

High performance and renewability developed in waterborne polymers for coatings and inks

Polimeri a base acquosa da fonti rinnovabili ad alte prestazioni per rivestimenti e inchiostri

Gabriele Costa, Domenico Vetri, Marco Zuccotti / LAMBERTI

Lamberti Surface Treatment is fostering its path towards sustainability and circular economy by moving the development of waterborne polyurethanes and acrylic polymers - that are used as coating or in adhesive or rheology modifiers and crosslinkers in the surface chemical treatments - in four main directions.

1. PERFORMANCE: INCREASED DURABILITY OF GOODS

Durability is an added value for a coating, especially when is necessary to protect long-lasting surfaces with specific properties like chemical and stain resistance, mechanical properties, abrasion resistance. This is apparently in contrast with biodegradability - degradation of the polymer during a specific period of time.

The knowledge of the performance required over the life-time of the final object permits us to design the waterborne polymers for the right purpose and with more sustainable attributes. Thus designing for the right purpose.

2. WATERBORNE PRODUCTS

To reduce the usage of volatile organic compounds the company continuously focuses on the reduction/elimination of co-solvents and other Volatile Organic Compound (VOC) to optimize the performance of superficial effects.

3. BIOBASED CONTENT

We developed a new "Bio" Product line with high renewable raw materials content in waterborne polyurethane, acrylic emulsions, surfactants, rheology modifiers without decreasing the performance Versus traditional chemicals.

The Biobased content at product level is measured, for

La società Lamberti Surface Treatment è impegnata a perseguire l'obiettivo della sostenibilità e dell'economia circolare orientando lo sviluppo dei poliuretani a base acquosa e dei polimeri acrilici, utilizzati come rivestimenti o negli adesivi o come modificatori reologici e reticolanti nei trattamenti chimici superficiali, in quattro direzioni principali.

1. PRESTAZIONE: MAGGIORE DURABILITÀ DEI PRODOTTI

La durabilità è un valore aggiunto per un rivestimento, in particolare quando è necessario proteggere superfici di lunga durata con proprietà specifiche quali la resistenza chimica e alle macchie, le proprietà meccaniche e la resistenza all'abrasione. Questo sembrerebbe in contrasto con la biodegradabilità - la degradazione del polimero durante un lasso di tempo dato.

La conoscenza della prestazione richiesta nel corso della vita utile del prodotto finito ha consentito di sviluppare i polimeri a base acquosa per le finalità previste e con attributi più sostenibili. Quindi, compiere un'attività di sviluppo per le finalità corrette.

2. PRODOTTI A BASE ACQUOSA

Per ridurre l'utilizzo dei composti organici volatili la società si è concentrata quotidianamente sulla riduzione/eliminazione dei co-solventi e di altri Composti Organici Volatili (VOC) per ottimizzare la prestazione delle proprietà superficiali.

3. CONTENUTO DI ORIGINE NATURALE

E' stata messa a punto una nuova linea di Prodotto "Bio" contenente materie prime rinnovabili nei poliuretani a base

example using the C¹⁴ analysis (biogenic carbon content according to ASTM D6866) in order to express the content of renewable carbon present in the waterborne polymer sold to the markets, or for example according to EN16785:2 as biobased content on anhydrous product.

The biogenic renewable content in film forming waterborne polyurethanes can reach up to 70%.

Today's main limitations are related to the relatively new biobased supply chain and its limited production capacity. The majority of suppliers are still at pilot or initial industrial scale, and consequently with low product availability and very high prices.

The challenge for the coating industries⁽¹⁾ is to use biobased raw materials without affecting the food chain - even if the land usage occupation of biomass vegetable raw materials for industrial usage is really a minimal part (Below 0,05% of land usage)⁽²⁾ and the industrial direction is in progress with new technologies at industrial scale today⁽³⁾.

