



## *A step ahead without footprint*



## Un passo avanti che non lascia impronta

Guglielmo Catel, NOVARESINE



### ABSTRACT

In this article, novel fully biobased polyester resins are presented for use as binders in the field of coil coating technology. These new materials are based on the copolymerization of isosorbide (ISo) with different industrially available aliphatic biobased building blocks. In order to assess the effect of chemical composition on the chemical-physical properties of such biobased polyester resins, the amount of ISo was systematically varied (18–36 wt %), and the molecular weight and thermal response of the resulting materials were evaluated by means of gel permeation chromatography, differential scanning calorimetry, and thermogravimetric analysis.

It was found that by tuning the ISo content in the resins, their glass transition temperature ( $T_g$ ) could be controlled (-22 to 28 °C) without considerably affecting their molecular weight (in the range of 4000–5000 g/mol).

The resulting cross-linked coatings (both clear and pigmented) were found to exhibit excellent mechanical properties as well as chemical and photochemical durability, as evidenced by comparative microindentation, hydrolysis, and accelerated weathering tests conducted on the new biobased systems and on commercial oil-based benchmarks.

The results of this study demonstrate a versatile approach to tune the chemical-physical response of fully biobased polyester coatings and provide evidence of the potential of ISo-based polyester binders as sustainable high-performance materials for coil coating applications.

Sustainability: the magic word that seems to embody the key opening any door. The word we automatically conjugate to the green colour. But that involves a wider field indeed, the higher challenge, to match the common area shared by social, economy and environment.



### INTRODUZIONE

*In questo articolo vengono presentate le nuove resine poliestere completamente a base bio utilizzate come leganti nel campo della tecnologia coil coating. Questi nuovi materiali si basano sulla copolimerizzazione dell'Isosorbide (ISo) con diversi blocchi di costruzione chimici alifatici di origine naturale, disponibili in ambito industriale. Al fine di valutare gli effetti esercitati dalla composizione chimica del prodotto sulle proprietà chimico-fisiche di queste resine poliestere di origine naturale, la quantità di ISo è stata costantemente variata (18-36% in peso), e il peso molecolare e la risposta termica dei materiali risultanti sono stati valutati mediante cromatografia a permeazione di gel, calorimetria differenziale a scansione e analisi termogravimetrica. Si è constatato che adattando il contenuto di iso nelle resine, la loro temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) poteva essere controllata (da -22 a 28 °C) senza influenzare considerevolmente il loro peso molecolare (range di 4000-5000 g/mol). I rivestimenti reticolati risultanti (sia trasparenti che pigmentati) hanno mostrato eccellenti proprietà meccaniche e resistenza chimica e fotochimica, come evidenziato dalla microindentazione comparativa, idrolisi e dai test accelerati di invecchiamento, eseguiti sui nuovi sistemi a base bio e su campioni di riferimento in commercio a base oleosa. I risultati di questo studio propongono un approccio versatile utile a comprendere la risposta chimico-fisica dei rivestimenti poliestere totalmente a base di fonti rinnovabili, e fornisce prova del potenziale dei leganti poliesteri a base di ISo come materiali sostenibili per applicazioni coil coating.*

*Sostenibilità: la parola magica che sembra essere la chiave per aprire qualsiasi porta. Quella parola che nell'immaginario collettivo coniughiamo automaticamente al colore verde, che in realtà implica un ambito molto più vasto, la sfida più alta, quella di trovare un'area d'incontro*

## BIO BASED RESINS

## RESINE A BASE BIO



Novaresine's approach is dynamic and pioneering for a while, looking at tomorrow and towards the future horizon.

So the company invested and keep investing in the sustainability of the processes and its own products. In NovaLab, the new centre dedicated to research and development, the company started several projects oriented to obtain products synthesized by using raw materials coming from renewable sources. Sometimes people, talking about bio-based product lines make a mess: the aim is to manufacture products neutral on the carbon footprint, precious help to reduce our dependence upon fossil fuels as raw material source. Avoiding any overlapping with the nutritional supply chain is still to be considered an essential constraint during this investigation.

