



Authors/Autori

Nataša Čuk, Martin Ocepek,
Jaka Langerholc, Peter Venturini

HELIOS RESINS



Renewable FDCA-based resins for coil coatings

2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) is a renewable organic compound that consists of two carboxylic groups attached to furan ring. In general, it is derived from dehydration of polysaccharides via oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and can be used to replace fossil-based terephthalic and isophthalic acid.

One of the most widely investigated use of FDCA is in poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF), a renewable alternative to poly(ethylene terephthalate) (PET). Other applications include other polyesters, alkyds, polyamides, epoxies, polyurethanes, fire-retardants, nanocomposites, elastomers, etc. Additionally, the potential use of 2,5-FDCA esters has also been investigated.

The goal of our research was to synthesize industrial sustainable resin for coil coatings with increased share of renewable components. This was done by replacing terephthalic and isophthalic acid in our standard industrial resin formulation with FDCA where the properties of renewable resins and coatings would be comparable to its standard counterparts in terms of mechanical and physical properties.

Resins with 1-31% of FDCA on polymer were synthesized and their properties in industrial chromate-free polyester coil coatings were validated and compared to standard resin Domopol 5174 which is saturated polyester resin and is commercially produced by Helios Resins.

For all resins renewable content was calculated consisting of renewable content according to C-14 method (according to ASTM 6866) and renewable content according to biomass balance (BMB) approach as certified by the International Sustainability and Carbon Certification (ISCC PLUS). In Table 1 total renewable content on polymer and on final diluted resin are shown.

Renewable content according to BMB is 24% in all resins, while the renewable content according to C-14 varies from 0% in standard resin with no FDCA in the formulation up to 31% in resin with 31% of FDCA on polymer in the formulation.

Total renewable content on polymer spans from 24% in standard resin up to 55% in resin with the highest amount of FDCA in the formulation, while total renewable content

Resine rinnovabili a base di FDCA per coil coating

L'acido 2,5 furandicarbossilico (FDCA) è un composto organico rinnovabile, costituito da due gruppi carbossilici agganciati all'anello furan. In generale, deriva dalla disidratazione dei polisaccaridi mediante ossidazione del 5-idrossimetilfurfural (HMF) e può essere utilizzato per sostituire l'acido isoftalico e tereftalico di origine fossile. Una delle aree di utilizzo di FDCA maggiormente studiata è nel poli(etilene 2,5 furandicarbossilato) (PEF), un materiale alternativo rinnovabile al poli(etilene tereftalato) (PET). Altre applicazioni includono altre resine poliestere, alchidiche, poliammidiche, epossidiche, poliuretaniche, ritardanti di fiamma, nanocompositi, elastomeri e altri. Inoltre, sono state compiute ricerche sull'utilizzo potenziale degli esteri 2,5-FDCA.

La finalità di questa ricerca era la sintesi della resina sostenibile d'uso industriale per coil coating con una quantità superiore di componenti rinnovabili. Ciò è stato compiuto sostituendo l'acido tereftalico e isoftalico nella formulazione della resina industriale standard con FDCA dove le proprietà delle resine e dei rivestimenti rinnovabili sarebbero state equivalenti alle controparti standard in termini di proprietà meccaniche e fisiche. Sono state poi sintetizzate le resine contenenti l'1-31% di FDCA su polimero, confermando e confrontando le loro proprietà nei rivestimenti coil d'uso industriale poliestere esenti di cromati con la resina standard Domopol 5174 che è una resina poliestere satura e immessa sul mercato da Helios Resins. Per tutte le resine, il contenuto rinnovabile è stato calcolato in base al contenuto rinnovabile valutato con il metodo C-14 (in base d ASTM 6866) e in base alla tecnica del bilancio della biomassa (BMB) come certificato dall'International Sustainability and Carbon Certification (ISCC PLUS). In Tabella 1 sono presentati il contenuto rinnovabile totale su polimero e su resina diluita finale.

