

Exploring the use of bio-derived, isosorbide-based polyols in the synthesis of high-performance PUs

Esplorare l'uso dei polioli bio a base di isosorbide nella sintesi dei PU di alta prestazione

Jiae Kim - ROQUETTE

Polyurethanes (PUs) are an extremely flexible and widely used class of industrial polymers. PUs are made by reacting polyols with diisocyanates or polyisocyanates. This chemistry has inherent versatility with a wide range of both types of monomers available for use.

PUs, as with most polymers, are traditionally made from fossil fuel-based building blocks. Those working at the forefront of PU chemistry are now transitioning to a palette of bio-derived alternatives to enable society's continuing use of these valuable materials and simultaneously access new performance profiles.

Danimer Scientific (Bainbridge, Georgia, USA), a pioneer in the development of sustainable polymers, has recently developed a portfolio of 100% bio-derived polyols (Avio™) for PU synthesis, using isosorbide.

Isosorbide is a plant-derived, renewable feedstock made at an industrial scale to very high purity (Polysorb®) by Roquette (Lestrem, France), a global leader in plant-based ingredients. The new polyols have been shown to deliver enhanced PU performance as well as fulfilling requirements for renewable/sustainable feedstocks.

CREATING NEW POLYOLS FOR PU SYNTHESIS

Isosorbide is routinely referenced as a sustainable monomer with significant potential for the manufacture of plastics.

The hydrolysis of plant starches produces glucose which is converted to sorbitol and isosorbide via sequential reduction and dehydration.

This process has been progressively refined and optimized to

I poliuretani (PU) sono una categoria estremamente flessibile e ampiamente usata di polimeri industriali. I PU sono prodotti mediante reazione dei polioli con i diisocianati o poliisocianati. Questo processo chimico si caratterizza per una versatilità intrinseca per una vasta gamma di entrambe le tipologie di monomeri disponibili.

I PU, come la maggior parte dei polimeri, sono sempre stati ricavati da componenti chimici di origine fossile. Coloro che operano attivamente sui processi chimici dei PU scelgono ormai di operare con una serie di alternative di origine naturale al fine di permettere un uso continuativo di questi validi materiali e di accedere nello stesso tempo a nuovi profili prestazionali.

Danimer Scientific (Bainbridge, Georgia, USA), pioniere dello sviluppo dei polimeri sostenibili, ha messo a punto recentemente un portafoglio di polioli bioderivati al 100% (Avio™) per la sintesi dei PU, con l'ausilio dell'isosorbide. Si tratta di un materiale di origine vegetale e rinnovabile, realizzato su scala industriale con massima purezza (Polysorb®) da Roquette (Lestrem, Francia), leader internazionale nel settore dei componenti di origine vegetale. I nuovi polioli hanno dimostrato di fornire PU di alta prestazione oltre a soddisfare i requisiti delle materie prime rinnovabili/sostenibili.

CREARE NUOVI POLIOLI PER LA SINTESI DEI PU

Per isosorbide si intende comunemente un monomero sostenibile con potenzialità significative per la produzione della plastica. L'idrolisi dell'amido vegetale produce glucosio che viene convertito in sorbitolo e isosorbide mediante riduzione e disidratazione in sequenza.

produce highly consistent, high purity isosorbide on an industrial scale. The resulting monomer is sustainable – carbon footprint has been reduced to just 0.09 kg CO₂/kg of product* – non-toxic and available in multiple grades to meet the requirements of different polymer producers.

Making a customized PU with properties tailored to a specific application relies on developing an appropriate formulation. Polyols form the bulk of the formulation which necessarily includes the selected di- or polyisocyanate and may additionally incorporate chain extenders, catalysts, surfactants, pigments, flame retardants, adhesion promoters and blowing agents. The PU is formed by exothermic reaction between the isocyanate and polyol, a reaction that proceeds readily at room temperature but can be accelerated via catalysis. Unlike many other polymers, PUs are therefore made at the point of use/application. Isosorbide is a diol, as is its precursor sorbitol. Both can therefore be used directly as chain extenders to build molecular weight. Isosorbide can also be used as an additive to improve PU properties or directly as the reactive polyol, alone as part of a blend. Diols such as isosorbide produce linear polymers while higher numbers of reactive hydroxyl groups increase cross-linking producing a PU of greater rigidity.

