

The “boutique” of the low free monomer

La “boutique” del basso monomero libero

Guglielmo Catel, Umberto Tuan - SAPICI

The evolution of regulations is one of the most important drivers for research and development within the chemical industry. A number of public authority statements, court pronouncements and regulatory issues have paved the way over the years for the European Public Authorities to drive sustainability. Low emissions, contamination reduction, banning of harmful and dangerous substances both for human health and environmental reasons, the introduction of renewable sources for feedstocks and the implementation of circular economy supply chains, are the result of such regulatory changes. Ultimately, the aim of such regulation systems is to improve the life conditions of people, their health and the environment. Within this landscape, the industry is approaching an important regulation on the path toward chemical neutrality.

Upon implementation of the EU Commission Regulation 2020/1149, starting from August the 24th 2023, the REACH Restriction will be applied for the use and placement of diisocyanates monomers on the market. This restriction establishes mandatory requirements for industrial and professional use of diisocyanate, as substances on their own or in mixtures in concentration above 0.1% by weight. A specific training path is required for people involved in handling these of the products stated above, as shown in Image 1.

L'evoluzione della regolamentazione è uno dei più importanti fattori trainanti per la ricerca e lo sviluppo nell'industria chimica. Nel corso degli anni un ampio numero di pronunciamenti delle pubbliche autorità e di discussioni di carattere regolatorio hanno preparato la strada all'elaborazione di criteri di sostenibilità da parte delle Istituzioni Europee. Basse emissioni, riduzione dell'inquinamento, messa al bando di sostanze nocive e pericolose, sia per la salute umana che per l'ambiente, introduzione di materie prime da fonti rinnovabili e implementazione di elementi di economia circolare, sono il risultato di questi cambiamenti legislativi. In ultima analisi lo scopo di questo imponente impianto normativo è quello di migliorare le condizioni di vita delle persone, la loro salute e l'ambiente in cui vivono.

E' in questo scenario che l'industria sta approcciando un importante cambiamento regolatorio sul cammino della neutralità chimica: secondo il Regolamento della

Commissione Europea 2020/1149, a partire dal 24 agosto 2023, verrà applicata al mercato la restrizione REACH per la commercializzazione e l'uso dei di-isocianati monomeri.

Questa restrizione stabilisce requisiti obbligatori per l'utilizzo industriale e professionale dei di-isocianati, sia come sostanze tal quali, sia in miscela in concentrazione superiore allo 0,1% in peso. Le figure coinvolte nella movimentazione e nell'utilizzo dei prodotti sopra menzionati devono seguire uno specifico percorso di formazione, descritto nell'immagine 1. Appare chiaro che una simile restrizione è finalizzata a

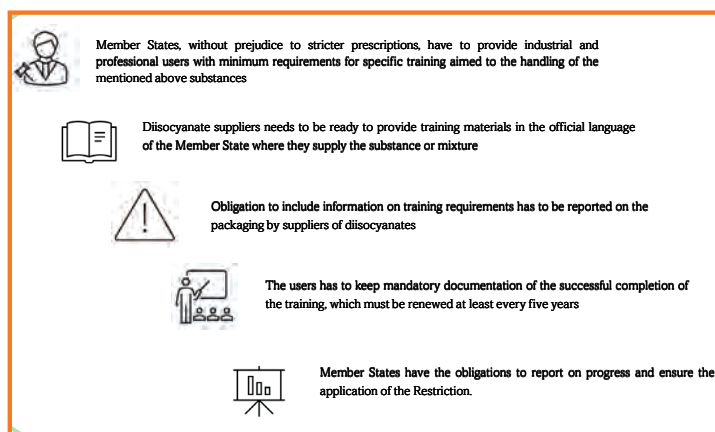


Fig. 1

It appears clear that such a regulation is aimed at discouraging the handling and the use of the diisocyanate monomers and to push industrial and professional users to choose, where possible, polyisocyanate grades with low free monomer content, which are less hazardous and easier in use. It is a big commitment to manage workers' and technicians' training, keeping it updated, especially if there is a high level of staff turnover.

SAPICI, a Sun Chemical/DIC group company, began developing the technology to produce low free monomer polyisocyanates, both aliphatic and aromatic, in 2004 in its fully automated plant in San Cipriano Po.

Since then, investments in plants and human resources, have continued, and the efforts were directed to the development of new chemical technologies, such as new catalysts, intermediates, process designs, and the setup of efficient new plants. The mission to fill its polyisocyanate menu with a wide range of product grades was achieved. The company today is proud to introduce a diverse portfolio of low monomer products, aliphatic and aromatic, solvent base and hydrodispersible, blocked, high solid and solvent free products. The total industrial capability of low monomer production now exceeds 8,000 tons per year, split across two different operating industrial sites. This capability can be extended as dictated by market demand.