4. PROCESS OPTIMIZATION

Constant improvement of industrial processes with the aim to reduce the consumption of energy, water and air emissions, improving process efficiency and related sustainable impact. All four directions enter in analysis of Product sustainability, by emissions (Product Carbon Footprint) and by assessment (Life Cycle analysis) on final products and products for end-user customers.

Thanks to our consolidated expertise and our passion for collaboration, the company has designed and supply a complete range of ingredients for the waterborne coating, inks & finishing industries:

- Esacote[®] and Rolflex[®]: a full range of innovative waterborne polyurethane UV curable polyurethane, acrylic-urethane hybrids and acrylic dispersions for soft and hard substrates;
- Decosphaera[®]: Waterborne polyurethane microspheres with no impurities suitable for waterborne, 100% UV and solvent systems used as polymeric matting agents to enhance scratch & burnishing resistance and increase slip control. The range include also pigmented coloured Decosphera[®] for fashion decorative paints;
- Viscolam[®], Esacol[®] and Carbocel[®]: respectively Synthetic and Natural rheology modifiers to control the viscosity of formulations during production, storage and application.
- Adiwax: Natural and synthetic waterborne waxes to control and improve gloss, scratch and slip for multiple surfaces.
- Special additives & auxiliaries (e.g. dispersing & wetting agents, defoamers, plasticizer and cross-linkers).
- Chimipal Bio: Biobased surfactants ethoxylated and

acquosa, emulsioni acriliche, tensioattivi e nei modificatori reologici senza sacrificare la prestazione rispetto ai prodotti chimici tradizionali.

Il contenuto bio corrispettivo del prodotto, viene misurato, ad esempio, compiendo l'analisi C¹⁴ (contenuto di carbonio biogenico in base ad ASTM D6866) per definire il contenuto di carbonio rinnovabile presente nel polimero a base acquosa in commercio, oppure, ad esempio, con la misura come da EN16785:2 come contenuto di origine naturale su prodotto anidro bio. Il contenuto biogenico rinnovabile nei poliuretani a base acquosa filmogeni può raggiungere un alto valore pari al 70%.

I principali limiti odierni si riferiscono alla catena di distribuzione dei prodotti bio che è relativamente nuova e ai volumi di produzione ridotti. La maggioranza dei fornitori operano ancora su scala pilota o industriale, ma solo in fase iniziale e, di conseguenza, con una disponibilità limitata del prodotto e a costi molto elevati.

La sfida da affrontare per le industrie produttrici di rivestimenti è rappresentata dall'utilizzo delle materie prime bio senza impattare la catena alimentare – anche se l'occupazione del suolo utilizzato per le materie prime vegetali della biomassa per utilizzo industriale rappresenta una minima parte (al di sotto dello 0,05% del terreno utilizzato)⁽²⁾ e il percorso in ambito industriale è attualmente in fase di avanzamento con le nuove tecnologie di scala industriale⁽³⁾.

4. OTTIMIZZAZIONE DI PROCESSO

Si tratta del miglioramento costante dei processi industriali finalizzati a ridurre il consumo di energia, acqua e di emissioni nell'aria, aumentando l'efficienza del processo e il conseguente impatto sostenibile.

Tutte e quattro le direzioni seguite entrano nell'analisi della sostenibilità del Prodotto, per mezzo delle emissioni (Impronta di carbonio del Prodotto) e mediante valutazione (analisi del Ciclo di Vita) dei prodotti finali e di quelli destinati alla clientela.

Grazie all'esperienza consolidata e alla passione per il lavoro di squadra, la società ha sviluppato e fornito una serie completa di componenti per le industrie produttrici di rivestimenti a base acquosa, inchiostri e finiture:

- Esacote[®] e Rolflex[®]: una serie completa e innovativa di poliuretani a base acquosa reticolabili a UV, di ibridi uretano-acrilici e di dispersioni acriliche per substrati duri e morbidi;
- Decosphaera[®]: le microsfere poliuretatiche a base acquosa prive di impurità, adatte ai sistemi base acquosa, 100% UV e a base solvente, utilizzati come agenti opacizzanti polimerici

propoxylated free, developed to meet the fast biodegradability in water for detergency and industrial applications.