In fact, polyol choice is one of the main ways in which chemists control rigidity and the hardness of the finished PU. Lastly, isosorbide can be used to synthesize other polyols – polyester-polyols, polycarbonate-polyols, polyether-polyols and/or polycarbonate polyester polyols – via reaction with other diols such as 1,4-butane-diol, as shown.

Danimer Scientific has harnessed this latter capability to create the Avio™ family of 100% bio-derived, hydroxy-terminated oligomers specifically for PU synthesis.

These have broad, beneficial applications across all types of PU systems including UV cure systems and thermoplastic PUs (TPUs).

CASE STUDY ONE - IMPROVING THE ABRASION RESISTANCE, IMPACT RESISTANCE AND ADHESION OF TWO-COMPONENT PU COATINGS

Two-component (2K) PU systems are the benchmark for coating applications, delivering high performance finishes that are used to protect products ranging from structural steel and architecture to furniture and internal features such as paneling and balusters. Since the polyol (resin) and isocyanate (hardener) are stored separately, 2K PU systems offer the additional benefit of high stability/long shelf life. 2K PU coatings can be formulated to deliver UV stability and weatherability, a good mechanical property profile (hardness,

Questo processo è stato progressivamente raffinato e ottimizzato per produrre isosorbide ad alta densità e purezza su scala industriale. Il monomero risultante è sostenibile e l'impronta di carbonio è stata ridotta fino allo 0,09 Kg CO₂/kg del prodotto, è atossico e disponibile in diverse varianti per soddisfare i requisiti di vari produttori di polimeri.*

La realizzazione di PU personalizzati dotati di proprietà specifiche per ogni applicazione definita si basa sullo sviluppo di una formulazione appropriata. I polioli formano l'insieme della formulazione che include necessariamente i di/poliisocianati selezionati e che potrebbe inoltre includere catene di cariche, catalizzatori, tensioattivi, pigmenti, ritardanti di fiamma, promotori di adesione e di rigonfiamento. Il PU viene realizzato mediante reazione esotermica fra l'isocianato e il poliolo, una reazione che procede velocemente a temperatura ambiente, ma che può essere accelerata mediante catalisi. Diversamente da molti altri polimeri, i PU sono realizzati al momento dell'uso/applicazione. L'isosorbide è un diolo, precursore del sorbitolo. Entrambi possono quindi essere utilizzati direttamente come cariche della catena per determinare il peso molecolare. L'isosorbide può essere utilizzato anche come additivo per migliorare le proprietà del PU oppure direttamente come poliolo reattivo, da solo, come parte della miscela. I dioli come l'isosorbide producono polimeri lineari, mentre quantità superiori di gruppi idrossilici reattivi intensificano il processo di reticolazione fornendo PU dotati di maggiore rigidità.

In effetti, la scelta del poliolo rappresenta una delle principali modalità con cui i chimici controllano la rigidità e la durezza del PU finito. Infine, l'isosorbide può essere utilizzato per sintetizzare altri polioli – polioli-poliesteri, polioli-policarbonati, polioli-polietero e/o polioli poliesteri policarbonati – mediante reazione con altri dioli quali l'1,4-butano-diolo.

Danimer Scientific ha affinato quest'ultima funzionalità per realizzare la categoria Avio™ di oligomeri a terminazione idrossilica, 100% bioderivati, specifici per la sintesi dei PU.

Questi hanno un'ampia serie di applicazioni vantaggiose per tutte le tipologie di sistemi PU, compresi i sistemi reticolati a UV e i PU termoplastici (TPU).

