

# High-Temperature Resistant Coatings: new fields of application thanks to silicone resins



Vernici resistenti alle alte temperature: nuove opportunità con le resine siliconiche

Marco Heuer, Evonik

The benefits of the novel silicone resins: ambient curing, limited smoke generation and low emissions. Silicone resins offer numerous advantages in high-temperature applications compared with classic heat-curing systems. A comparison.

*Interessanti vantaggi offerti da questi nuovi prodotti in confronto con i tradizionali sistemi essiccati a forno: basse emissioni con minore formazione di fumi di combustione ed essiccazione a temperatura ambiente.*

The chemical structures of silicone resins and silicone hybrid resins result in remarkable property profiles which cannot be achieved by other classes of resin. These binders are used as the main constituent in many industrial applications ranging from weather- and chemical-resistant coatings for building conservation, to high-temperature resistant paints. Silicone resins are used primarily in the latter application due to their higher silicone content and their ability to withstand high temperatures better than silicone hybrid resins.

*La struttura chimica delle resine siliconiche e siliconiche modificate consente a questi polimeri di raggiungere caratteristiche prestazionali non ottenibili con altri leganti. Sono utilizzate in numerose applicazioni industriali, dove sono richieste idrorepellenza ed elevata resistenza chimica, dalla protezione degli edifici, fino ai rivestimenti industriali resistenti alle alte temperature. Le resine siliconiche, grazie al loro alto contenuto silicico, sono preferite in questa ultima applicazione.*



Fig. 1

High-temperature resistant coatings – used for exhaust systems, industrial ovens, grills, and combustion chambers – must retain corrosion protection and weather resistance properties and satisfy the high demands of thermal stability. Such coatings are normally used on steel in dry film thicknesses of 20-25  $\mu\text{m}$ .

Depending on the chemical structure, the silicone resins can display the following special properties:

- thermal stability
- weathering resistance
- retention of elasticity, even at low temperatures
- chemical resistance to aromatic and aliphatic solvents
- low surface tension
- water repellency, surface activity
- release and surface slip characteristics.

#### DIFFERENCE BETWEEN METHYL SILICONE RESINS AND METHYL-PHENYL SILICONE RESINS

The silicone resins used in high-temperature resistant coatings as binders in solvent, liquid resin, and emulsion form are mainly methyl silicone resins and methyl-phenyl silicone resins. Silicone resins that only contain phenyl groups are used in niche applications because the resultant coatings are thermoplastic and therefore not always suitable.

Methyl silicone resins are the polymethyl siloxanes with the lowest organic content. Their long-term temperature resistance is between 180 to 200°C, but this may (depending on the formulation) be increased to 600°C by the addition of, for example, inorganic pigments such as aluminum flakes, mica, or black iron oxide. Long-term exposure to high temperatures usually results in complete oxidation of the methyl groups leaving a  $\text{SiO}_2$ -skeleton. This chemical analogy to silica explains the partial inorganic character of this class of resin. Thus, the resins maintain the following characteristics of the polymethyl siloxanes:

- relatively high hardness
- low thermoplasticity
- poor pigment uptake
- good compatibility with inorganic, mineral products
- limited compatibility with organic compounds
- good early water resistance even with partial curing
- water repellency after cross-linking.

Commercially, methyl silicone resins are mainly distributed in solvents.

In addition to methyl groups, methyl-phenyl silicone resins generally have a phenyl content of over 20%. The phenyl groups within methyl-phenyl silicone resins increase the long-term heat resistance to 200-250°C. Here too, heat resistance may (depending on the formulation) be increased

*I rivestimenti resistenti alle alte temperature – utilizzati per tubi di scarico, camini, camere di combustione e forni industriali – devono assicurare la protezione contro la corrosione e resistere alle intemperie, considerando che vengono applicati direttamente su metallo spessori di 20-25  $\mu\text{m}$  di film secco.*

*In relazione alla diversa struttura chimica, le resine siliciche mostrano le seguenti proprietà:*

- stabilità termica
- resistenza agli agenti atmosferici
- mantenimento dell'elasticità anche a basse temperature
- resistenza chimica ai solventi aromatici ed alifatici
- bassa tensione superficiale
- idrorepellenza e modifica delle proprietà delle superfici
- scivolosità e proprietà distaccanti.