Very few polyisocyanates producers can exploit the expertise of a sophisticated, independently developed technology to manufacture low monomer grades in this way.

SAPICI considers a broad variety of monomer technologies offering customers an unrivalled selection of commodities, specialties and tailor made products, just like a boutique for the most demanding customers.

Table 1 outlines commercially available grades of aromatic polyisocyanates, demonstrating a variety of products, with different chemical structures, for diverse applications in coating fields.

The adducts family, Polurgreen® AD series, enables 2K polyurethanic enamel resulting in high chemical resistant films, featured by brightness, high gloss and fullness.

PRODUCT	% NV	Solvent	Type	Type Of Isocyanate	% Monomer	%NCO	Vx mPa*s @ 23°C
POLURGREEN AD 01	75	EA	Aromatic adduct	TDI	<0,1	12,5-13,5	1200- 3000
POLURGREEN AD 67 01	67	MPA/X	Aromatic adduct	TDI	<0,1	10,8-11,8	1200-3000
POLURGREEN AD BA 01	67	BA	Aromatic adduct	TDI	<0,1	11,5-12,1	400 - 800
POLURGREEN 60T 01	60	BA	Aromatic adduct	TDI	<0,1	9,4-9,9	1200 - 2000
POLURGREEN SB 50 BA 01	50	BA	Aromatic trimer	TDI	<0,1	7,6-8,4	300 - 900
POLURGREEN IR 01	50	BA	Aromatic trimer	TDI	<0,1	7,7-8,1	700 - 1400
POLURGREEN IR 7050 BA 01	50	BA	Aromatic trimer	TDI	<0,1	6,8-7,2	250 - 500
POLURGREEN OK 07	60	BA	Aromatic/Aliphatic trimer	TDI-HDI	<0,1	9,8-10,3	500 - 1100
POLURGREEN OK HD 07	60	BA	Aromatic/Aliphatic trimer	TDI - HDI	<0,1	9,8-10,2	350 - 600
POLURGREEN FP 75 01	75	EA	Aromatic adduct	TDI	<0,1	12,5-13,5	1200 - 3000

Tab. 1

scoraggiare l'impiego dei di-isocianati monomeri e spinge gli utilizzatori industriali e professionali a scegliere, dove possibile, gradi di poli-isocianati con basso contenuto di monomero libero, prodotti chimici poco pericolosi, di facile impiego. D'altra parte la formazione e l'aggiornamento della stessa per tecnici e maestranze, specialmente dove è presente un notevole ricambio del personale, è estremamente impegnativa.

SAPICI, una società del gruppo Sun Chemical/ DIC, ha cominciato a sviluppare la tecnologia per produrre poli-isocianati a basso contenuto di monomero libero, sia alifatici che aromatici, nel 2004 nel suo impianto ad elevata automazione di San Cipriano Po. Da allora SAPICI non ha mai smesso di investire in impianti e risorse umane, i cui sforzi sono stati dedicati allo sviluppo di nuove tecnologie chimiche, come per esempio sofisticati sistemi catalitici, nuovi intermedi e nuove concezioni di processo, come anche alla progettazione e all'installazione di nuovi sempre più efficienti impianti. La missione di completare l'offerta di prodotto con un'ampia gamma di poli-isocianati è stata perseguita con ferrea determinazione. Così oggi SAPICI è orgogliosa di poter presentare un ricco portafoglio di prodotti a basso monomero libero, alifatici e aromatici, a base solvente e idrodispersibili, bloccati e non, alto solido ed esenti da solvente. La capacità industriale totale di prodotto a basso monomero libero supera le 8.000 tonnellate per anno, suddivisa su due differenti siti industriali. Naturalmente anche questa capacità può essere ulteriormente estesa a seconda della domanda di mercato. Non sono molte le società, operanti nel settore dei poli-isocianati, siano esse

