



Authors/Autori

Leire
LorenzoBelén
Maestro

TECNALIA

Pablo
OrtizWalter
Pitacco

AEP POLYMERS

Ibrahima
Faye

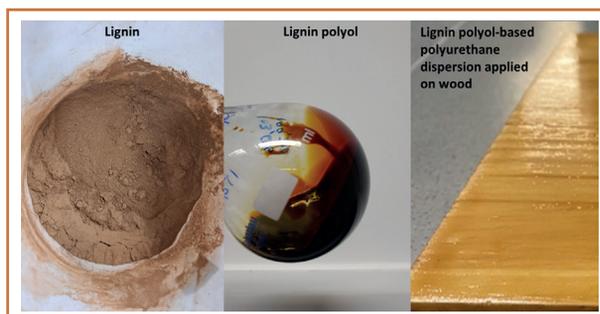
ECOAT

Scaling up lignin polyols for PU coatings

Produzione in scala di polioli a base di lignina per rivestimenti poliuretanic

Lignin, a major component of lignocellulosic biomass, is predominantly sourced from the pulp and paper industry, where it is often regarded as a low-value by-product. However, due to its abundance and unique chemical structure, lignin has garnered attention as a sustainable feedstock for producing polyols. TECNALIA has recently developed

an anionic ring-opening polymerization method to synthesize lignin polyols (LPO), enabling the production of aliphatic polyols with tailored properties (Scheme 1). This process has now been scaled up by AEP Polymers to 5L reactors, yielding up to 1.5 kg of product per batch, with the resulting polyols used for polyurethane dispersion (PUD) coatings by ECOAT. This advancement paves the way for large-scale production of lignin polyols, offering a more sustainable alternative for the coatings industry, particularly in wood coating applications. The research began at the lab scale by defining the target specifications for the polyols, which were set to match those of the current polyol used in the alkyd PUD. The commercial polyols used by ECOAT for manufacturing PUD have an OH value between 60 and 200 mg KOH per g and a molecular mass ranging between 500 and 2000 g/mol. The relatively low molecular weight (Mw) of the target LPO and the high Mw (≈ 1300) of the starting kraft lignin (KL) (Stora Enso Lineo[®]) made this process challenging, considering that polyol synthesis involves grafting polyether chains onto lignin molecules, thus increasing



La lignina, un componente principale della biomassa lignocellulosica, è prevalentemente ottenuta dall'industria della cellulosa e della carta, dove è spesso considerata un sottoprodotto di basso valore. Tuttavia, grazie alla sua abbondanza e alla sua struttura chimica unica, la lignina ha attirato l'attenzione come materia prima sostenibile per la produzione di polioli. TECNALIA ha recentemente svi-

luppato un metodo di polimerizzazione anionica ad apertura di anello per sintetizzare polioli da lignina (LPO), che consente la produzione di polioli alifatici con specifiche proprietà richieste e su misura (Scheme 1). Questo processo è stato ora portato dal laboratorio al processo di produzione industriale da AEP Polymers utilizzando reattori da 5 litri, ottenendo fino a 1,5 kg di prodotto per lotto, con i polioli risultanti utilizzati da ECOAT per rivestimenti in dispersione poliuretanic (PUD). Questo progresso porterà alla produzione su larga scala di polioli a base di lignina, offrendo un'alternativa più sostenibile per l'industria dei rivestimenti, in particolare per le applicazioni nel settore dei rivestimenti per il legno. La ricerca è iniziata dallo sviluppo in laboratorio, definendo le specifiche target per i polioli, che dovevano corrispondere a quelle del poliolo attualmente utilizzato nei PUD alchidici. I polioli commerciali impiegati da ECOAT per la produzione di

PUD presentano un valore OH compreso tra 60 e 200 mg KOH per grammo e una massa molecolare tra 500 e 2000 g/mol. Il peso molecolare relativamente basso (Mw) desiderato per gli LPO di riferimento e l'alto Mw (≈ 1300) della lignina kraft (KL) di partenza (Stora Enso Lineo[®])



Scheme 1 - Lignin polyol (LPO) synthesis by ring opening polymerization reaction
Sintesi di polioli da lignina (LPO) tramite reazione di polimerizzazione ad apertura di anello



their molecular weight by at least 3-fold and up to 30-fold. However, maintaining an appropriate molecular weight range is crucial to ensure the desired film formation and drying characteristics of the PUD. Consequently, a fractionation step was introduced.

Fractionation with pure ethanol resulted in a soluble lignin with lower molecular weight, lower polydispersity (D), and higher OH value. Various polyols were synthesized by varying the reaction conditions (monomer ratio, concentration, amount of catalyst, etc.). The best resulting LPO had 32% lignin content, a Mw of 3075 Da, and an OH value of 103.