#### DIFFERENZE TRA RESINE METILICHE E METIL-FENIL SILICONICHE

*Le resine siliciche utilizzate per i rivestimenti resistenti alle alte temperature in forma liquida, solvente o emulsione, sono generalmente resine metiliche e metil-feniliche. Le resine siliciche contenenti esclusivamente gruppi fenilici, per via delle loro caratteristiche termoplastiche, hanno un limitato uso. Le resine metil-siliciche hanno un basso contenuto organico e la loro resistenza alla temperatura è di 180-200°C e con adeguate modifiche formulative si possono raggiungere i 600°C, aggiungendo ad esempio alluminio in polvere, mica o pigmenti a base di ossido di ferro nero. La totale reticolazione si raggiunge con la completa ossidazione dei gruppi metilici, che lasciano una matrice  $\text{SiO}_2$ . Questo comportamento chimico simile al silicio spiegano il parziale carattere inorganico di questo tipo di resine.*

*Pertanto le resine polimetil-silossaniche mostrano le seguenti caratteristiche:*

- relativa alta durezza
- bassa termoplasticità
- bassa bagnatura dei pigmenti
- alta compatibilità con prodotti minerali ed inorganici
- limitata compatibilità con composti organici
- buona resistenza alla prima pioggia, dopo parziale reticolazione
- idrorepellenza dopo reticolazione.

*Commercialmente le resine metil-siliciche sono fornite in solvente.*

*In aggiunta ai gruppi metilici, il contenuto di gruppi fenilici nelle resine metil-feniliche è superiore al 20%. Questa modifica permette una resistenza alla temperatura in continuo fino a 200-250°C. Analogamente, la resistenza termica può essere migliorata con accorgimenti formulativi fino a 650°C*

to 650°C by addition of, for example, inorganic pigments. Compatibility with organic compounds, such as resins or co-binders, is markedly improved. This improved miscibility means that methyl-phenyl silicone resins are frequently used as a starting point for the synthesis of hybrid-silicone resins. However, these methyl-phenyl silicone resins are hardly miscible with methyl silicone resins because their polarities differ greatly.

Methyl-phenyl silicone resins are generally commercially supplied in aromatic solvents.

Methyl silicone resins and methyl-phenyl silicone resins are usually divided into two types: the classic heat-curing systems, which are dried in ovens at high temperatures to achieve their final film properties, and the novel and versatile ambient-cure systems.

#### HEAT-CURING SYSTEMS AND CROSS-LINKING AT AMBIENT CONDITIONS

In the case of the classic heat-curing systems, physical drying occurs first, i.e. solvents escape from the paint formulation. Subsequently, applied heat initiates chemical cross-linking of the resin molecules. In contrast, the ambient-cure systems do not require the application of heat. Physical drying and chemical cross-linking occur simultaneously at room temperature. The chemical cross-linking is initiated, not by heat, but by the addition of catalysts in the presence of atmospheric moisture. The various curing conditions and processes are shown schematically in Fig. 2.

To accelerate curing of the ambient temperature curing systems in the presence of atmospheric moisture, it is

aggiungendo pigmenti inorganici. La compatibilità con leganti organici, utilizzati come co-leganti, è sensibilmente migliorata. La migliore compatibilità ottenuta grazie a questa modifica, permette l'utilizzo delle resine metil-feniliche come punto di partenza nella sintesi delle resine ibride-siliconiche. In ogni caso la miscibilità fra resine metiliche e metil-feniliche è comunque bassa per via della grande differenza di polarità dei due sistemi.

Le resine siliconiche metil-feniliche sono generalmente diluite con solventi organici.