Novaresine set up this research activity oriented to three different application sectors: unsaturated polyesters as polymer concrete and agglomerate binders, alkids to formulate wood coatings, saturated polyesters mainly intended to metal paints, specially coil-coating.

The company successfully managed to design partially bio-based resin, gaining appreciation and reputation by our customers.

These encouraging results pushed the R&D team to continue the study and to raise the bar, aiming to the synthesis of 100% bio-based products, networking with customers and suppliers, sharing continuously information and experimentals.

This is the picture that brought us to give rise to a partnership with Politecnico di Milano, that allowed us to obtain a groundbreaking product, a saturated polyester totally



tra le istanze sociali, le necessità economiche e la salvaguardia dell'ambiente. Novaresine si propone da tempo con approccio dinamico e innovativo nel guardare all'immediato domani e al futuro orizzonte.

L'azienda ha investito e investe in sostenibilità dei processi e dei propri prodotti. In NovaLab, il nuovo centro di ricerca e sviluppo, l'azienda ha avviato diversi progetti di ricerca mirati alla messa a punto di prodotti sintetizzati a partire da materie prime da fonti rinnovabili.

Spesso, quando si parla di linee di prodotto bio, o meglio bio-based, si fa un pò di confusione: l'intento è quello di ottenere prodotti che siano neutrali sull'impronta di carbonio e che ci aiutino contemporaneamente a ridurre la nostra dipendenza dal combustibile fossile come fonte e origine delle materie prime.

Vincolo imprescindibile in questa area di investigazione resta quello di evitare l'interferenza con la filiera della nutrizione.

L'attività di ricerca avviata in questa direzione ha incluso finora tre ambiti distinti di applicazioni: i poliesteri insaturi da impiegare come leganti per agglomerato, le resine alchidiche finalizzate alla formulazione di rivestimenti per legno e i poliesteri saturi per la realizzazione di prodotti vernicianti per metallo, nello specifico per coil-coating.

Con successo l'azienda è riuscita a formulare resine a contenuto rinnovabile parziale, apprezzate e ben valutate dalla clientela.

Questi risultati hanno incoraggiato e hanno spinto il team R&D a proseguire nel lavoro di ricerca, ad alzare l'asticella mirando alla realizzazione di prodotti 100% bio-based, stringendo una fitta rete di relazioni con i clienti e i fornitori,

**Tab. 1 - Technological characterization of pigmented coil coatings**

	T-Bend Test [n T] <i>Prova di piega [n T]</i>	Erichsen cupping test [mm] <i>Erichsen cupping: imbutitura</i>	Adhesive T-Bend test [n T]	Cross-Cut Adhesion [-] <i>Adesione su quadrettatura [-]</i>	Acetone double-rubs [n° double rubs] <i>Doppi colpi [n° di doppi sfregamenti]</i>	Gloss 60° [%] <i>Brillantezza a 60° [%]</i>	White Index [%] <i>Indice di bianco [%]</i>
Natures 40 0	1	9	1.5	4	>20	55.0	9
Novasynt S1402-65	1	8	1	5	43	51.7	8

**Tab. 1 - Caratterizzazione tecnologica del rivestimento pigmentato**



composed by bio-based raw materials, showing good mechanical performances and high durability, in line with the standard crude oil-based products.

Novaresine now makes available to the market a new line of products manufactured by using in their syntheses raw materials coming from renewable sources, with the bio-based content in the polymeric backbone included into the range 40 -100%, polyesters suitable for coil-coating application. The brand name is Natures.

Natures 4100, the polyester subject of study and publication, is the flagship of the whole bio-based product scope.

It stands for a polymer fully obtained in synthesis by reaction of bio-based monomers, designed for the formulation of polyester paints used as top-coat in coil coating applications.

Characterization tests, carried out on a film laid down on steel panel, obtained by curing the paint with melamine, exhibit results matching with the fossil-based synthetic reference, as reported in Table 1.

The indentation cycles applied on the film and the differential thermal analysis provided interesting results, pretty close to those of the fossil-based reference product. Moreover the polymer synthesis was carried out in order to obtain the rheological behaviour and the typical parameters of the common fossil-based resins (Tab. 2).