For the larger-scale synthesis of the LPOs, larger quantities of fractionated lignin were needed. Fractionated lignin was supplied by the Technical Research Centre of Finland (VTT), which performed it at a pilot scale. Unlike the method used at the lab scale in TECNALIA, the process implemented at VTT used a 65/35 ethanol: water mixture. The resulting lignin had a higher Mw than that fractionated with pure ethanol



Fig. 1 - Reference PUD (left) and LPO-PUD (right)
PUD di riferimento (sinistra)
e LPO-PUD (destra)

hanno reso il processo complesso, considerando che la sintesi dei polioli implica l'innesto di catene polieteriche sulle molecole di lignina, aumentando così il loro peso molecolare di almeno 3 volte e fino a 30 volte. Tuttavia, mantenere un intervallo di peso molecolare appropriato è essenziale per garantire le caratteristiche desiderate di formazione del film e di essiccazione del PUD. Di conseguenza, è stato introdotto un passaggio di frazionamento. Il frazionamento con etanolo puro ha prodotto una lignina solubile con peso molecolare più basso, minore polidispersione (D) e valore OH più elevato. Sono stati sintetizzati diversi polioli variando le condizioni di reazione (rapporto tra monomeri, concentrazione, quantità del catalizzatore, ecc.).

Il miglior LPO ottenuto conteneva il 32% di lignina, aveva un Mw di 3075 Da e un valore OH di 103.

Per la sintesi su scala maggiore di LPO, erano necessarie quantità maggiori di lignina frazionata. La lignina frazionata è stata fornita dal Technical Research Centre of Finland (VTT), che ha effettuato il processo su scala pilota. A differenza del metodo utilizzato su scala in laboratorio da TECNALIA, il processo implementato

AI reads Safety Data Sheets. You read thrillers and sip cocktails.

