Author/Autore
Nataša Čuk, Dr. Miha Steinbücher, Nejc Vidmar,
Dr. Martin Ocepek, Dr. Peter Venturini
HELIOS RESINS

Bio-based replacement of fossil-based polyester polyol

Sostituzione bio del poliolo poliestere di origine fossile

In Helios Resins different activities are going on towards producing more sustainable resins. The company produces intrinsic bio-based alkyds, high-solid resins, water-based resins and BPA-free resins for food packaging. Using recycled and new bio-based raw materials, Helios Resins participates as a partner in various European initiatives.

In this study, a new development of 100% bio-based and solvent-free polyester resin is presented, which can be used as a drop-in replacement for one of the commercially polyester. Novel resin is intended to be used in two-component polyurethane coatings for metal surfaces. This resin exhibits properties such as high gloss and UV light, heat and weathering resistance and can be used as such or in combination with hydroxyl acrylic resins to increase solids content in industrial finishes, protective coatings and plastic coatings.

There are two main approaches when introducing a bio-based raw material: a) conventional substance is substituted with bio-based alternative, for example terephthalic acid can be replaced with 2,5-furandicarboxylic acid, and b) so-called drop-in approach where fossil-fuel derived raw material is substituted with the chemically identical substance which is derived from biomass, for example fossil-based adipic acid can be replaced with adipic acid derived from biomass. In addition, biomass balance approach according to ISCC PLUS (International Sustainability and Carbon Certification) certification can be used. Since 2021 our company is ISCC PLUS certified and the mass balance approach is used for raw materials such as glycols, (meth)acrylates and isocyanates.

In this research, a fully bio-based version of fossil-based polyester polyol was successfully synthesized to be used in combination with acrylic polyol for high solid two-component

Nell'azienda Helios Resins sono in corso diverse attività per la produzione di resine più sostenibili. La società produce alchidiche di origine naturale, resine alto solido, resine a base acquosa e resine esenti da BPA per l'imballaggio alimentare. Utilizzando materie prime bio nuove e riciclate, Helios Resins partecipa in qualità di partner professionale a diverse iniziative in Europa.

In questo articolo è presentato un nuovo sviluppo di una resina poliestere esente da solvente e 100% bio, che può essere utilizzata come sostituzione immediata di una delle poliestere in commercio. La nuova resina è destinata all'utilizzo nei rivestimenti poliuretanici bicomponenti per superfici metalliche. Questa resina presenta proprietà quali alta brillantezza e resistenza ai raggi UV, al calore e agli agenti atmosferici e può essere utilizzata in quanto tale oppure in combinazione con le resine acriliche idrossiliche per aumentare il contenuto solido nelle finiture d'uso industriale, nei rivestimenti protettivi e per plastica.

Esistono due principali modalità di presentazione di una materia prima bio: a) una sostanza convenzionale viene sostituita con una controparte bio, ad esempio l'acido tereftalico può essere sostituito con l'acido furandicarbossilico 2,5, e b) con il cosiddetto metodo drop-in in base al quale la materia prima di origine fossile viene sostituita con la sostanza che ha una composizione chimica identica derivata dalla biomassa, ad esempio l'acido adipico di origine fossile sostituito con l'acido adipico derivato dalla biomassa. Inoltre, è possibile adottare la tecnica del bilancio di biomassa, secondo la certificazione ISCC PLUS (International Sustainability and Carbon Certification). Dal 2021 Helios Resins è certificata ISCC PLUS e la tecnica del bilancio di massa viene utilizzata per materie prime quali i glicoli, i (met)acrilati e gli isocianati.