The critical issue in the validation process of this kind polyester is the results interpretation of the durability tests: white and gloss retention after the exposure of the materials to UV radiation and moisture for at least 2000h. Tests are commonly run at the same time with and without the addition of light stabilizers, usually less than 1% of HALS. This kind of additives are largely included in the paint formulations so as to ensure both the aesthetical property and durability to the end-user.



con conseguente intenso scambio di informazioni. In questo quadro è nata la collaborazione con il Politecnico di Milano che ha portato come primo evidente risultato alla messa a punto di un prodotto estremamente innovativo, di un poliestere saturo totalmente composto da materie prime di origine da fonti rinnovabili, con proprietà meccaniche e di durabilità apprezzabili e comparabili a quelle dei prodotti di origine fossile.

Novaresine ora rende disponibile al mercato la nuova linea di prodotti ottenuti utilizzando in sintesi materie prime da fonti rinnovabili, il cui contenuto nella catena polimerica può variare dal 40 al 100%, poliesteri destinati al settore del coil-coating. Questi prodotti prendono il nome Natures. Dell'intera gamma il Natures 4100 è il poliestere oggetto di studio e pubblicazione e rappresenta il fiore all'occhiello di questa nuova gamma di prodotti.

Si tratta di un polimero interamente ottenuto in sintesi dalla reazione di monomeri di origine da fonti rinnovabili, studiato per essere utilizzato nella formulazione di vernici poliestere per finiture nei processi di coil-coating.

Le prove di caratterizzazione del film applicato su substrato d'acciaio, ottenuto con il verniciante formulato per indurimento a forno con melamina, hanno fornito risultati in linea con quelli dei riferimenti sintetici di origine fossile, come riportato in Tabella 1.

Si può osservare anche come ci sia un sostanziale miglioramento della reattività, mantenendo inalterate le proprietà elastiche e di adesione della pellicola applicata. Così anche i dati dei cicli d'indentazione eseguiti sulla pellicola ottenuta e l'analisi termica differenziale hanno fornito risultati confortanti, molto vicini a quelli del prodotto di origine fossile assunto come riferimento.

Inoltre la sintesi del polimero è stata condotta per ottenere un comportamento reologico e gli stessi parametri tipici

Tab. 2 - Comparison of the main features of the selected bio-based polyester with standard reference

	Bio-content % wt. <i>Contenuto bio in peso percentuale</i>	AV mgKOH/g	T <sub>g</sub> °C	Mn g/mol	PDI	Solid content % <i>Contenuto non volatile %</i>	Viscosity Pa·s <i>Viscosità Pa·s</i>
Natures 40	0	4	0 ± 2	5500 ± 300	3.5 - 5.0	65.0	5-10
Novasynt S1402-65	0	0	4 ± 2	40 ± 0	3.5 - 4.5	65.0	2

Tab. 2 - Tabella comparativa della proprietà





As highlighted by the Graph 1 there's a rapid decay in the versions without light stabilizer, more remarkable for the bio-based resin. Nevertheless the same bio-based resin with light stabilizer HALS shows the best trend.

The user is worried about this enlargement of the gap: the combined action of radiation and moisture could trigger some degradation of the crosslinked polymer, affecting seriously the protective and aesthetic functions. But the deep analysis of this properties decay by means of infrared spectroscopy permits us to overcome the contradiction: it's impossible to claim the lower effect of photochemical degradation on the fossil-based resin.

Then it's quite difficult to assign the reason of the faster aesthetical properties decay without light stabilizers: analytically undetectable contamination, coming from the biomass treatment processes, is likely the responsible of this behaviour.