Meet your SDS parser AI assistant. Book a demo.
support@chemius.net

Notification Center

**Chemius**

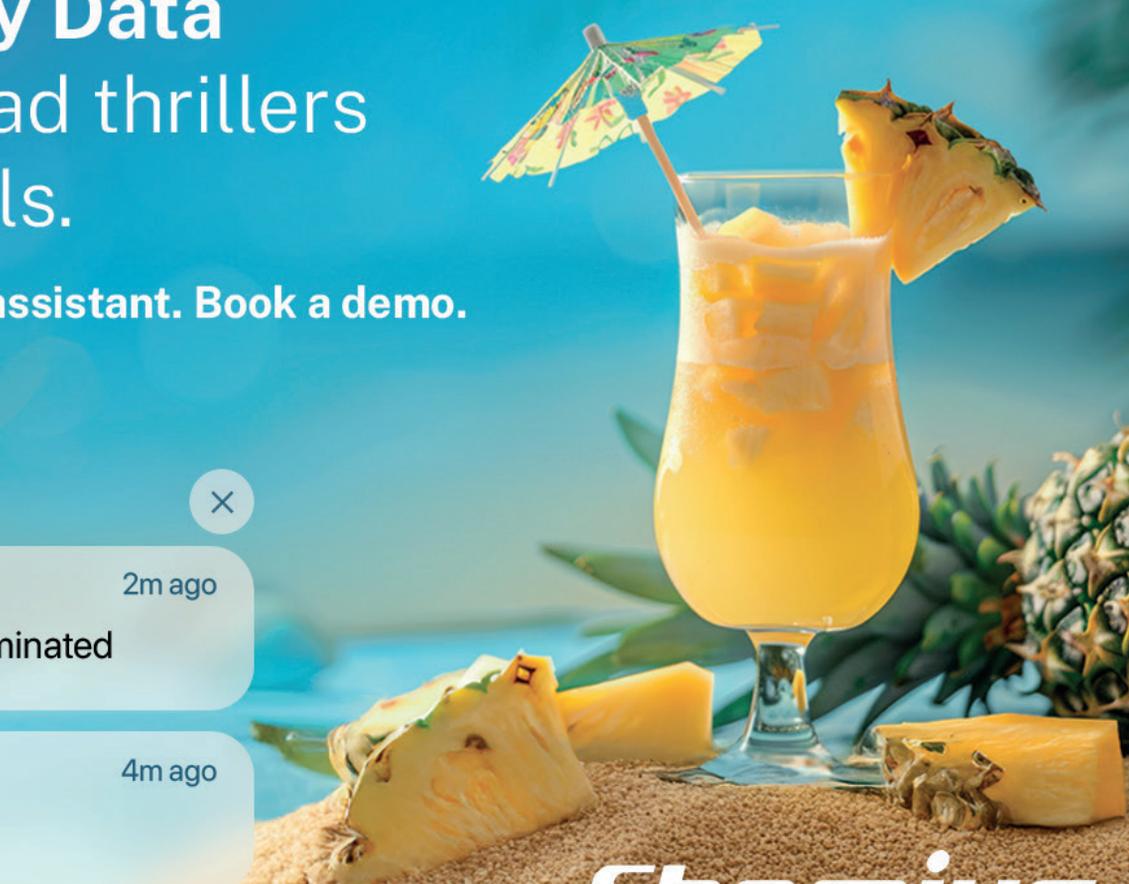
2m ago

✔ 70% manual work eliminated

**Chemius**

4m ago

✔ 122 SDSs parsed



Chemius



but lower than the starting kraft lignin. AEP Polymers undertook the upscaling of the previously optimized LPO synthesis. Due to the use of different lignin, some optimization was required to achieve an LPO with similar properties to that obtained at the lab scale. The synthesis was then improved through complete temperature control and process integration and finally scaled up to 2L and then to 5L reactors, demonstrating reproducibility.

With the obtained LPO, different percentages of substitution of the reference polyol in the PUD were attempted, and a 22.5% substitution was chosen since higher percentages led to gelation. The substitution of the reference polyol by the LPO resulted in a brown PUD, significantly more viscous and with higher gloss (Fig. 1).

The PUD was applied on wood (Fig. 2), and their properties were measured. The addition of LPO did not lead to significant differences in certain key performance parameters. Specifically, the comparison showed similarity in terms of tack-free time, adhesion on metal, flexibility, and impact resistance.

It is noteworthy that both the reference PUD and the PUD with LPO exhibited similar drying characteristics, with both formulations becoming tack-free after 30 minutes in the presence of a drier. Additionally, the results showed that both formulations achieved the same adhesion class (Class 0), indicating excellent adhesion to metal surfaces. Flexibility is a crucial property in coatings, especially in wood applications. In this case, the results suggest that both the reference PUD and the PUD with LPO exhibit a similar level of flexibility, indicating that the addition of LPO did not compromise this aspect.

Surprisingly, the impact resistance of both formulations was reported to be less than 5 cm, suggesting that the addition of LPO did not lead to an improvement in impact resistance. In summary, LIGNICOAT partners have demonstrated that lignin-derived polyols can be produced at a kilogram scale, proving the viability of upscaling and confirming the robustness of the developed protocol. Lignin polyols could partially replace standard polyols used in alkyd-PUD systems. However, there was a significant limitation on the percentage that could be used due to the gelation effect caused by the LPO.

This research was funded by the Bio-Based Industries Joint Undertaking (JU) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme through the LIGNICOAT project (grant agreement No. 101023342). The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and the Bio-based Industries Consortium.

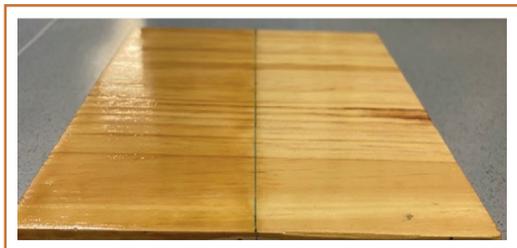


Fig. 2 - Application of PUD on wood. LPO-PUD (left) and PUD reference (right)

Applicazione del PUD su legno. LPO-PUD (sinistra) e PUD di riferimento (destra)

da VTT ha impiegato una miscela etanolo/acqua al 65/35. La lignina risultante presentava un peso molecolare (M_w) più elevato rispetto a quella frazionata con etanolo puro, ma comunque inferiore alla lignina kraft di partenza. AEP Polymers ha condotto il processo di scale-up della sintesi dei LPO precedentemente ottimizzata. A causa dell'impiego di una lignina diversa, è stato necessario un certo grado di ottimizzazione per ottenere un LPO con proprietà simili a quelle ottenute su scala di laboratorio. La sintesi è stata quindi migliorata grazie al controllo completo della temperatura e all'integrazione del

processo, e infine portata su scala da 2 litri e successivamente da 5 litri, dimostrando la riproducibilità del metodo.

Con i conseguenti polioli da lignina che si sono ottenuti, sono state testate diverse percentuali di sostituzione del poliolo di riferimento nel PUD, e si è scelta una sostituzione del 22,5%, poiché percentuali più elevate portavano alla formazione di gel. La sostituzione del poliolo di riferimento con i polioli da lignina, ha dato origine a un PUD di colore marrone, significativamente più viscoso e con una maggiore brillantezza (Fig. 1).