CASO STUDIO 1 - MIGLIORARE LA RESISTENZA ALL'ABRASIONE, ALL'URTO E L'ADESIONE DEI RIVESTIMENTI PU BICOMPONENTI

I sistemi PU bicomponenti (2K) rappresentano la pietra miliare delle applicazioni dei rivestimenti e forniscono finiture di alta prestazione, utilizzate per proteggere prodotti che variano dall'acciaio strutturale e i mobili di arredamento oltre agli accessori di interni come pannellature e balaustre. Dal momento che il poliolo (resina) e l'isocianato (indurente) vengono stoccati separatamente, i sistemi PU 2K offrono l'ulteriore vantaggio

POLYOL POLIOLIO	TABER ABRASION ABRASIONE TABER	CROSSHATCH ADHESION ADESIONE CON PROVA A QUADRETTATURA	SHORE A SHORE A	IMPACT RESISTANCE RESISTENZA ALL'IMPATTO	
				INTRUSION INTRUSIONE	EXTRUSION ESTRUSIONE
AVIO™ 2426	2 MG/1000 CYCLES	5,5 (5,0)	96, 99 97,5	>160, >160 IN/LBS	>160, >160 IN/LBS
AVIO™ 2962	68 MG/1000 CYCLES	4,5 (4,5)	97, 97 97,0	80, 80 IN/LBS	>160, >160 IN/LBS
HDO/NPG	102 MG/1000 CYCLES	1,0 (0,5)	95, 89 (92)	140, 140 IN/LBS	140, >160 IN/LBS

Tab. 1 Mechanical test results for 2K PU coatings formulated with novel bio-derived polyols (Avio™ 2426 and Avio™ 2962) confirm enhanced mechanical performance relative to a commercial polyester diol alternative (HDO/NPG)

I risultati del test meccanico per i rivestimenti PU 2K, formulati con i nuovi polioli bio (Avio™ 2426 e Avio™ 2962) confermano la superiore prestazione meccanica rispetto a un diolo poliestere alternativo in commercio (HDO/NPG)

toughness, and flexibility) and sound chemical resistance.

Table 1 shows data for 2K solvent coating systems based on Avio™ 2426 and 2962. Baseline data were also measured using a commercially available polyester diol (1,6 hexane diol (HDO)/neopentyl glycol (NPG) adipate) of comparable molecular weight. All the coatings were formulated with an aliphatic polyisocyanate at an isocyanate index of 1.05 and to a solid loading of 70% in ethyl acetate (solvent). Dibutyltin dilaurate (DBTDL) was incorporated as a catalyst at a concentration of 100 ppm. Coatings were drawn down on to steel Q

panels and Taber panels to a thickness of 0.3 mm using a Bird bar. The resulting samples were then cured at room temperature for 24 hours and then at 70 °C for 8 hours prior to characterization with respect to abrasion resistance (Taber Abrasion), adhesion (Crosshatch Adhesion), hardness (Shore A), flexibility (Mandrel bend test, ASTM D552) and impact resistance. All the panels exhibited comparable flexibility, passing the Mandrel bend test up to 180 °C. However, significant differences were observed with respect to abrasion resistance and adhesion.

The bio-based polyols delivered superior performance in these areas relative to the control, notably the Avio™ 2426 which produced a coating with significantly better abrasion resistance and higher adhesion.

This system also scored highly in terms of hardness and impact resistance. Avio™ 2962 also performed well relative to the control with respect to hardness; impact resistance was somewhat lower.

di una elevata stabilità/vita utile. I rivestimenti PU 2K possono essere formulati per offrire stabilità agli UV e resistenza all'invecchiamento atmosferico, un buon profilo delle proprietà meccaniche (durezza, robustezza e flessibilità) e una buona resistenza agli agenti chimici.