Le resine siliconiche metiliche e metil-feniliche sono utilizzate per i sistemi classici, reticolati ad alta temperatura, che raggiungono le loro performance dopo essiccazione e i nuovi e versatili sistemi reticolati a temperatura ambiente.

#### SISTEMI RETICOLATI AD ALTA TEMPERATURA ED ESSICCATI A TEMPERATURE AMBIENTE

Nel caso della classica reticolazione a forno è comunque necessario un preliminare appassimento del film prima di procedere alla completa reticolazione. Al contrario, il sistema reticolato a temperatura ambiente, non richiede il riscaldamento. L'essiccazione fisica e la reticolazione avvengono simultaneamente a temperatura ambiente. La reticolazione avviene senza l'ausilio della temperatura, ma grazie alla presenza di catalizzatori e di umidità atmosferica.

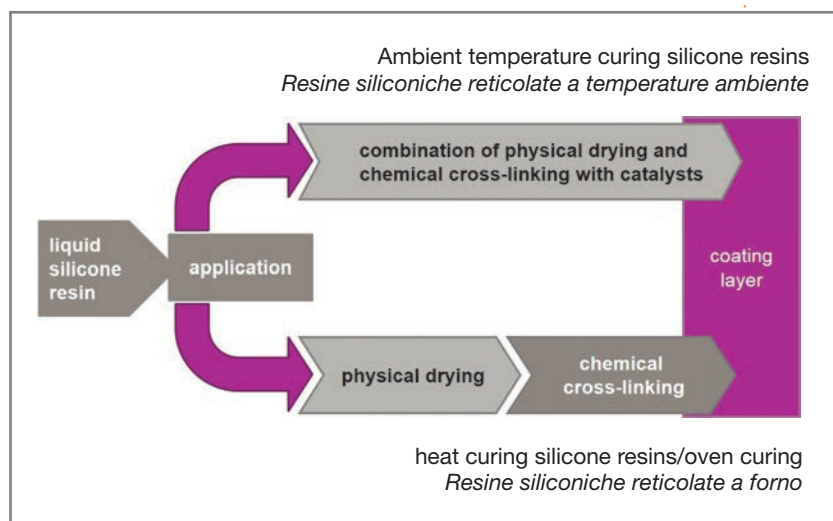
I differenti processi di reticolazione sono illustrati schematicamente nella Fig. 2.

Per accelerare la polimerizzazione in sistemi a reticolazione ambiente in presenza di umidità atmosferica è necessario

aggiungere i seguenti catalizzatori: catalizzatore 1 (tetra-n-butil titanato, TnBT) o una miscela di catalizzatore 1 e catalizzatore 2 (tetrametilguanidina, TMG). Così miscelato il catalizzatore 1 si comporta come acido di Lewis creando legami nel polimero e catalizzatore 2 come forte accelerante di reazione. Entrambi i catalizzatori sono solubili in xilolo. Dosaggio d'uso indicato è di 0.5-6%, in base al contenuto di solido della resina siliconica utilizzata. (Fig. 3)

Per la completa reticolazione è indispensabile la presenza nella fase iniziale di umidità atmosferica, poiché l'idrolisi a RT dei gruppi alcossilici della resina siliconica avviene solo in presenza di acqua. Dopo l'idrolisi, la conseguente condensazione dei gruppi silanolicci può così avvenire.

Il meccanismo di filmazione è risultante dalla reazione di idrolisi e condensazione, che richiede la presenza di acqua (umidità ambientale) e non necessita delle alte temperature, che sono invece essenziali



**Fig. 2 Comparison of the drying mechanisms of ambient-cure silicone resins and of heat-curing silicone resins**  
**Confronto fra resine siliconiche con reticolazione a forno ed a temperatura ambiente**

essential to add suitable catalysts such catalyst 1 (tetra-n-butyl titanate, TnBT) or mixtures of catalyst 1 and catalyst 2 (tetramethylguanidine, TMG). In such a combination, the catalyst 1 reacts as a Lewis acid by forming a chemical bond to the polymer, and the catalyst 2 acts as a strong base accelerating the reaction rate. Both catalysts are miscible and soluble in xylene. The amounts added are between 0.5-6%, relative to the solids content of the silicone resin used. (Fig. 3)

For the complete cross linking, it is important to recognize that the presence of atmospheric moisture is critical, as the water is required to hydrolyze the alkoxy group of the ambient temperature curing silicone resin.