Il contenuto rinnovabile in base a BMB è pari al 24% in tutte le resine, mentre il contenuto rinnovabile secondo C-14 varia dallo 0% nella resina standard senza FDCA nella formulazione fino al 31% di FDCA su polimero nella formulazione. Il contenuto totale rinnovabile su polimero varia dal 24% nella resina standard fino ad arrivare al 55% nella resina con la quantità massima di FDCA nella formulazione, mentre il contenuto totale rinnovabile su resina finale varia da un minimo del 14% fino a un massimo del 33%.

Le proprietà e le qualità estetiche delle resine standard e a



	DOMOPOL 5174	RES-FDCA- 1	RES-FDCA- 2	RES-FDCA- 4	RES-FDCA- 8	RES-FDCA- 22	RES-FDCA- 31
Renewable content C-14 (%) <i>Contenuto rinnovabile C-14 (%)</i>	0	1	2	4	8	22	31
Renewable content according to ISCC BMB (%) <i>Contenuto rinnovabile in base a ISCC BMB (%)</i>	24	24	24	24	24	24	24
Total renewable content on polymer (%) <i>Contenuto totale rinnovabile su polimero (%)</i>	24	25	26	28	32	46	55
Total renewable content on final resin (%) <i>Contenuto totale rinnovabile su resina finale (%)</i>	14	15	16	17	19	28	33

Tab. 1 - Renewable content of standard (Domopol 5174) and FDCA-based resins
Contenuto rinnovabile delle resine standard (Domopol 5174) e a base di FDCA

on final resin ranges from minimum of 14% up to maximum of 33%.

The properties and the appearance of standard and FDCA-based resins are summarized in Table 2 and Figure 1. Additionally, in Table 2 the requirements for polyester resins for coil coatings are stated.

All synthesized resins had acid value, hydroxyl value and viscosity in the range as required, while color of the resin strongly deteriorated with increasing amount of FDCA in the formulation from 0.1 Gardner for standard resin to 4.9 Gardner for resin with 8% of FDCA on polymer.

Since standard resin and resins with 1 – 8% of FDCA on polymer were synthesized at the temperature of 240° C, the color deterioration can be attributed to the decarboxylation of FDCA which appears at temperatures higher than 220° C and gives side products that contribute to the high color of the resin.

In addition to dark color, resin with 8% of FDCA on polymer was hazy and that was due to incompatibility with solvents used for the dilution of the resin (solvent naphtha and methoxypropyl acetate). For the resin to become clear the ratio of the solvents had to be adjusted in a way that it consisted of less solvent naphtha and more methoxypropyl acetate.

base di FDCA sono sintetizzate in Tabella 2 e Figura 1. Inoltre, in Tabella 2 sono presentati i requisiti delle resine poliestere per coil coating.

Tutte le resine sintetizzate presentavano un valore acido, idrossilico e una viscosità nel range richiesto, mentre il colore della resina è risultato fortemente deteriorato con una quantità superiore di FDCA nella formulazione, a partire da 0,1 Gardner per la resina standard fino a 4,9 Gardner per la resina con l'8% di FDCA su polimero. Dal momento che la resina standard e le resine con 1-8% di FDCA su polimero sono state sintetizzate alla temperatura di 240° C, la degradazione del colore può essere attribuita alla decarbossilazione di FDCA che ha luogo a temperature superiori ai 220° C e che fornisce prodotti residui contribuendo all'intensità del colore della resina. Oltre al colore scuro, la resina contenente l'8% di FDCA su polimero presentava velature a causa dell'incompatibilità con i solventi utilizzati per diluire la resina (solvente nafta e metossipropil acetato). Per rendere la resina trasparente il rapporto delle quantità di solvente è stato regolato in modo che ci fosse meno solvente nafta e più metossipropil acetato. Per mitigare la perdita di colore della resina, la temperatura di sintesi è stata abbassata a 200° C. A questa temperatura la solubilità dell'acido tereftalico si riduce molto e per questa ragione tutto l'acido tereftalico è stato sostituito con il FDCA corrispon-



To mitigate the discoloration of the resin the temperature of the synthesis was lowered to 200° C.

At this temperature the solubility of the terephthalic acid becomes very poor and for this reason all terephthalic acid was replaced with FDCA corresponding to 22% of FDCA on polymer. Additionally, 50% of isophthalic acid was replaced with FDCA, corresponding to 31% of FDCA on polymer.