In Tabella 1 sono presentati dati relativi ai sistemi di rivestimento a base solvente 2K, contenenti Avio™ 2426 e 2962. I dati della linea di base sono stati ricavati utilizzando anche un diolo poliestere disponibile in commercio (1,6 esandiolo (HDO)/neopentil glicole (NPG) adipato) con peso molecolare equivalente. Tutti

i rivestimenti sono stati formulati con un poliisocianato alifatico e indice isocianato pari a 1,05 e totale solido pari al 70% di etil-acetato (solvente). Il dibutil stagno dilaurato (DBTDL) è stato incorporato come catalizzatore ad una concentrazione di 100 ppm. I rivestimenti sono stati applicati su pannelli d'acciaio Q e su pannelli Taber, con uno spessore di 0,3 mm con barra Bird. I campioni risultanti sono stati poi reticolati a temperatura ambiente per 24 ore e in seguito a 70 °C per 8 ore prima della caratterizzazione della resistenza all'abrasione (Abrasion Taber), dell'adesione (adesione con prova della quadrettatura), della durezza (Shore A), della flessibilità (test della flessione al

mandrino, ASTM D552) e della resistenza all'urto. Tutti i pannelli hanno mostrato una flessibilità comparabile, superando il test della flessione al mandrino fino a 180 °C. Tuttavia, sono state osservate differenze significative relativamente alla resistenza all'abrasione e all'adesione.

I polioli bio hanno offerto una prestazione superiore nelle aree relativamente al campione di controllo, in particolare Avio™ 2426 che ha fornito un rivestimento dotato di una resistenza all'abrasione notevolmente migliorata e un'adesione superiore.



Fig. 4 Chemical resistance test results for 2K PU coatings formulated with Avio™ 2426 (right) confirm enhanced performance relative to a commercial polyester diol (left) alternative for caustic and Skydrol

I risultati del test della resistenza chimica dei rivestimenti PU 2K formulati con Avio™ 2426 (a destra) confermano la superiore prestazione rispetto a un diolo poliestere alternativo (a sinistra) in commercio per la soda caustica e Skydrol

POLYOL POLIOLO	IMPACT IMPATTO	KOENIG COUNTS TEST KOENIG	CROSSHATCH RATING INDICE QUADRETTATURA	MANDREL BEND FLESSIONE AL MANDRINO
AVIO™ 2426	>160	201	5	PASS, 180°
AVIO™ 2962	>160	233	5	PASS, 180°
Polyester control Controllo poliestere	>160	152	5	PASS, 180°
Polycarbonate control Controllo policarbonato	>160	190	5	PASS, 180°

Tab. 2 Mechanical test results for PUDs formulated with novel bio-derived polyols (Avio™ 2426 and Avio™ 2962) confirm enhanced mechanical performance relative to commercial polyester and polycarbonate diol alternatives

I risultati del test meccanico delle PUD formulate con i nuovi polioli bio (Avio™ 2426 e Avio™ 2962) confermano la superiore prestazione meccanica rispetto ai dioli alternativi poliestere e policarbonati in commercio

Coatings formulated with Avio™ 2426 also exhibited superior chemical resistance relative to the control, especially to caustic and Skydrol, a fire-resistant aviation fluid (Fig. 4). In summary, in this demanding application, the new bio-derived polyols delivered PU coatings with a range of substantially enhanced and valuable properties relative to a commercial control.

CASE STUDY TWO - IMPROVING THE HARDNESS OF PU DISPERSIONS

The use of water-based PU Dispersions (PUDs) is growing, primary attractions being ease of use and a reduction in levels of Volatile Organic Compounds (VOCs). Performance is also improving. PUDs are now widely used as coatings for leather, in textiles and flooring, as inks and as adhesives. Polycarbonate-based PUDs tend to be associated with exceptional performance but can be highly viscous, making application more difficult; polyester-based systems are a less expensive alternative. Polyether-based PUDs are the lowest cost option, but performance limitations mean that they are often only suitable for less demanding applications.

Table 2 shows data for PUD systems based on Avio™ 2426 and Avio™ 2962. Baseline data were also measured using commercially available polyester (HDO/NPG adipate) and polycarbonate (1,4 BDO initiated system) diols of comparable molecular weight.