In questa attività di ricerca, è stata sintetizzata con successo una variante interamente bio del poliolo poliestere fossile, da utilizzare in combinazione con il poliolo acrilico per rivestimenti protettivi poliuretanici bicomponenti alto solido

polyurethane protective coatings for metal surfaces. Domopol 6046 which is HeliosResins' commercial product was used as a reference and compared to newly developed bio-based polyester polyol Domopol 7046 where synthetic raw materials were replaced with bio-based alternatives. The bio-based raw materials used in this work are already being produced on a large scale and were obtained from commercially available sources.
Properties of polyester polyols were determined and measured. They were characterized by the determination of acid number, hydroxyl number and glass transition temperature; and measurement of viscosity, colour and molecular weight. The results are presented in Table 1 together with the standard requirements for Domopol 6046. The appearance of the materials is presented in Figure 1. It is clear from the presented data, the materials are a very close match and fulfill same specifications.

Property *Proprietà*	Method *Metodo*	*Requirements* *Requisiti*	*Domopol 6046*	*Domopol 7046*
Acid number (mg KOH/g) *Numero acido* (mg KOH/g)	*ISO 2114*	*7 – 12*	*8.1*	10.2
Hydroxyl number (mg KOH/g) *Numero idrossile* (mg KOH/g)	*ISO 4629*	240 – 290	267	280
Viscosity 23°C (mPa·s) *Viscosità 23°C* (mPa·s)	ISO 3219	*750 – 1000*	*890*	*960*
Colour (Hazen) *Colore (Hazen)*	ISO 6271	≤ 500	*43*	*36*
T_g (°C)	DSC	-70 – -50	*-64.9*	*-64.7*
Mn (g/mol)	GPC	500 – 1000	*646*	*552*
Mw (g/mol)	GPC	1000 – 2000	*1231*	*1046*

Tab. 1 - Properties of fossil-based (Domopol 6046) and bio-based (Domopol 7046) polyester polyols
Proprietà dei polioli poliesteri di origine fossile (Domopol 6046) e naturale (Domopol 7046)

As the polyester polyols in question are primarily meant as a modifier of acrylic polyols we tested their basic mechanical and optical properties in high-solids two-component polyurethane top coat aimed for the ACE segment. The formulations were based on Domacryl 5845 and either of Domopol 6046 or Domopol 7046, without use of any HALS and/or UV-absorbers. The coatings were produced in RAL 7005 shade with total solids content of 72.6 % (w/w). The difference between the coatings viscosity was well within the error of measurements. Both materials were applied by means of air-spraying to cathodic epoxy e-coat Elecron LB-400 (Kansai Helios) primed zinc phosphated CRS panels and tested with standard methods for ACE coatings. The results of basic testing of both, wet and dry film properties, of both coatings are presented in Table 2.
Comparison show no significant difference between the coatings. One of the most important, if not the most important property of a top-coat, is its weathering resistance. The coatings were exposed to Xenon artificial weathering according to ISO 16474-2, Method A, cycle no. 1. The results

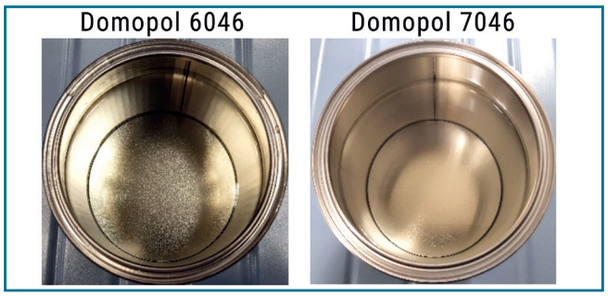

Fig. 1 - Appearance of fossil-based (Domopol 6046) and bio-based (Domopol 7046) polyester polyols
Aspetto dei polioli poliesteri di origine fossile (Domopol 6046) e naturale (Domopol 7046)

per superfici metalliche. Domopol 6046 è il prodotto commerciale dell'azienda utilizzato come campione di riferimento e confrontato con il poliolo poliestere bio recentemente sviluppato e denominato Domopol 7046, in cui le materie prime sintetiche sono state sostituite con le controparti bio. Le materie prime bio utilizzate in questo lavoro di ricerca vengono già prodotte su scala industriale e sono state ricavate da fonti disponibili in commercio.
Sono state poi determinate e misurate le proprietà dei polioli poliesteri, in seguito caratterizzate dall'attribuzione di un numero acido, dal numero idrossile e dalla temperatura di transizione vetrosa, oltre alla misura della viscosità, del colore e del peso molecolare.
I risultati sono rappresentati in Tabella 1 insieme ai requisiti standard di Domopol 6046. Le qualità estetiche dei materiali sono presentate in Figura 1 e risulta evidente dai dati