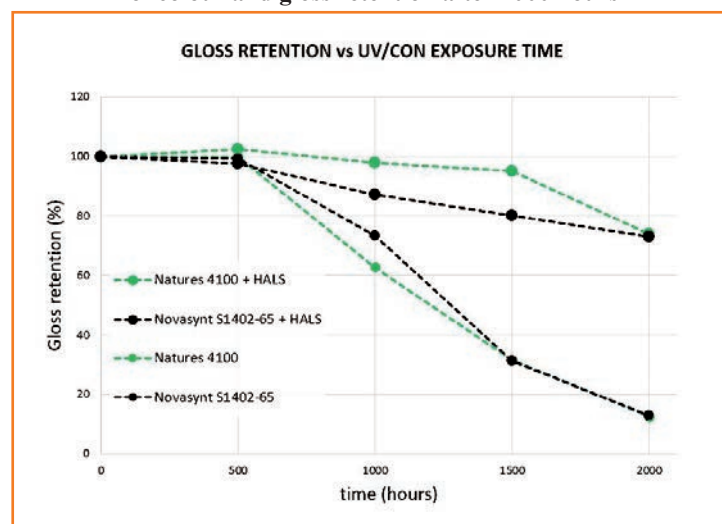
A paint formulated by using Natures 4100 satisfy thoroughly the nowadays performances and durability requirements and permits to lay down a film widely neutral to the carbon footprint.

Product like this and path of investigation so shaped allow the company to know and deepen a new field: follow the track of the renewable source use to improve sustainability of the chemical industry products.

The purpose demands economical resources, technical skills and time dedication in order to gain the experience necessary to produce today the tomorrow's products.

A step ahead was made, this time without marking footprint.

**Graph. 1 - Results of the durability tests measuring the variation of colour and gloss retention after 2000 hours**



**Grafico 1 - Risultati delle prove di durabilità misurando la variazione di colore e la lucentezza del film dopo 2000 ore**



delle resine di origine fossile di uso comune (Tab. 2). L'aspetto critico nella valutazione di questo tipo di poliestere spesso è l'interpretazione dei risultati delle prove di durabilità, misurando la variazione di colore e la perdita di lucentezza del film dopo aver sottoposto per almeno 2000 ore il materiale a cicli di esposizione all'umidità e alla radiazione ultravioletta.

Le prove vengono eseguite con e senza l'additivazione di quantità inferiori all'1% di fotoprotettori del tipo HALS. Questi vengono comunemente utilizzati nelle vernici permettendo di garantire all'applicatore elevate durabilità degli effetti estetici del prodotto impiegato. Come ben si vede dal Grafico (1) si ha un rapido decadimento della proprietà per le versioni prive di fotoprotettore, in maniera più accentuata per le resine da fonti rinnovabili. Tuttavia la stessa resina da fonti rinnovabili additivata con HALS evidenzia un comportamento migliore dello standard da origine fossile. L'allargamento del divario è sicuramente un dato preoccupante per il formulatore di prodotti vernicianti: l'azione combinata della radiazione e dell'umidità potrebbe infatti generare una degradazione della struttura del reticolo polimerico, inficiandone la funzione protettiva e non solo quella estetica.

Lo studio di questi fenomeni di degradazione tramite l'impiego della spettrofotometria infrarossa permette di superare questa contraddizione. Non è possibile asserire che la degradazione fotochimica, seppur sia da riferire a strutture chimiche diverse, perché diverse sono le materie prime coinvolte, abbia impatto inferiore nel caso del rivestimento di origine interamente fossile. Quindi resta di difficile attribuzione la causa di quel maggior decadimento delle proprietà estetiche in assenza di fotoprotettori: molto probabilmente può essere ascritta a residui quantitativamente indeterminabili per via analitica di contaminazione dai processi di trattamento delle biomasse.

Un prodotto verniciante formulato che impiega come legante Natures 4100 soddisfa gli obiettivi degli attuali standard di durabilità e permette di ottenere un film applicato in larga parte neutrale nel contributo all'impronta di carbonio.

Prodotti come questo e percorsi di studio di questo tipo permettono all'azienda di conoscere e approfondire un nuovo campo: seguire la strada dell'impiego delle materie da fonti rinnovabili per migliorare la sostenibilità dei prodotti dell'industria chimica.

Per questo occorrono risorse economiche, capacità tecniche, volontà di mettere a disposizione tempo e tutto quello che serve ad acquisire un'esperienza sufficiente per produrre oggi i prodotti di domani.

Un passo avanti è stato fatto, questa volta senza lasciare impronta.