The color of the resins synthesized at 200° C was strongly improved compared to the resins synthesized at 240° C and

dente al 22% di FDCA su polimero. Inoltre, il 50% di acido isoftalico è stato sostituito con FDCA corrispondente al 31% di FDCA su polimero. Il colore delle resine sintetizzate a 200° C è stato migliorato notevolmente rispetto alle resine sintetizzate a 240° C ed è risultato carente quando oltre all'acido tereftalico, anche l'acido isoftalico è stato sostituito con FDCA. Nonostante ciò, queste due resine sono state diluite soltanto con metossipropil acetato, dal momento che anche una piccola quantità di solvente nafta, provocava incompati-

	Requirements <i>Requisiti</i>	DOMOPOL 5174	RES- FDCA-1	RES- FDCA-2	RES- FDCA-4	RES- FDCA-8	RES- FDCA-22	RES- FDCA-31
Non-volatile matter (%) <i>Materiale non volatile (%)</i>	59 – 61	59.5	60.1	59.8	59.6	59.7	59.5	60.1
Acid number (mg KOH/g) <i>Numero acido</i>	≤ 5	2.5	3.5	2.5	3.1	4.0	4.6	3.4
Hydroxyl number (mg KOH/g) <i>Numero idrossilico</i>	20 – 28	24.7	24.6	23.8	23.7	24.9	24.9	22.7
Viscosity Brookfield @200° C (mPa·s) <i>Viscosità Brookfield @200° C</i>	1900 – 2400	1900	1976	2055	2014	2108	1924	2318
Viscosity @23° C (mPa·s) <i>Viscosità @23° C</i>	5500 – 7500	6200	5950	6150	6350	7250	6100	6100
Color (Gardner)	≤ 3	0.1	2.2	3.4	4.5	4.9	3.8	3.0
T _g (° C)	n/a	42.4	39.4	36.1	38.8	35.8	38.9	32.2
Mn (g/mol)	n/a	6022	5266	5733	5740	5946	4974	4691
Mw (g/mol)	n/a	11704	11478	11875	11644	11621	10046	9582
PDI	n/a	1.944	2.180	2.071	2.029	1.954	2.020	2.043

Tab. 2 - Properties of standard resin (Domopol 5174) and resins with 1 – 31% of FDCA on polymer

Proprietà della resina standard (Domopol 5174) e delle resine contenenti l'1-31% di FDCA su polimero

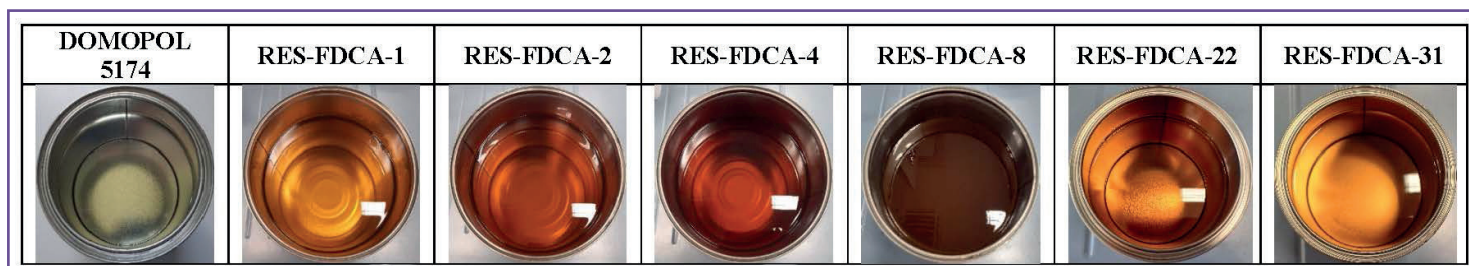


Fig. 1 - Appearance of standard resin (Domopol 5174) and resins with 1 – 31% of FDCA on polymer
Proprietà estetiche della resina standard (Domopol 5174) e le resine con 1-31% di FDCA su polimero

was lower when besides terephthalic acid isophthalic acid was replaced with FDCA as well.

