

# Bio-based resins for coatings

## Resine naturali per rivestimenti

Ron Lewarchik



R. Lewarchik



In recent years, there has been a growing interest in the use of bio-based resin building blocks in the synthesis of polymers for use in coatings. Bio-based products are derived from plants and other renewable agricultural, marine, and forestry materials and provide an alternative to conventional petroleum-derived products.

Driving forces include a growing public and private awareness and interest in the use of renewable raw materials that can meet sustainability expectations and certifications such as Green Seal and Green Guard as well as the USDA BioPreferred Program for product labeling. Green Seal and Green Guard are environmentally driven, whereas the USDA BioPreferred Program functions to encourage the use of renewable agricultural raw materials in products. ASTM d6866 was developed to standardize, certify and classify the bio-based content of materials.

Minimum renewable carbon content categories (MRCC) have been established for purchasing by Federal agencies and their contractors. Bio-based resins for coatings are normally referred to as alkyds (EU). Alkyds are comprised of fatty acid modified polyester resins. These resins are sometimes modified to include a urethane (EU) linkage and thus called uralkyds or oil modified urethanes. The fatty acid portion is derived from naturally occurring or renewable oils derived from sunflower (EU), safflower, soybean (EU), castor (EU), tall (EU) and others. Polyesters (EU) are derived from the reaction product of a polyol (EU) and a di or multifunctional acid or carboxylic acid and anhydride (EU) to form multiple ester linkages in a polymer chain. Solvent borne alkyds (EU) have been used in coatings for several decades. However, due to stricter air pollution regulations, lower VOC alternatives such as waterborne alkyds (EU) or polyurethane dispersions (PUD) (EU) have gained greater acceptance. PUDs can offer improved performance over waterborne alkyds by virtue of the urethane linkage. PUDs are mostly linear or lightly branched relatively high molecular weight polyurethane dispersions dispersed in water.

One of the advantages is a lower film forming temperature at a higher Tg as urethanes hydrogen bond strongly to water,



*In questi ultimi anni, è cresciuto l'interesse per l'uso delle resine di origine naturale come blocchi da costruzione per la sintesi dei polimeri per rivestimenti. I prodotti biologici sono ricavati da piante o altre risorse rinnovabili, agricole, forestali e marine ed esse rappresentano un'alternativa ai prodotti convenzionali derivati dal petrolio. I punti di forza sono la crescente consapevolezza nelle sfere pubblica e privata dell'utilizzo di materie prime rinnovabili che possano soddisfare i requisiti di sostenibilità e di certificazione, quali Green Seal e Green Guard, ma anche l'USDA BioPreferred Program per l'etichettatura del prodotto. Green Seal e Green Guard sono certificazioni ambientali, mentre l'USDA BioPreferred Program ha lo scopo di stimolare l'impiego di materie prime agricole rinnovabili nei prodotti.*

*ASTM d6866 è stata messa a punto per standardizzare, certificare e classificare il contenuto di origine naturale dei materiali. Gli enti federali e loro contraenti hanno fissato i*

Tab. 1 BioPreferred Coatings Categories<sup>[1]</sup>

Coating and paint category <i>Categoria di pitture e rivestimenti</i>	% MRCC
1) Interior latex & waterborne <i>1) Lattici e pitture a base acquose per interni</i>	20
2) Oil-bases and solvent borne alkyd <i>2) Alchidiche a base oleosa e a solvente</i>	67
3) Wood and concrete stains <i>3) Mordenzanti per legno e calcestruzzo</i>	39
4) Products that do not fall into the first three categories <i>4) Prodotti che non rientrano nelle tre categorie</i>	25

Tab. 1 *Categorie di rivestimenti BioPreferred*<sup>[1]</sup>



swell the latex particles and thus provide a plasticizing effect. PUD resins can thus provide lower VOC (little or no co-solvent necessary for coalescence), lower film formation temperatures and improved mechanical, chemical resistance and environmental resistance than waterborne alkyds or conventional acrylic latexes. Newer bio-based resin technologies also feature low odor, low or no VOC, free of alkoxy phenoethoxylates (APE) with performance comparable to their solvent borne counterparts.

The challenge is to formulate bio-based resins and paints that provide performance attributes equal or better than that derived from coatings formulated with higher levels of petroleum based materials. Bio-based resins containing a high level of MRCC polymer building blocks currently on the market include PUDs based on polyols derived from castor oil.