Property *Proprietà*	Method *Metodo*	*Domacryl 5485 + Domopol 6046*	*Domacryl 5485 + Domopol 7046*
Density *Densità*	ISO 2811-1	1.30 kg/L	1.30 kg/L
Fineness of grind *Finezza del macinato*	ISO 1524	10 µm	10 µm
Drying to stage 2 *Essiccazione fino a fase 2*	ISO 9117-4	5 h 14 min	5 h 10 min
Drying to stage 3 *Essiccazione fino a fase 3*		6 h 8 min	6 h 3 min
Drying to stage 4 *Essiccazione fino a fase 4*		9 h 11 min	9 h 46 min
Pot life	ISO 9515	120 min	120 min
Dry film thickness del primer *Spessore del film secco del primer*	ISO 2178	22.1 ± 0.8 µm	
Dry film thickness system *Spessore film secco del sistema*	ISO 2178	82.5 ± 2.1 µm	82.1 ± 3.0 µm
Adhesion *Adesione*	ISO 2409	Gt 0	Gt 0
Buchholz hardness *Durezza Buchholz*	ISO 2815	1,2 mm	1,3 mm
Pencil hardness *Durezza alla matita*	ISO 15184	F	F
Elasticity *Elasticità*	ISO 1520	8.8 mm	8.7 mm
Elasticity primer only *Solo elasticità del primer*		8.3	
Impact resistance *Resistenza all'urto*	ISO 6272-2	71 kg cm	73 kg cm
Stone chipping *Scheggiatura*	ISO 20567-1	1.5	1.5
Gloss at 60° *Brillantezza a 60°*	ISO 2813	93.2	93.2
Gloss at 20° *Brillantezza a 20°*		87.5	87.9
logHaze	ASTM E430	31.6	30.4
ΔE	ISO 11664-4	0.04	

Tab. 2 - Wet and dry film properties of top coats based on Domacryl 5485 and Domopol 6046 or Domopol 7046
Proprietà del film essiccato e bagnato delle finiture a base di Domacryl 5485 e Domopol 6046 o Domopol 7046

are presented in Table 3.
The data clearly shows no practical difference between the tested coatings and shows their remarkable weathering resistance, even with omission of both HALS and

presentati che i materiali si avvicinano molto a soddisfare le stesse specifiche.
Dal momento che i polioli poliesteri trattati sono principalmente destinati all'uso come modificatori dei polioli acrilici sono state analizzate le loro proprietà basilari meccaniche e ottiche nelle finiture poliuretaniche bicomponenti alto solido, destinate al segmento ACE. Le formulazioni erano a base di Domacryl 5845 e di Domopol 6046 o Domopol 7046, senza utilizzare HALS e/o adsorbitori UV. I rivestimenti sono stati prodotti nella tonalità RAL 7005 con contenuto solido totale di 72,6% (w/w).
La differenza fra la viscosità dei rivestimenti si è collocata entro il margine di errore della misura. Entrambi i materiali sono stati applicati mediante spruzzatura ad aria su pannelli CRS fosfatati di zinco, con primer e-coat Electron LB-400 epossidico catodico (Kansai Helios) e analizzati con metodi standard per i rivestimenti ACE. I risultati dei test di base di entrambi, delle proprietà del film essiccato e bagnato di entrambi i rivestimenti sono presentati in Tabella 2.
L'analisi comparata non mostra differenze significative fra i rivestimenti. Una delle proprietà più importanti, per non dire la più importante di una finitura è la resistenza agli agenti atmosferici.
I rivestimenti sono stati esposti al test artificiale dell'invecchiamento atmosferico con lampada ad Arco Xeno, secondo ISO 16474-2, Metodo A, ciclo n. 1. I risultati sono presentati in Tabella 3.
I dati mostrano chiaramente l'assenza di differenze pratiche fra i rivestimenti analizzati e la loro notevole resistenza agli agenti atmosferici, anche senza utilizzare HALS e adsorbitori UV. Sebbene la finitura non sia lo strato che determina la resistenza primaria al processo corrosivo nel sistema, sono stati eseguiti il test della nebbia salina neutro e i test della condensazione dell'acqua. Non sono stati osservati