Today's product range for waterborne polyurethane dispersion is made by several film former polymer with diversified mechanical performance and renewable content. Please find in figure 1 below an explicative representation of mechanical performance and biobased content for the waterborne polyurethane film forming line Esacote® Bio. By the fact that matting and low gloss surfaces without defects are important for the surface protection the company developed a new waterborne film forming low gloss polyurethane biobased line: Esacote® BIO 9001: self inherent matt polyurethane for waterborne coating to impart soft, warm and low gloss effect, Decosphaera® Bio 8-20 polyurethane matting additives, developed to improve the nail/scratch resistance, transparency and deep low gloss at multiple angles.

A SUCCESSFUL KEY STUDY: WATERBORNE INTERIOR COATING MADE BY BIOBASED WATERBORNE RAW MATERIALS

Following the market requirements of increasing the biobased renewable content in wood and architectural waterborne paints, it was decided to study the behaviour and performance using waterborne Esacote® and Decosphaera® product line for interior wood coating formulation

The team worked formulating selected resins matching the performance in glossy, no glossy, hardness, chemicals and stain resistance, comparing the performances in 1K and 2K system by adding isocyanate crosslinker.

All Formulations were developed following the guideline of:

- reaching a minimum quantity of biobased content, set to 22% for low gloss system,
 - minimizing the content of co-solvent (lower than 6% as total co-solvent), to reduce the impact of VOC in the final article.
- The selected portfolio was combined together with innovative waterborne acrylic self-crosslinking binder, developed for wood coating application, named Esacote® AC202 which is a solvent free, self-crosslinking acrylic binder with solid content of about 43%.

RESULTS AND DISCUSSION

The final formulations are summarized in table 1.

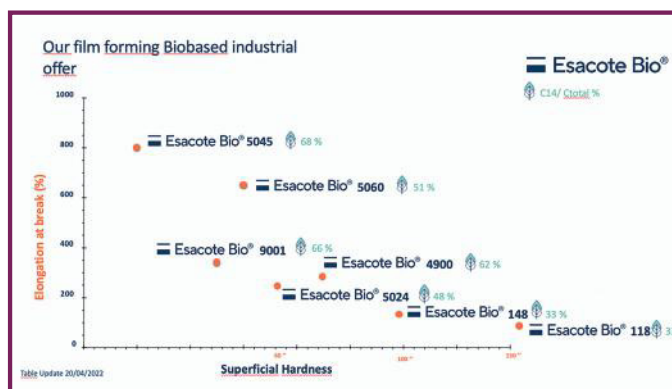


Fig. 1

per incrementare la resistenza al graffio e all'usura e migliorare le proprietà superficiali. La gamma di prodotti include anche Decosphaera® pigmentate e colorate per pitture decorative di alta gamma:

- Viscolam®, Esacol® e Carbocel®: rispettivamente modificatori reologici Sintetici e Naturali per il controllo della viscosità delle formulazioni durante la

produzione, stoccaggio e applicazione.

- Adiwax: cere a base acquosa naturali e sintetiche per il controllo e il miglioramento delle proprietà di brillantezza, scalfittura e slittamento per superfici multiple. Additivi e ausiliari speciali (ad es. agenti disperdenti e bagnanti, antischiuma, plastificanti e reticolanti).

- Chimipal Bio: tensioattivi bio, privi di etossilati e propossilati, sviluppati per soddisfare il requisito della biodegradabilità veloce in acqua per applicazioni industriali e detergenti.

La gamma di prodotti odierna per quanto riguarda le dispersioni poliuretatiche a base acquosa è costituita da diversi polimeri filmogeni con prestazioni meccaniche diversificate e con contenuto rinnovabile. In Fig. 1 è rappresentata chiaramente la prestazione meccanica e il contenuto bio della linea di prodotti filmogeni poliuretatici a base acquosa, Esacote® Bio.