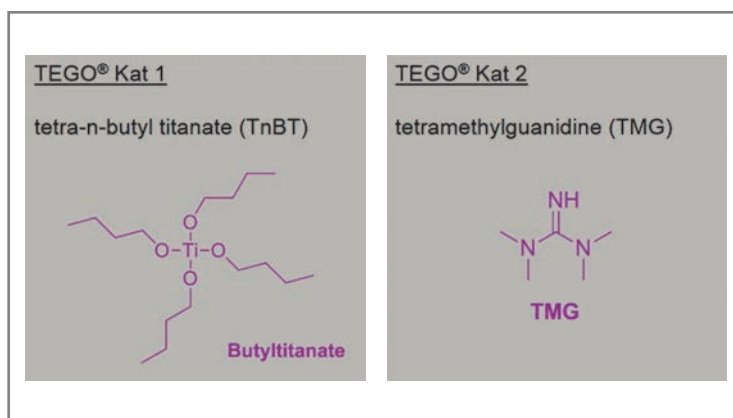


Fig. 3/4 Structure of catalysts 1 and 2  
Struttura dei catalizzatori, catalizzatore 1 e catalizzatore 2

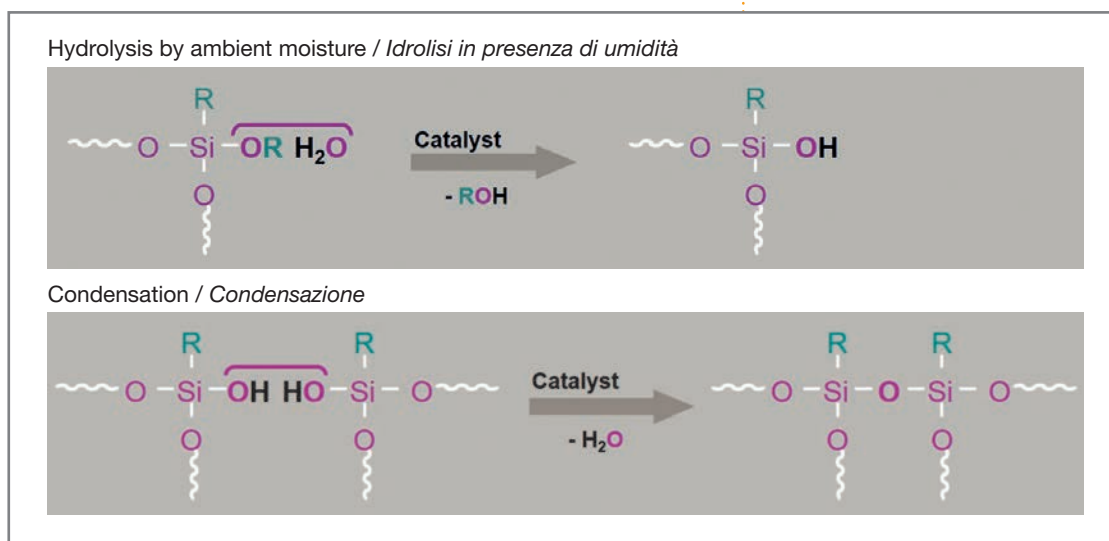


Fig. 5/6 Two-stage film curing mechanism (hydrolysis-condensation) of ambient-cure silicone resins  
Le due fasi del meccanismo di reazione (idrolisi e condensazione) delle resine siliciche a temperatura ambiente

Only following hydrolysis can condensation of the silanol groups occur.