Nevertheless, these two resins were diluted with only methoxypropyl acetate, since even a small amount of solvent naphtha induced incompatibility and the resin became hazy. Resins with up to 8% of FDCA on polymer exhibited similar molecular weights, slightly higher polydispersity index and lower T_g compared to standard resin, while resins with 22% and 31% content of FDCA on polymer also showed lower T_g

bilità e la resina si offuscava.

Le resine contenenti fino all'8% di FDCA su polimero presentavano un peso molecolare simile, leggermente superiore all'indice di polidispersibilità e una T_g inferiore rispetto alla resina standard, mentre le resine contenenti il 22% e il 31% di FDCA su polimero presentavano anch'esse una T_g inferiore e un indice di polidispersibilità leggermente superiore, ma anche un peso molecolare inferiore rispetto alle resine standard. Alcuni autori attribuiscono il peso molecolare infe-

INNOVATIVE COLOURS THROUGH RESEARCH

NOVAJET

Water based pigment dispersions for ink jet printing, designed for **non absorbent substrates**, flexible **food packaging** included. White is also available.

NOVAHYBRID

WOOD • GLASS • LEATHER

Environmentally friendly highly concentrated water-based solutions: excellent transparency, high light fastness and **metal free**.

NOVA

High Performance Organic Pigments.

NOVATECH

Highly concentrated dispersions with **high transparency** and high light fastness for solvent based systems.

MME

METAL MIRRORING EFFECT

Sustainable alternative to metallization and de-metallization processes.

NOVALACK

Universal highly concentrated solutions of metalcomplex dyes, both for water and solvent based systems.

NOVACHEM



	COAT-DOMOPOL 5174	COAT-FDCA-1	COAT-FDCA-2	COAT-FDCA-4	COAT-FDCA-8	COAT-FDCA-22	COAT-FDCA-31
Viscosity DIN4 20° C (s) <i>Viscosità DIN4 20° C (s)</i>	79	80	81	81	80	80	79
Density 20 °C (g/cm ³) <i>Densità 20° C (g/cm³)</i>	1.217	1.217	1.208	1.207	1.209	1.237	1.233
Non-volatile matter (%) <i>Materiale non volatile</i>	53.7	53.3	52.0	51.9	51.7	51.7	50.8

Tab. 3 - Properties of liquid coatings made from standard resin (Domopol 5174) and resins with 1 – 31% of FDCA on polymer
Proprietà dei rivestimenti liquidi realizzati con le resine standard (Domopol 5174 e resine con l'1-31% di FDCA su polimero

and slightly higher polydispersity index but lower molecular weights compared to standard. Some authors attribute lower molecular weights when using FDCA to its decarboxylation to 2-furancarboxylic acid which acts as chain stopper and limits the molecular weight build-up. However, viscosity was not following that trend.

In Table 3 properties of liquid resins are presented. It can be seen from the table that viscosity and density of all FDCA-based coatings were comparable to standard resin-based coating. Viscosity spanned from 79 to 81 s and density ranged from 1.207 to 1.237 g/cm³.

On the other hand, the non-volatile matter decreased for coatings with higher amount of FDCA in the resin as compared to standard coating.

Namely, the non-volatile matter of standard resin-based coating was 53.7%, while the non-volatile matter for coating prepared from the resin with the highest FDCA amount, i.e. 31% of FDCA on polymer, was 50.8% corresponding to 5.4% drop.

The results of testing of coatings prepared from standard and FDCA-based resins are shown in Table 4. It can be seen from the table that the reverse impact, pencil hardness and MEK test results of FDCA-based coatings are comparable to standard coatings, while the results of adhesion and T-bend test vary between FDCA-based and standard coating.

Adhesion of the coating was improved with increasing content of FDCA in the resin and the same was observed for adhesion in T-bend test, while the results for cracking in T-bend test were somewhat scattered. In this research we showed that FDCA can be used as a renewable replacement for terephthalic and isophthalic acid in polyester resins for coil coating application. Resins and coatings with the same performance as its standard version can be prepared using FDCA.

riore quando utilizzano FDCA, alla decarbossilazione in acido 2-furancarbossilico che agisce da terminatore di catena limitando il consolidamento del peso molecolare. Tuttavia, la viscosità non ha seguito questa tendenza.