Considerata l'importanza ai fini della protezione delle superfici, dell'opacità e della brillantezza ridotta delle superfici senza presentare difetti, è stata sviluppata una linea di prodotti filmogeni bio, poliuretatici e a brillantezza ridotta: Esacote® BIO 9001: poliuretatica intrinsecamente opaca per rivestimenti a base acquosa che dà un effetto "caldo, morbido e di brillantezza limitata"; gli additivi opacizzanti Polyurethane Decosphaera® Bio 8-20 per poliuretani, sviluppati per migliorare la resistenza alla scalfittura/unghia, la trasparenza e la brillantezza limitata in profondità da diverse angolazioni visuali.

UNO STUDIO CHIAVE DI SUCCESSO: IL RIVESTIMENTO PER AMBIENTI INTERNI, A BASE ACQUOSA, REALIZZATO CON MATERIE PRIME A BASE ACQUOSA E DI ORIGINE NATURALE

Facendo seguito ai requisiti del mercato che hanno come oggetto la possibilità di incrementare il contenuto rinnovabile di origine naturale nelle pitture decorative a base acquosa, è stato deciso di studiare la risposta e la prestazione della linea di prodotti Esacote® e Decosphaera® per le formulazioni di rivestimenti del legno in ambienti interni.

	Formula 1	Formula 2	Formula 3	Formula 4
Esacote® AC202	40,00	32,00	45,00	0,00
Esacote® BIO 4900	15,00	0,00	25,00	23,00
Esacote® BIO 118	15,00	38,00	0,00	57,00
Wetting agents Agenti Bagnanti	0,50	0,50	0,50	0,50
Leveling agents Agenti Livellanti	0,20	0,20	0,20	0,30
Defoamers Antischiuma	1,00	1,00	1,00	0,50
Slip and Mar resistance agents Agenti di slittamento e antiusura	0,50	0,50	0,50	0,00
Decospheara® BIO TR8	10,00	10,00	10,00	0,00
Water Acqua	6,80	6,80	7,80	10,70
Adiwx H05F	3,00	3,00	3,00	0,00
ButylDiGlycol	6,00	6,00	6,00	6,00
Viscolam® PS170 – diluted at 20% in water Viscolam® PS170 – diluita al 20% con acqua	2,00	2,00	1,00	2,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Tab 1.

	König hardness sec. 100 microns wet on glass - @24hr and @7 days Durezza König sec 100 micron bagnato su vetro 24h e 7 gg							
	Formula 1		Formula 2		Formula 3		Formula 4	
	24h	7gg	24h	7gg	24h	7gg	24h	7gg
1K	88	157	120	182	83	140	102	146
2K + 10% Crosslinker 08	49	69	59	88	75	129	92	125

Tab 3.

In Table 2 are summarized the final aspect of the formulation developed.

In order to express the hardness during applicative time, for the combination of the Esacote resins, the pencil hardness was measured every 24hr up to 7 days. Table 3 reports the data.

All mixture were performed following hardness tests to evaluate the excellent conditions developed to resists in indoor application. Comparing 1K to 2K formulations using poly isocyanate hydrodispersible crosslinker, 2K applications show slightly lower values in hardness measured by König hardness, due to the plasticizing effect of the catalyst, but in line to the level of standard market requirements in indoor application.

	Formula 1	Formula 2	Formula 3	Formula 4
Solid content % Contenuto solido %	40%	39%	40%	27%
BIO Based Content EN16785:2 Contenuto BIO EN 16785:2	24%	23%	24%	38%
GLOSS 1K @ 20 – 60 – 85 angles	0,8-6,8-13,3	0,9-7,9-17,6	0,8-6,5-11,2	55,1-79,3-91,2
GLOSS 2K + 10% Crosslinker 08 (poly-isocyanate) @ 20 – 60 – 85 angles GLOSS 2K + 10% di Crosslinker 08 (poliisocianata)	0,8-6,8-14,3	0,8-6,8-13,3	0,8-7,1-14	60,8-82,5-88,2
Pencil Hardness 1K Durezza alla matita 1K	B	B	B	F
Pencil Hardness 2K + 10% of Crosslinker 08 (poly-isocyanate) Durezza alla matita 2K + 10% di Crosslinker 08 (poliisocianato)	HB	HB	HB	HB

Tab 2.

