione mostra un incremento di YI di 1,5 unità durante le 3000 ore di esposizione. Le due miscele di stabilizzanti ottimizzate riducono l'ingiallimento di circa 0,5 unità.

Il metodo di invecchiamento accelerato con Bandol Wheel® è più severo sul rivestimento. Gli effetti della degradazione diventano visibili dopo brevi periodi di tempo. In fig. 2 sono presentati i risultati delle variazioni di colore ΔE rispetto ai valori iniziali. La composizione degli stabilizzanti di riferimento

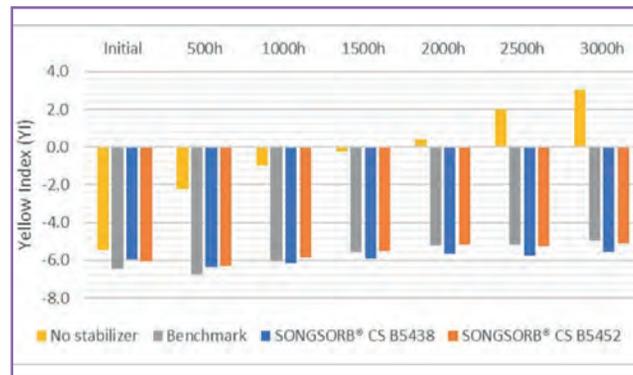


Fig. 1 - Yellow Index (YI) development of optimized stabilizer blends vs. benchmark and non-stabilized coating after artificial-weathering test (ASTM G155, Cycle 1)
Sviluppo dell'Indice di Giallo (YI) delle miscele stabilizzanti ottimizzate rispetto al campione e rivestimento non stabilizzato dopo il test dell'invecchiamento artificiale (ASTM G155, Ciclo 1)

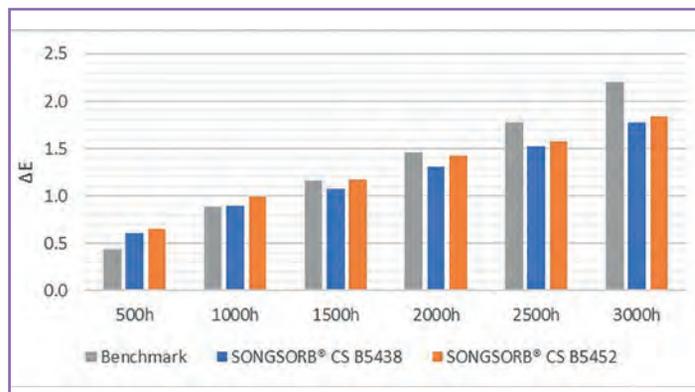


Fig. 2 - ΔE color change of specimens after different accelerated aging periods on Bandol Wheel® H400 as described in DIN EN 16472

Variatione del colore ΔE dei campioni dopo differenti periodi di invecchiamento accelerato su Bandol Wheel® H400 come descritto in DIN EN 16472

The accelerated aging method with the Bandol Wheel® is harsher on the coating. Degradation effects become visible after shorter periods of time. Figure 2 presents ΔE color change results against initial values. The benchmark stabilizer package performs slightly better in the early phase of testing, i.e., at up to 1,000 hours. Over the longer exposure time, the new blends outpace the benchmark by at least 0.4 E units at the 3,000-hour mark.

As the model coating system is a clear coat, gloss is typically measured and rated at the 20° angle. The initial gloss measurement for all three formulated coatings gave gloss unit values of 94 or slightly above. Gloss retention over the testing period in Figure 3 reveals that the new stabilizer blends retain gloss better than the benchmark. After 3,000 hours of aging, gloss is about 4% higher. Over the whole testing time, no surface cracks developed in any of the light-stabilized coatings.

CONCLUSION

The two new light-stabilizer blends Songsorb® CS B5452 and Songsorb® CS B5438 enable coatings manufacturers to expand their formulation toolboxes. The products allow existing benchmark combinations to be replaced with less hazardous additives while maintaining or exceeding color and gloss performance criteria. As polyurethane coatings are so widely used, compositions are manifold and can have significantly different performance requirements. Therefore, it is essential to test the stabilizers and optimize the add-on amounts in the actual coating system.

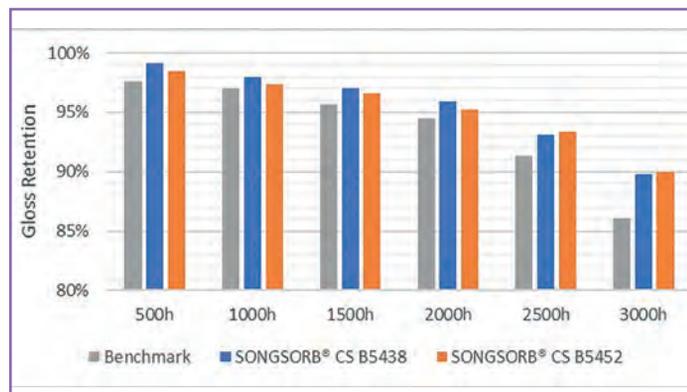


Fig. 3 - 20° gloss retention of specimens after different accelerated aging periods on Bandol Wheel® H400 as described in DIN EN 16472

Ritenzione della brillantezza a 20° dei campioni dopo differenti periodi di invecchiamento accelerato su Bandol Wheel® H400 come descritto in DIN EN 16472

offre una prestazione leggermente migliore nelle prime fasi del test, vale a dire fino a 1000 ore. Su un periodo di esposizione superiore, le nuove miscele superano il campione di riferimento di almeno 0,4 ΔE con il limite delle 3000 ore. Dal momento che il sistema di rivestimento è una vernice trasparente, la brillantezza viene misurata tipicamente con un angolo di 20°. La misura iniziale della brillantezza di tutti e tre i rivestimenti formulati ha dato 94 unità di brillantezza o leggermente superiori. La ritenzione di brillantezza per tutto il periodo dei test rivela in fig. 3 che le nuove miscele di stabilizzante trattengono la brillantezza meglio del campione di riferimento. Dopo un invecchiamento atmosferico della durata di 3000 ore, la brillantezza risulta superiore di circa il 4%. Per tutto il periodo in cui sono stati eseguiti i test, non si sono formate screpolature superficiali su nessuno dei rivestimenti fotostabilizzati.

CONCLUSIONI

Le due nuove miscele fotostabilizzanti Songsorb® CS B5452 e Songsorb® CS B5438 consentono ai produttori di rivestimenti di ampliare il ventaglio degli strumenti utili a formulare. I prodotti consentono di sostituire tutte le combinazioni campione esistenti con additivi meno pericolosi mantenendo o andando oltre i criteri prestazionali riferiti al colore e alla brillantezza. Dal momento che i rivestimenti poliuretanic sono ampiamente utilizzati, le composizioni sono numerose e possono presentare requisiti prestazionali molto diversi fra loro. Quindi, è essenziale analizzare gli stabilizzanti e ottimizzare le quantità in aggiunta al sistema di rivestimento in questione.