PRODUCT	% NV	Solvent	Type	Type Of Isocyanate	% Monomer	%NCO	Vx mPa*s @ 23°C
POLURGREEN XP 1830 01	80	BA	Aliphatic prepolymer	HDI	<0,1	13,2-14,2	300 - 1200
POLURGREEN MT 75 01	75	MPA/X	Aliphatic trimer	HDI	<0,1	16,0-17,0	50 - 200
POLURGREEN MT 90 01	90	BA/N	Aliphatic trimer	HDI	<0,1	19,1-20,5	400 - 700
POLURGREEN MT 90 BA 01	90	BA	Aliphatic trimer	HDI	<0,1	19,1-20,5	400 - 700
POLURGREEN MT 100 HV 01	100		Aliphatic trimer	HDI	<0,1	20,5-21,5	4000 - 6000
POLURGREEN MT 100 01	100		Aliphatic trimer	HDI	<0,1	21,5-22,5	1800 - 3300
POLURGREEN MT 100 LV 01	100		Aliphatic trimer	HDI	<0,1	22,0-23,0	900 - 1500
POLURGREEN MT 100 LLV 01	100		Aliphatic trimer	HDI	<0,1	22,0-24,0	550 - 850

Tab. 2

The isocyanurates group, Polurgreen® IR and SB, can be formulated to obtain matt coatings and fast drying 2K polyurethanic systems.

Some particular attention needs to be paid to high compatibility with solvents and high yellowing resistance of Polurgreen® OK types, mixed aliphatic and aromatic polyisocyanates.

A notable mention is given to Polurgreen® FP 75 01, high versatile product, belonging to the adduct group, FDA approved.

A strong point of SAPICI proposals to the coating market is the full range of aliphatic polyisocyanates, displayed in Table 2.

Most of these are based on the HDI trimer chemistry and in particular the low viscosity versions were designed to achieve high solid coating systems. In general, this kind of hardener for 2K enamels is preferred when high durability is required, as well as low yellowing and high weathering resistance. Polurgreen® MT are also suitable for stoving 2K enamels, for their superior optical stability at high temperature. Polurgreen® XP 1830 01, in Table 2, is a developmental product, a HDI prepolymer, already available at industrial scale. Its adhesion and film forming properties, especially on metal substrates, make it a suitable biuret replacement in many 2K enamel formulations. Moreover, Polurgreen® XP 1830 01 shows high compatibility with resins when used in combination and impresses high toughness to the resulting film.

Table 3 lists one of SAPICI's specialties: the hydrodispersible polyisocyanates, Hydrorene® AW series, obtained through hydrophilic modifications of aliphatic trimers. These products

grandi o piccole, che possono avvalersi della consolidata e approfondita conoscenza di una così sofisticata tecnologia, per di più autonomamente sviluppata. SAPICI inoltre è in grado di operare su un'ampia varietà di monomeri, potendo così offrire ai suoi clienti un'incomparabile selezione di prodotti, a partire da quelli di largo consumo per arrivare alle specialità spesso disegnate sulle specifiche esigenze del cliente, proprio come fa una boutique con i clienti affezionati.

La Tabella 1 riporta la proposta di poli-isocianati aromatici

disponibili commercialmente in un vario assortimento di prodotti differenti per struttura chimica, indirizzati ad applicazioni nel campo dei materiali da rivestimento.

La famiglia degli addotti, la serie dei Polurgreen® AD, permette di ottenere smalti bicomponenti poliuretanic che una volta applicati sono caratterizzati da elevate resistenze chimiche, brillantezza, alta lucentezza e pienezza. Il gruppo degli isocianurati, Polurgreen® IR e SB, può essere formulata per realizzare rivestimenti opachi e sistemi poliuretanic bicomponenti a rapida essiccazione. Un'attenzione particolare bisogna poi dare all'elevata compatibilità coi solventi e alla buona resistenza all'ingiallimento dei poli-isocianati misti, alifatici con aromatici, del tipo Polurgreen® OK. Una menzione particolare va inoltre concessa a Polurgreen® FP 75 01, prodotto versatile, appartenente alla famiglia degli addotti, certificato per il contatto alimentare diretto secondo le direttive FDA. Un punto di forza dell'offerta prodotti di SAPICI al mondo dei materiali da rivestimento è costituito dal completo portafoglio dei poli-isocianati alifatici, visualizzato in Tabella 2.