Renewable waterborne alkyd latexes are reported to have the flow leveling characteristics of their solvent borne counterpart. Soy oil and castor oil based polyols are also available. Caprolactone lactide copolymers also



*livelli minimi di contenuto di carbonio rinnovabile (MRCC) per la commercializzazione.*

*Con il nome di resina di origine naturale per rivestimenti si definisce normalmente l'alchidica (UE). Le alchidiche comprendono le resine poliestere modificate con acido grasso. Queste vengono spesso modificate per includere un legame uretanico, da cui la definizione di uralchidi o uretaniche olio-modificate. La porzione di acido grasso è ricavata dagli oli naturalmente presenti o rinnovabili del girasole (UE), cartamo, seme di soia (UE), ricino (UE), tall (UE) ed altri. Le poliestere (UE) sono ricavate dai prodotti di reazione del poliolo e dall'acido polifunzionale o acido carbossilico e anidride (UE) per formare legami estere multipli in una catena polimerica. Le alchidiche a base solvente (UE) vengono impiegate nei rivestimenti da diversi decenni (UE). Tuttavia, per via delle normative sempre più stringenti in materia di inquinamento, ricevono sempre più consenso prodotti a basso contenuto VOC come le dispersioni alchidiche (UE) o poliuretaniche a base acquosa (PUD) (UE). Le PUDs forniscono prestazioni superiori rispet-*

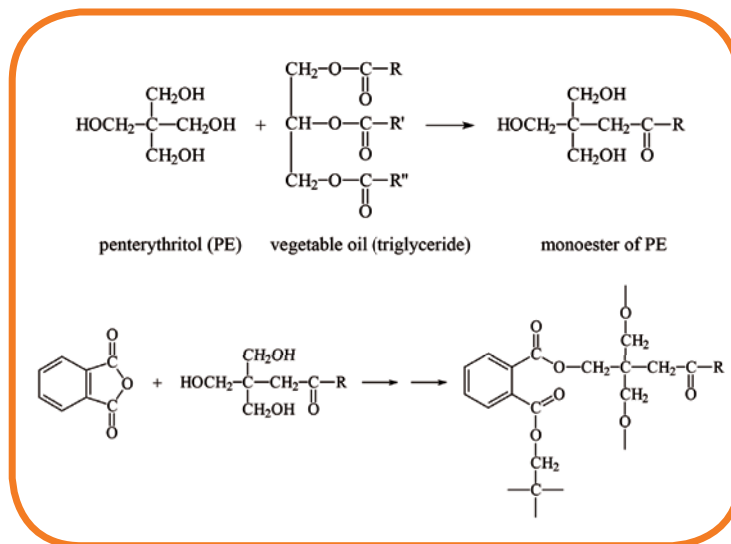


being optimized for use as polyols in coatings. The use of bio-based raw materials in resins and coatings is a growing area of interest as many companies are adding such materials to their product portfolio. Properly formulated bio-based coatings can provide equivalent performance to their non bio-based counterparts providing low or no VOC, low odor, APE free and with MRCC content to be qualified as BioPreferred coatings. Manufacturers of bio-based raw materials and resins include Alberdingk Boley, Cargill, Purac, Perstorp and BYK USA (EU).

REFERENCES

[1] www.biopreferred.gov

Simplified reaction sequence to form an Alkyd Resin from penterthritol, a vegetable oil and phthalic anhydride [2]



Sequenza semplificata della reazione per la formazione di una Resina Alchidica dal pentaeritritolo, un olio vegetale e dall'anidride ftalica [2]



to alle alchidiche a base acquosa per via del legame uretanico. Le PUDs sono per lo più dispersioni lineari o leggermente ramificate e peso molecolare relativamente alto, disperse in acqua. Uno dei vantaggi offerti è la temperatura filmogena inferiore con Tg più elevato perché l'idrogeno delle uretaniche si lega fortemente all'acqua e rigonfia le particelle di lattice provocando un effetto plastificante. Le resine PUD garantiscono quindi emissioni inferiori di VOC (per la coalescenza è poco o non necessario il cosolvente), temperature filmo-gene