Il team ha lavorato formulando le resine selezionate, uguagliando la prestazione per quanto concerne le proprietà di brillantezza, non brillantezza, durezza, resistenza agli agenti chimici e alla macchia, confrontando le prestazioni in un sistema 1K e 2K, aggiungendo il reticolante isocianato.

Tutte le formulazioni sono state sviluppate seguendo le seguenti linee guida:

- raggiungere una quantità minima di contenuto bio, fissato al 22% per un sistema a brillantezza ridotta,

- ridurre al minimo la quantità di co-solvente (inferiore al 6%

del co-solvente totale), per ridurre l'impatto dei VOC del prodotto finito.

I prodotti selezionati sono stati combinati con un legante innovativo acrilico a base acquosa e autoreticulante, messo a punto per applicazioni di rivestimento del legno, denominato Esacote® AC202, che è un legante acrilico autoreticulante, esente da solvente e con contenuto solido pari a circa il 43%.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le formulazioni finali sono rappresentate schematicamente in tab. 1.

In tab. 2 sono rappresentate le caratteristiche finali della

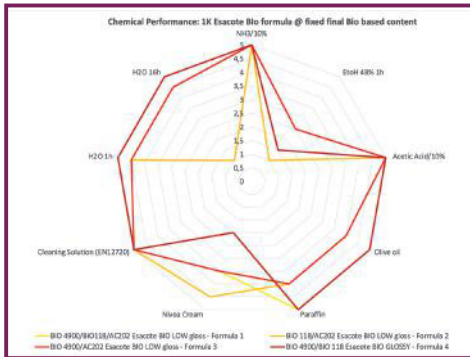


Fig. 2

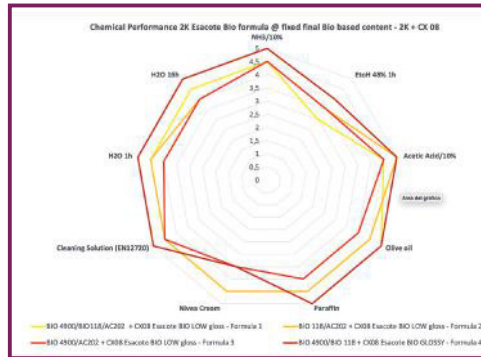


Fig. 3

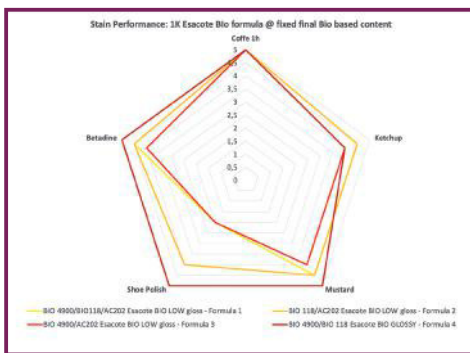


Fig. 4

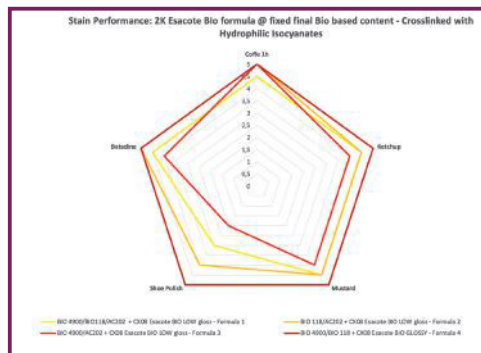


Fig. 5

APPLICATIVE RESULTS

The products were evaluated against stains and chemicals once applied on cherry melamine pannels (for chemicals resistance) and white melamine panels (for stain resistance). The application was made with spray gun under pressure (120 gr/m²); drying at room temperature and conditioning for 15 days at 23°C and 50% of relative humidity. After this time the melamine coated panels were tested according to the UNI EN 12720.