Property *Proprietà*	*Gloss ret.*		DE	Gloss ret.		DE	Gloss ret.		DE	Gloss ret.		DE
	20 °	60 °		20 °	60 °		20 °	60 °		20 °	60 °	
Exposure time Tempo di esposizione	*504 h*			1008 h			1512 h			2016 h		
Domacryl 5485 + Domopol 6046	93%	96%	0.12	87%	94%	0.15	79%	91%	0.17	73%	86%	0.23
Domacryl 5485 + Domopol 7046	93%	95%	0.05	86%	96%	0.09	79%	90%	0.15	71%	87%	0.22

Tab. 3 - Gloss retention and color change after 504, 1008, 1512 and 2016 h Xenon exposure according to ISO 16474-2, Method A, cycle no. 1 of top coats based on Domacryl 5485 and Domopol 6046 or Domopol 7046

Ritenzione della brillantezza e variazione del colore dopo l'esposizione a lampada xeno di 504, 1008, 1512 e 2016 ore, in base a ISO 16474-2, Metodo A, ciclo n. 1 delle finiture a base di Domacryl 5485 e Domopol 6046 o Domopol 7046

UV-absorbers. Eventhough top-coat is not the primary corrosion resistance determining layer in the system, neutral salt spray test and water condensation tests were performed. No defects were observed after 1008 h of water condensation tests. After 1008 h of neutral salt spray tests, both coatings show 1 mm delamination along the scribe and 0.5 mm corrosion along the scribe with no other defects. The chemical resistance of the materials was tested by a spot method with exposure times denoted in brackets. The following media was used: unleaded gasoline (6 h), diesel fuel (6 h), 50% aqueous solution of an antifreeze (6 h), 2-propanol (1 h), grease (24 h) and 10W30 motor oil (24 h). The results were determined immediately after exposure and show no degradation in all cases.

The company can safely conclude that the newly developed fully bio-based Domopol 7046 is a drop-in replacement for the established petrol based Domopol 6046. Both polyester polyols enable production of very high performance high-solids polyurethane coatings. Domopol 7046 enables a significant decrease of carbon footprint of the coatings.

difetti dopo 1008 ore, durante le quali sono stati condotti i test della condensazione dell'acqua. Dopo i test della nebbia salina della durata di 1008 ore, entrambi i rivestimenti presentano una delaminazione di 1 mm e corrosione di 0,5 mm lungo il segno dell'incisione, e nessun altro difetto.

La resistenza chimica dei materiali è stata verificata con il metodo del punto e con i tempi di esposizione espressi fra parantesi. Sono stati utilizzati i seguenti veicoli: benzina senza piombo (6 ore), diesel (6 ore), 50% di soluzione acquosa di un prodotto antigelo (6 ore), 2-propanolo (1 ora), lubrificante (24 ore) e l'olio per motore 10W30 (24 ore). I risultati sono stati calcolati subito dopo l'esposizione e non è stata osservata degradazione in nessun caso.

La società può quindi concludere con sicurezza che il prodotto interamente bio recentemete sviluppato Domopol 7046 è un sostituto immediato di Domopol 6046 di origine oleosa. Entrambi i polioli poliesteri consentono di produrre rivestimenti poliuretanici alto solido di alta prestazione. Domopol 7046 consente di ridurre in modo significativo l'impronta di carbonio dei rivestimenti.