inferiori e migliore resistenza meccanica, chimica e ambientale rispetto alle alchidiche a base acquosa o ai lattici acrilici convenzionali. Le nuove tecnologie delle resine di origine naturale si distinguono per la riduzione dell'odore, delle emissioni ridotte o nulle di VOC, per l'assenza di alcossi-fenoletossilate (APE) offrendo prestazioni simili a quelle delle controparti a base solvente. La grande sfida consiste nella formulazione di resine e pitture di origine naturale che offrano proprietà uguali o migliori di quelle dei rivestimenti formulati con quantità superiori di materiali di origine oleosa. Le resine di origine naturale contenenti una elevata quantità di polimeri come blocchi da costruzione MRCC, attualmente sul mercato, comprendono le PUDs a base di polioli derivati dall'olio di ricino. I lattici alchidici a base acquosa rinnovabili possiedono notoriamente le proprietà livellanti nello scorrimento delle loro controparti a base solvente. Sono disponibili anche i polioli a base di olio di soia e di olio di ricino. I copolimeri lattide caprolactone sono stati inoltre ottimizzati per l'utilizzo come polioli nei rivestimenti. L'impiego delle materie prime di origine naturale nelle resine e rivestimenti attira sempre più interesse e un numero crescente di aziende aggiunge questi materiali nel proprio portafoglio prodotti. I rivestimenti di origine naturale correttamente formulati possono offrire una prestazione equivalente

Tab. 2 Examples of Bio-based Building Blocks for Resin Synthesis [3] [4] [5]

Natural Oil	Source	Acid
Olio naturale	Derivazione	Acido
Castor Ricino	Castor oil seeds Semi di olio di ricino	Biosuccinic Biosuccinico
Coconut Noce di cocco	Coconut kernal Gheriglio della noce di cocco	Biooctadecanoic Bi-ottadecanoico
Linseed Lino	Linseed seeds Semi di cartamo	Bio 2,5-furandicarboxylic 2,5 furandicorbolic bio
Safflower Cartamo	Safflower seeds Semi di cartamo	Bioazelaic Biozelaici
Sunflower Girasole	Sunflower seeds Semi di girasole	Bio 3-hydroxypropionic Bio 3-idrossipropionico
Tung	Tung tree Albero di Tung	Bioacrylic Bioacrilico
Tall Tallolo	Wood pulp Polpa di legno	

Tab. 2 Esempi di blocchi da costruzione di origine naturale per la sintesi delle resine [3] [4] [5]



[2] [nzic.org.nz/ChemProcesses/polymers/10A.pdf](http://nzic.org.nz/ChemProcesses/polymers/10A.pdf).

[3] <http://www.pcimag.com/articles/98699-biobased-resin-technology-helping-define-high-performance>

[4] <http://www.icis.com/resources/news/2015/03/06/9866307/bio-based-chemicals>

[5] <https://www.wageningenur.nl/en/show/Biobased-resins.htm>



alle loro controparti non naturali, fornendo basse emissioni VOC, basso odore, no APE e contenuto MRCC per essere infine qualificati come rivestimenti BioPreferred.

I produttori di materie prime e resine di origine naturale includono Alberdingk Boley, Cargill, Purac, Perstorp e Byk USA (UE).



#### about the author

**Ronald J. Lewarchik**, President and CEO of Chemical Dynamics, LLC, brings 40 years of paint and coatings industry expertise to his role as a contributing author with the Prospector Knowledge Center. As a contributing writer, Ron pens articles on topics relevant to formulators in the coatings industry. He also serves as a consultant for the Prospector materials search engine, advising on issues related to optimization and organization materials within the database.

##### About Prospector® from UL

Prospector is a specialized material and ingredient search engine for product developers offered by UL, the world leader in product safety. The Prospector Knowledge Center publishes articles on materials, processes, technical challenges and more from top industry experts. For more information visit the website.

**Ronald J. Lewarchik**, Presidente e CEO di Chemical Dynamics, LLC vanta 40 anni di carriera nell'industria produttrice di rivestimenti e pitture nel suo ruolo di esperto che collabora con il Prospector Knowledge Center. In qualità di collaboratore editoriale, Ron scrive articoli su tematiche importanti per i formulatori operanti nell'ambito dell'industria dei rivestimenti. Riveste inoltre il ruolo di consulente per i motori di ricerca dei materiali Prospector offrendo il proprio contributo come esperto dell'ottimizzazione e organizzazione dei materiali nel database.

##### Prospector® UL

Prospector è un motore di ricerca specializzato per materiali e componenti, offerto da UL a coloro che si occupano di sviluppo del prodotto. UL è specializzata e nota in tutto il mondo per la sicurezza dei prodotti. Prospector Knowledge Center pubblica articoli su materiali, processi, nuove sfide tecniche e su tutte le novità dei maggiori esperti mondiali. Per informazioni visitare il sito.