All the coatings were formulated as standard, anionically stabilized aliphatic PUDs using H12MDI (methylenediphenyl diisocyanate) and NMP (N-methylpyrrolidone) as a co-solvent. Additional formula ingredients included dimethylol propionic acid (DMPA, as a stabilizer); triethyl amine (TEA, as a counterion) and hydrazine (as a chain extender).

Coatings were drawn down on to substrates, as in the preceding case study, to a thickness of 0.3 mm and then

Questo sistema ha conseguito un alto punteggio relativamente alla durezza e alla resistenza all'urto. Anche Avio™ 2962 ha offerto una prestazione soddisfacente rispetto al campione di controllo nel test della durezza; la resistenza all'urto è risultata leggermente inferiore.

I rivestimenti formulati con Avio™ 2426 hanno mostrato una maggiore resistenza chimica rispetto al campione di controllo, specialmente alla soda caustica e a Skydrol, un fluido ignifugo per uso in aviazione

(Fig. 4). Per concludere, in questa applicazione molto critica, i nuovi polioli bio hanno fornito rivestimenti PU dotati di valide proprietà ottimizzate rispetto al campione di controllo in commercio.

CASO STUDIO 2 - MIGLIORARE LA DUREZZA DELLE DISPERSIONI PU

L'utilizzo delle Dispersioni PU a base acquosa (PUD) è in crescita, per la sua facilità d'uso e la riduzione delle quantità di composti Organici Volatili (COV). La prestazione è stata anch'essa perfezionata. Le PUD sono ormai ampiamente usate come rivestimenti per cuoio, nei prodotti tessili e pavimenti, come inchiostri e come adesivi. Le PUD a base di policarbonato tendono ad essere associate ad una eccellente prestazione, ma possono essere molto viscosi, rendendo l'applicazione difficile; i sistemi a base di poliestere rappresentano l'alternativa meno costosa, mentre le PUD a base di polietero rappresentano l'opzione a costi minimi, ma i limiti della prestazione fanno sì che siano spesso adatti soltanto ad applicazioni meno esigenti. In Tabella 2 sono riportati i dati relativi ai sistemi PUD a base di Avio™ 2426 e di Avio™ 2962. I dati della linea di base sono stati ricavati anche con l'ausilio di un poliestere (HDO/NPG adipato) e di dioli policarbonati (sistemi 1,4 BDO) di peso molecolare equivalente, disponibili in commercio.

Tutti i rivestimenti sono stati formulati come PUD alifatiche a stabilizzazione anionica standard usando H12MDI (metilendifenil-diisocianato) e NMP (N-metil-pirrolidone) come cosolvente. I componenti aggiuntivi della formulazione hanno incluso l'acido dimetilol propionico (DmPA, come stabilizzante); la trietil ammina (TEA, come contro ione) e l'idrazina (come carica di catena).

I rivestimenti sono stati applicati sui substrati come nel precedente caso studio, con uno spessore di 0,3 mm e reticolati per 24 ore a temperatura ambiente e successivamente per 8 ore a 70 °C.

POLYOL POLIOLIO	METHANOL METANOLO	XYLENE XYLENE	20% H ₂ SO ₄	TOLUENE TOLUENE	ACETONE ACETONE	MEK MEK
Avio™ 2426	Softening Ammorbidimento	No effect Nessun effetto	No effect Nessun effetto	No effect Nessun effetto	Mild softening Lieve ammorbidimento	Mild softening Lieve ammorbidimento
Avio™ 2962	Softening discoloration Ammorbidimento discolorazione	No effect Nessun effetto	No effect Nessun effetto	No effect Nessun effetto	Mild softening Lieve ammorbidimento	No effect Nessun effetto
Polyester control Controllo poliestere	Complete discoloration Completa discolorazione	No effect Nessun effetto	No effect Nessun effetto	No effect Nessun effetto	No effect Nessun effetto	No effect Nessun effetto
Polycarbonate control Controllo policarbonato	Complete discoloration Completa discolorazione	No effect Nessun effetto	No effect Nessun effetto	No effect Nessun effetto	No effect Nessun effetto	No effect Nessun effetto