The film curing mechanism is thus a hydrolysis-condensation reaction, which requires the presence of water (atmospheric moisture) and does not require the high temperatures, which are essential for traditional heat-curing systems.

The decisive structural differences between the binder systems are the functionality density and the molecular weight (Fig. 7).

The methyl silicone resin and methyl-phenyl silicone resin baking systems, cured at high temperatures in ovens, have significantly higher molecular weights than those of the ambient curing silicone resins. Additionally, baking resins also have a very low functionality density of alkoxy or silanol

per i tradizionali sistemi reticolati a forno.

Le differenze sostanziali fra i due sistemi leganti sono la densità dei gruppi funzionali e il peso molecolare (Fig. 7).

Le resine metiliche e metil-feniliche utilizzate per i sistemi reticolati a forno ad alte temperature contengono molecole con un peso molecolare significativamente più alto di quelle utilizzate per i sistemi reticolati a temperatura ambiente.

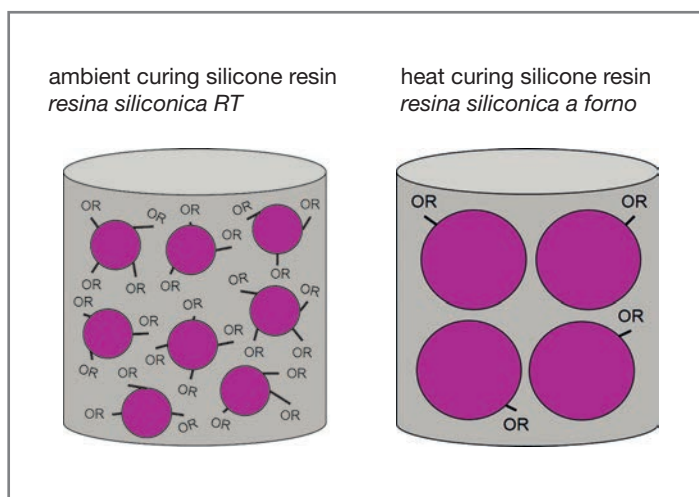


Fig. 7 Schematic comparison of ambient-cure silicone resins and traditional heat-curing silicone resins  
Confronto schematico fra resine siliciche reticolabili a RT e a forno

groups. Typically, such silicone resins are heat-curing for 30 min at approx. 250°C to obtain a hard, completely cross-linked coating.

#### ADVANTAGES WITH AMBIENT CURING

Ambient curing silicone resins are high alkoxy functional, low molecular weight silicone resin elements. The low molecular weights result in products with very low viscosities thus enabling very good processability, e.g. in spray application. Moreover, such systems possess a very high active substance content which permits formulation of high-solids coatings systems with very low VOC content (VOC = volatile organic compound). As a rule, the alkoxy content in ambient curing methyl silicone resins is approx. 15-30% w/w and they are commercially available with active substance content of up to 100%.

In the field of methyl-phenyl silicone resins, latest developments in the catalysis of the hydrolysis/condensation reactions have made large-scale curing of ambient temperature cross-linking silicone resins possible.

The innovative methyl-phenyl siloxane resin has a methoxy content between 15-20% w/w and an active substance content of 90% (solvent xylene). Important to note is the low viscosity of approx. 130 mPas, which gives the formulator a great deal of freedom since only very low amounts of solvent may need to be added during manufacture of the coating. The benefit is very low smoke formation during the first stoving.

Because of regulations in some areas of application, development of new high solids silicone resins is based on ethoxy functional derivatives. It has an ethoxy content between 18-25% w/w and an active substance content of 95% (solvent methoxypropylacetate), with an outstanding viscosity of only approx. 50 mPas, which is highly suitable for very low-solvent paint systems. Generally, the cured films of the methyl-phenyl silicone resins are distinguished by very good adhesion, good flexibility, and better compatibility with organic components. The methyl siloxane resin has a methoxy content of between 30-40% w/w and an active substance content of 100%. Combined with an extremely low viscosity of approx. 10 mPas this renders the addition of solvent to the formulation almost unnecessary. Smoke generation during the first baking process can be almost completely neglected. The hardness of the cured films is very high, and they exhibit very good color stability and strong water repellency. The advantages resulting from drying at ambient temperature are obvious. With bake-curing at high temperatures the size of objects to be coated is limited by the dimensions of the oven.