In Tabella 3 sono presentate le proprietà delle resine liquide. Dalla tabella si evince che la viscosità e la densità di tutti i rivestimenti a base di FDCA sono risultate comparabili a quelle dei rivestimenti a base di resine standard. La viscosità varia da 79 a 81 s e la densità fra 1207 a 1237 g/cm³. D'altra parte, la materia non volatile è diminuita nei rivestimenti contenenti una quantità superiore di FDCA nella resina rispetto a quella del rivestimento standard.

Precisamente, il materiale non volatile del rivestimento a base di resine standard è risultato pari al 53,7%, mentre il materiale non volatile dei rivestimenti contenenti la resina con la quantità massima di FDCA, vale a dire il 31% di FDCA su polimero, è risultato pari al 50,8%, corrispondente a un calo del 5,4%.

I risultati dei test dei rivestimenti contenenti resine standard e a base di FDCA sono presentati in Tabella 4. Si evince dalla tabella che i risultati dei test dell'urto contrario, della durezza a matita e MEK dei rivestimenti a base di FDCA sono comparabili a quelli dei rivestimenti standard, mentre i risultati dei test dell'adesione e della curvatura T variano fra i rivestimenti a base di FDCA e standard. L'adesione del rivestimento è migliorato con un contenuto superiore di FDCA nella resina e gli stessi dati sono emersi nei test dell'adesione e della curvatura a T, mentre i risultati del test della screpolatura nel test della piegatura T si sono rivelati non uniformi. In questo studio si è dimostrato che FDCA può essere utilizzato come sostituto rinnovabile degli acidi tereftalico e isoftalico nelle resine poliesteri per applicazioni di coil coating. Le resine e i rivestimenti con prestazione uguale alla versione standard possono essere realizzati con l'ausilio di FDCA.



	COAT-DOMOPOL 5174	COAT-FDCA-1	COAT-FDCA-2	COAT-FDCA-4	COAT-FDCA-8	COAT-FDCA-22	COAT-FDCA-31
Film thickness primer (μm) <i>Spessore del film Primer (μm)</i>	6	6	7	7	7	7	7
Film thickness topcoat (μm) <i>Spessore del film Finitura (μm)</i>	18	20	19	20	20	20	18
Gloss 60° topcoat (%) <i>Brillantezza a 60° della finitura (%)</i>	39	41	40	40	39	40	39
Adhesion topcoat (Gt) <i>Adesione finitura (Gt)</i>	2	1	1	0	0	0	0
T-bend adhesion primer (T) <i>Adesione a piegatura a T primer (T)</i>	2	0.5	1	0.5	1.5	1	1.5
T-bend adhesion topcoat (T) <i>Adesione a piegatura T della finitura (T)</i>	1.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1.5
T-bend cracking topcoat (T) <i>Scrapolatura di piegatura T della finitura (T)</i>	1.5	2	1	1	1.5	2	2
MEK test topcoat (DR) <i>Test MEK della finitura (DR)</i>	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
Reverse impact topcoat (J) <i>Urto contrario della finitura (J)</i>	10	10	10	10	10	10	10
Pencil hardness topcoat <i>Durezza a matita della finitura</i>	H/2H	H/2H	H/2H	H/2H	H/2H	H/2H	H/2H

Tab. 4 - Properties of coil coatings made from standard resin (Domopol 5174) and resins with 1-31% of FDCA on polymer
Proprietà dei rivestimenti coil realizzati con resine standard (Domopol 5174) e resine con l'1-31% di FDCA su polimero

Further studies on weather resistance are needed and the use of FDCA-based resins for other applications such as can coatings should be investigated. Furthermore, the use of FDCA esters should be explored.

Saranno necessari ulteriori studi sulla resistenza alle intemperie e sull'utilizzo delle resine a base di FDCA per altre applicazioni come nel caso dei rivestimenti per barattoli. Inoltre, l'uso degli esteri FDCA richiede ulteriori approfondimenti.