Tab. 3 Chemical resistance test results for PUDs formulated with novel bio-derived polyols (Avio™ 2426 and Avio™ 2962) confirm broadly equivalent performance to commercial polyester and polycarbonate analogues

I risultati del test della resistenza chimica delle PUD formulate con i nuovi polioli bio (Avio™ 2426 e Avio™ 2962) confermano ampiamente la prestazione equivalente alle controparti poliestere e policarbonati in commercio

cured for 24 hours at room temperature and subsequently 8 hours at 70 °C.

The resulting samples were characterized with respect to impact resistance, hardness (Koenig counts, ASTM D4366), adhesion (Crosshatch Rating) and flexibility (Mandrel Bend). In this application, the bio-derived polyols exhibited comparable performance on all metrics, excepting hardness where superior characteristics were observed, notably with Avio™ 2962 which delivered the hardest coating of all the PUDs. Solvent resistance was also assessed and here too closely similar results were observed (Tab. 3) though the Avio™ systems delivered some marginal gains.

In summary, for PUDs, the bio-derived polyols deliver largely comparable performance across the property slate with the notable exception of improved hardness. It is worth noting that this improvement is relative to polycarbonate diol PUDs, which tend to be associated with particularly high performance.

CONCLUSIONS

Moving to more environmentally benign monomers is essential for the continuation of our highly beneficial relationship with polymers.

These new Polyols illustrate what is possible. In experimental studies, these new monomers proved beneficial in all types of PU systems, 2K coatings, PUDs and castings, delivering a better mechanical property profile in each case. Furthermore, there was also evidence of industrially useful improvement in chemical resistance. The results demonstrate the potential to simultaneously access greater sustainability and improved performance, a win-win opportunity for polyurethane chemists and manufacturers.

*Internal comparative study based on life cycle analysis methodology, peer-reviewed by an external auditor.

I campioni risultanti sono stati caratterizzati relativamente alla resistenza all'urto, alla durezza (Koenig, ASTM D4366), all'adesione (quadrettatura) e alla flessibilità (flessione al mandrino).

In questa applicazione, i polioli bio hanno offerto una prestazione comparabile su tutti i parametri, eccettuata la durezza dove sono state osservate proprietà superiori, in particolare con Avio™ 2962 che ha fornito il rivestimento più duro di tutte le PUD. È stata valutata anche la resistenza al solvente e in questo caso sono stati rilevati risultati simili (Tab. 3) anche se i sistemi Avio™ hanno fornito miglioramenti marginali.

Per concludere, per quanto concerne le PUD, i polioli bio hanno offerto prestazioni comparabili in relazione a tutte le proprietà con l'eccezione significativa della superiore durezza. È interessante notare che questo miglioramento si riferisce alle PUD a base di diolo policarbonato, che tende ad essere associato ad una prestazione particolarmente avanzata.

CONCLUSIONI

La transizione a monomeri più ecocompatibili è essenziale per continuare ad associarli favorevolmente ai polimeri. Questi nuovi polioli, descrivono le nuove opportunità di utilizzo. Negli studi sperimentali, questi nuovi monomeri si sono rivelati vantaggiosi per tutte le tipologie di sistemi PU, rivestimenti 2K, PUD e fusioni, dotati di migliori proprietà meccaniche in ciascun caso. Inoltre, sono state dimostrate le migliori apportate alla resistenza chimica in ambito industriale. I risultati provano le potenzialità per accedere simultaneamente ad una superiore sostenibilità e a una prestazione più avanzata, un'opportunità vincente per i chimici e i produttori di materiali poliuretanic.

**Studio comparato interno basato sul metodo di analisi del ciclo di vita, accuratamente riesaminato da un revisore esterno.*