All formulations showed very good performance when applied with poly isocyanate hydrodispersibile crosslinker, Crosslinker 08.

An interesting result came out from the glossy formulation Formula 4 that even not containing the self-crosslinking acrylic resin Esacote® AC202, and having a 38% renewable carbon content, show a superior chemical performance.

The Formula 3 has a good alcohol, stain and water resistance also 1K, not crosslinked. Formula 3 at 24% renewable carbon content show a superior resistance in low gloss coatings for 1K and 2K applications.

Formula 2 show a global good property in chemical e stain resistance in matt finish and 2K coatings.

Formula 4 is a glossy finish formulation that shows always optimum chemical and stain resistance, It is an evidence of the contribution from the polyurethane alkyd self-film forming Esacote® BIO118.

formulazione sviluppata

Per spiegare la proprietà della durezza durante l'applicazione, per la combinazione delle resine Esacote, è stata misurata la durezza alla matita ogni 24 ore per 7 giorni. In tab 3 sono riportati i dati.

Tutte le miscele sono state eseguite in base ai test della durezza per valutare le condizioni migliori di resistenza nelle applicazioni in ambiente interno. Nell'analisi comparata delle formulazioni 1K e 2K utilizzando il reticolante poliisocianato idrodispersibile, le applicazioni 2K presentano valori della durezza leggermente inferiori, misurati con il test della durezza König, dovuti all'effetto plastificante del catalizzatore, comunque, in linea con il livello dei requisiti di mercato standard per le applicazioni in ambienti interni.

RISULTATI DELL'APPLICAZIONE

I prodotti sono stati valutati considerando la resistenza alla macchia e agli agenti chimici, una volta applicati su pannelli in melamminico bianco per le macchie e melamminico cilegio per le resistenze chimiche. L'applicazione è stata eseguita con pistola a spruzzo a pressione (120 gr/m²); essiccazione a temperatura ambiente e condizionamento per 15 giorni a 23°C, e umidità relativa al 50%. Trascorso questo lasso di tempo, i pannelli rivestiti con melammina sono stati valutati in base a UNI EN 12720.

Tutte le formulazioni hanno fornito una prestazione più che soddisfacente quando sono state applicate con il reticolante poli-isocianato idrodispersibile, Crosslinker 08.

Un risultato interessante è emerso dalla formulazione brillante Formula 4 che nonostante non contenesse la resina acrilica autoreticolante Esacote® AC202, e avesse il 38% di contenuto di carbonio rinnovabile, ha offerto una prestazione chimica superiore.

La Formula 3 presenta una resistenza soddisfacente agli alcoli, alla macchia e all'acqua, anche 1K, non reticolata. Con il 24% di contenuto di carbonio rinnovabile presenta una resistenza superiore nei rivestimenti a brillantezza ridotta per applicazioni 1K e 2K.

La Formula 2 presenta proprietà generali soddisfacenti nella resistenza agli agenti chimici e alla macchia nelle

This product is developed with an intrinsically self-crosslinking technology, so that without using any driers or metal derivatives, show a high chemical and stain resistance. His film formation is very good just after 24 hr. The weak resistance to alcohol, typical critical aspect in the alkyd technology, is exceeded by adding Crosslinker 08 crosslinker to the formulation

The radar charts in the figure 2,3,4,5 summarize the properties of the formulations applied one- component 1K and two-component 2K using 10% of our polyisocyanate hydrodispersible type Crosslinker 08.

Stain performance shown in pictures, has been tested both in 1K and 2K system and results show how less influenced are the performance from the crosslinking and more from the polymeric structure of the film forming polymer selected.