La maggior parte di questi si basa sulla chimica del trimero dell'HDI e in particolare le versioni a bassa viscosità sono state concepite per ottenere sistemi vernicianti ad alto contenuto solido. In generale, questo tipo di indurenti per smalti bicomponenti è preferito quando ci sono requisiti di durabilità, come anche basso ingiallimento nel tempo e alta resistenza all'azione degli agenti atmosferici. La serie Polurgreen® MT è anche adatta alla preparazione di smalti bicomponenti a forno grazie alla peculiare stabilità ottica mostrata all'esposizione alle alte temperature. In Tabella 2 si trova anche Polurgreen® XP 1830 01, un prodotto semi-sperimentale, un prepolimero a base HDI già disponibile su

PRODUCT	% NV	Solvent	Type	Type Of Isocyanate	% Monomer	%NCO	Vx mPa*s
HYDRORENE AW 1 01	100		Aliphatic	HDI	<0.1	16.0 – 18.0	2000 – 4000 @ 23°C
HYDRORENE AW 4 01	100		Aliphatic	HDI	<0.1	20.0 – 21.0	1600 – 2400 @ 23°C
HYDRORENE AW 5 01	100		Aliphatic	HDI	<0.1	15,5 – 16,5	5000 - 9000 @ 23°C
HYDRORENE AW 6 01	100		Aliphatic	HDI	<0.1	22.0 – 24.0	550 - 850 @ 23°C
HYDRORENE AW 65 PMA 01	65	PMA	Aliphatic	HDI	<0.1	10,0 – 11,0	50 - 200 @ 23°C
HYDRORENE AW 65 DPGDME 01	65	DPGDME	Aliphatic	HDI	<0.1	10,0 - 11,0	50 - 200 @ 23°C

Tab. 3

are designed to be employed as hardener or performance enhancer of waterborne resins, for instance, acrylic resins or polyurethane dispersions. Most part of them are intended to be used in wood coatings, such as parquet and joinery varnishes, however, Hydrorene® AW 4 01 has application in industrial coating and building construction products.

The items reported at the bottom of the list contain solvent to be exploited as co-solvent in water-based 2K top-coat for wood, to facilitate the dispersion of the polyisocyanate, and consequently to achieve the best performances as a result of better compatibility and good film forming.

SAPICI also offer several products for other applications. Prepolymers aliphatic and aromatics for adhesives and sealants, moisture curing prepolymers for flooring, building and constructions, hot melt isocyanic resins and prepolymers for casting.

An entire portfolio of low free monomer blocked polyisocyanates will soon be introduced to the market.

Furthermore, the company is still growing its range of low free monomer products demonstrating its commitment on both process chemistry and plant engineering. Many research and development projects are underway to improve existing products and introduce exciting and unique concept products based on new technologies or different diisocyanates.



Fig. 2- SAPICI plant in San Cipriano Po
Impianto SAPICI di San Cipriano Po

scala industriale. Le sue proprietà di adesione e di filmogenicità, specialmente in applicazioni su substrati metallici, lo rendono indicato per la sostituzione del biureto in molte formulazioni di smalti bicomponenti. Inoltre Polurgreen XP 1830 01 è altamente compatibile con le altre resine comunemente usate in combinazione e imprime al film applicato un'elevata tenacità.

La Tabella 3 elenca una delle specialità dell'azienda, i poliisocianati idrodispersibili, la serie Hydrorene AW, realizzata con modifiche idrofiliche dei trimeri alifatici. Questi prodotti sono pensati per essere utilizzati come indurenti o come potenziatori di prestazione di resine all'acqua, come per esempio le resine acriliche o le dispersioni poliuretaniche.

La maggior parte è destinata ad essere impiegata in prodotti per il trattamento di superfici di legno, come vernici per parquet o mobili. Diversamente Hydrorene AW 4 01 ha il suo principale campo di impiego nella verniciatura industriale e nei prodotti per l'edilizia. Gli articoli riportati in fondo alla tabella contengono solventi che possono essere utilizzati come co-solventi in finiture bicomponenti per legno a base acqua, con la funzione di facilitare la dispersione in acqua del poli-isocianato, e di conseguenza di permettere di ottenere le migliori prestazioni come effetto di una migliore compatibilità e filmogenicità.

SAPICI può anche beneficiare di un vasto numero di prodotti ideati per altre applicazioni: prepolimeri alifatici e aromatici per adesivi e sigillanti, prepolimeri igroindurenti per pavimentazione ed edilizia, resine isocianiche per applicazioni a caldo e prepolimeri per colata. Sarà inoltre presto varata un'intera gamma di poli-isocianati bloccati. Naturalmente si sta parlando esclusivamente di prodotti a basso contenuto di monomero libero.

Inoltre, l'azienda non smette di lavorare per ampliare la sua offerta ai clienti di prodotti a basso contenuto di monomero libero, impegnandosi sui due fronti, la chimica di processo e l'ingegneria d'impianto. Sono in corso parecchi lavori di ricerca e sviluppo per migliorare i prodotti esistenti e per introdurre di nuovi, basati o su nuove tecnologie o su differenti di-isocianati.