Il PUD è stato applicato su legno (Fig. 2) e ne sono state misurate le proprietà. L'aggiunta del LPO non ha comportato differenze significative in alcuni parametri chiave di prestazione. In particolare, il confronto ha mostrato somiglianze in termini di asciugatura al tatto, adesione su metallo, flessibilità e resistenza agli urti. È importante sottolineare che sia il PUD di riferimento che il PUD con polioli da lignina, hanno mostrato caratteristiche di essiccazione simili, diventando entrambi asciutti al tatto dopo 30 minuti in presenza di un essiccante. Inoltre, i risultati hanno evidenziato che entrambe le formulazioni hanno raggiunto la stessa classe di adesione (Classe 0), indicando un'eccellente adesione alle superfici metalliche. La flessibilità è una proprietà cruciale nei rivestimenti, soprattutto per le applicazioni su legno. In questo caso, i risultati suggeriscono che sia il PUD di riferimento che quello con LPO presentano un livello di flessibilità simile, il che indica che l'aggiunta di LPO non ha compromesso questo aspetto. Sorprendentemente, la resistenza all'urto di entrambe le formulazioni è risultata inferiore a 5 cm, suggerendo che l'aggiunta di LPO non ha portato a un miglioramento di questa proprietà. In sintesi, i partner del progetto LIGNICOAT hanno dimostrato che i polioli derivati dalla lignina possono essere prodotti su scala dei chilogrammi, confermando la fattibilità dello scale-up e la solidità del protocollo sviluppato. I polioli da lignina potrebbero sostituire parzialmente i polioli standard utilizzati nei sistemi PUD alchidici. Tuttavia, è stata riscontrata una limitazione significativa nella percentuale utilizzabile, a causa dell'effetto di gelificazione causato dal LPO.

Questa ricerca è stata finanziata dalla Bio-Based Industries Joint Undertaking (JU) nell'ambito del programma di ricerca e innovazione Horizon 2020 dell'Unione Europea, attraverso il progetto LIGNICOAT (grant agreement n. 101023342). La JU riceve il supporto del programma Horizon 2020 dell'Unione Europea e del Bio-based Industries Consortium.

COMINDER

Operiamo da più di 70 anni nel campo delle materie prime come distributore di minerali e prodotti chimici, tra cui:

- Additivi E Resine
- Specialità
- Cariche Leggere
- Cariche Minerali
- Materie Plastiche Bio
- Cariche Bio



01.
CONSULENZA
TECNICA

02.
ASSORTIMENTO
E PRONTA
DISPONIBILITÀ

03.
QUALITÀ ED
ESPERIENZA

Dal 1947 Cominder è una realtà affermata nel settore delle materie prime, come distributore di minerali e prodotti chimici in collaborazione con le industrie leader a livello mondiale e con un'attenzione particolare all'ambiente.

Grazie alla nostra logistica, garantiamo tempi rapidi per la distribuzione dei materiali su tutto il territorio nazionale e un notevole stoccaggio nei nostri magazzini, assicurando così l'immediata disponibilità dei materiali.



Cominder S.r.l.
Via Polveriera, 54 | 20026 Novate Milanese (MI)

+39 02 3545895
info@cominder.it

www.cominder.it

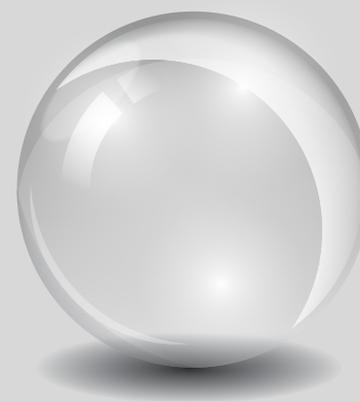
COMMERCIO MINERALI DERIVATI MATERIE PRIME PER L'INDUSTRIA

GLASS BUBBLES

**3M™ Glass Bubbles per
la formulazione di materiali
per l'edilizia.**

3M™ Glass Bubbles sono microsferiche cave di vetro utilizzate come additivo in pitture murali per esterni ed interni, adesivi, stucchi, rasanti, legno composito, finto marmo e rivestimenti anticorrosione. Esse contribuiscono alla produzione di materiali per l'edilizia versatili, leggeri e facili da applicare.

3M™ Glass Bubbles conferiscono ai prodotti una densità ridotta consentendo la riduzione dei ritiri e dei tempi di asciugatura. Ulteriori benefici sono: maggiore facilità di applicazione, maggiore carteggiabilità e miglior isolamento termico che permette un miglioramento del comfort abitativo.



GLASSBUBBLES.IT