CONCLUSIONS

With this work Lamberti wanted to stress the importance of selection of right film forming binders, crosslinker and rheology modifiers to formulate waterborne bio-based finish products. The characteristics of hardness, chemical and stains resistance required by the wood furniture market together with the Biobased Carbon Content, are considered as key factor to select the proper components for the formulations.

The team introduced the importance of the crosslinking technology coming from self-crosslinking acrylic waterborne resin or polyurethane isocyanate or polyurethane waterborne film forming systems at fixed percentages of renewable carbon content biobased to obtain formulations characterized by optimum price/performance ratio.

All formulations have good property when applied crosslinked with isocyanate, and the Lamberti's team identify a formulation (Formula 3) as right balance in performance in 1K, without the need of isocyanate crosslinking system.

For glossy surface we propose the combination of Esacote BIO118 and Esacote BIO4900 as the right compromise in hardness and filling power.

ACKNOWLEDGEMENT

⁽¹⁾ See publications from the nova-Institute. 2013: "Food or non-food: Which agricultural feedstocks are best for industrial uses?";

⁽²⁾ 2022: Nova institute Cultivation Area for Energy and Industrial Crops in Germany 1994-2021 ; FAO stats 2020.

⁽³⁾ Feedstock – European Bioplastics e.V. (european-bioplastics.org).

finiture opache e rivestimenti 2k.

La Formula 4 è la formulazione di una finitura brillante che mostra costantemente ottima resistenza agli agenti chimici e alla macchia. Questa è una prova del contributo offerto dal prodotto Esacote® BIO118, l'alchidica poliuretana autofilmogena.

Il prodotto è stato sviluppato con la tecnologia dei prodotti intrinsecamente autoreticolanti, quindi senza essiccativi o derivati del metallo e presenta una elevata resistenza ai prodotti chimici e alla macchia.

La formazione del film è molto soddisfacente già dopo soltanto 24 ore.

La scarsa resistenza agli alcoli, aspetto tipicamente critico della tecnologia delle alchidiche, viene superata aggiungendo il reticolante Crosslinker 08 nella formulazione.

I grafici radar delle fig. 2,3,4,5 riassumono le proprietà delle formulazioni applicate come 1K e 2K usando il 10% di Crosslinker 08 di poliisocianata idrodispersibile.

La prestazione della resistenza alla macchia mostrata nelle figure, è stata analizzata sia nei sistemi 1k che in quello 2K e i risultati dimostrano in quale minor misura la prestazione sia stata influenzata dalla reticolazione e di più dalla struttura polimerica del polimero filmogeno selezionato.

CONCLUSIONI

Con questo lavoro Lamberti ha voluto sottolineare l'importanza della selezione corretta dei leganti filmogeni, dei reticolanti e dei modificatori di reologia per formulare i prodotti di finitura a base acquosa di origine naturale.

Le caratteristiche di durezza, di resistenza chimica e alla macchia richieste dal mercato dell'arredamento in legno oltre al Contenuto di Carbonio di origine Bio, sono considerati i fattori chiave ai fini della selezione dei componenti appropriati per le formulazioni.

Il team ha dimostrato l'importanza rivestita dalla tecnologia della reticolazione derivante dalla resina acrilica autoreticolante a base acquosa oppure dalle polisocianate poliuretatiche o ancora dai sistemi filmogeni poliuretatici a base acquosa con quantità percentuali fisse di carbonio rinnovabile bio, per ottenere formulazioni caratterizzate da un rapporto prezzo/prestazione ottimale.

Tutte le formulazioni sono dotate di buone proprietà quando applicate e reticolate con le isocianate e il team di Lamberti ha individuato una formulazione (Formula 3) come bilanciamento idoneo delle prestazioni in 1K, senza dover aggiungere un sistema reticolante a base di isocianate.

Per quanto riguarda le superfici brillanti è stata proposta la combinazione di Esacote BIO118 ed Esacote BIO4900 come giusto compromesso fra riempimento e durezza.