*In aggiunta, le prime, mostrano una minore concentrazione di gruppi funzionali alcossilici e silanolici. Generalmente queste resine per ottenere la completa reticolazione e durezza finale necessitano di una cottura a forno con tempi di 30 min circa a temperature di 250°C.*

#### VANTAGGI DELLE RESINE A TEMPERATURE AMBIENTE

*Le resine silconiche reticolabili a temperature ambiente sono resine a basso peso molecolare con alta funzionalità alcossilica. Il basso peso molecolare permette di ottenere prodotti con ridotta viscosità con conseguente buona lavorabilità, ad esempio in applicazioni a spruzzo.*

*Inoltre questi sistemi caratterizzati da un alto contenuto di solidi, permettono la formulazione di vernici ad alto solido con un ridotto contenuto di VOC (VOC = volatile organic compound). Generalmente il contenuto di gruppi alcossilici in resine metil-silconiche per reticolazione ambiente è di circa 15-30% in peso e sono disponibili in commercio al 100% di sostanza attiva.*

*I recenti sviluppi tecnici relativi alla catalisi delle reazioni idrolisi/condensazione introdotti nel campo delle resine silconiche metil-feniliche, hanno permesso una maggiore diffusione delle resine silconiche reticolabili a temperatura ambiente. La recente resina metil-fenil silconica ha un contenuto di gruppi metossilici compreso nell'intervallo di 15-20% in solido e un contenuto di sostanza attiva del 90% in xilolo. Degno di nota è il dato della viscosità, circa 130 mPas, che permette ai tecnici formulatori una ampia libertà, poiché una ridotta quantità di solvente è necessaria nella fase preparatoria. Segnaliamo inoltre la ridotta produzione di fumi di combustione prodotti durante la messa in esercizio.*

*Per soddisfare le richieste di alcune normative relative all'alto solido, è stata sviluppata una nuova resina silconica con funzionalità etossilica, con un contenuto etossilico di circa 18-25% in peso e sostanza attiva del 96% in metossi-propil-acetato e con un'eccezionale dato di viscosità di circa 50 mPas, altamente indicata per sistemi vernicianti a basso contenuto di solvente. Generalmente i rivestimenti a base di resine silconiche metil-feniliche si distinguono per l'eccellente adesione, ottima flessibilità e migliore compatibilità con gli altri componenti organici della formulazione.*

*La resina metil-silconica ha un contenuto di gruppi metossilici in peso compreso fra 30-40% e un attivo del 100%. La viscosità della resina è estremamente bassa, circa 10 mPas, e quindi non richiede ulteriori aggiunte di solvente e la formazione di fumi durante la fase di reticolazione è quasi praticamente assente. La durezza del rivestimento finale ottenuto è molto alta con ottima stabilità colorimetrica ed idrorepellenza. I vantaggi di una reticolazione a temperatura*

With ambient curing silicone resins, even large objects (usually too large for an oven) may be coated using coatings based on high-temperature resistant silicone resins thus opening up further fields of application for high-temperature resistant coatings. It should, however, be noted that large amounts of alcohol are liberated during curing of these resins.

Last, but not least, energy consumption with ambient curing silicone resins is significantly less than with heat-curing systems.

### CONCLUSIONS

The commercial success of silicone resins in the field of high-temperature resistant coatings is based on their special properties. Alongside the classic heat-curing systems, ambient curing systems are enjoying ever greater success. These systems cure at ambient temperature, using a catalyst in the presence of atmospheric moisture, thus economizing on the energy needed for baking. The size of the parts to be

*ambiente sono in alcuni casi abbastanza evidenti: la dimensione degli oggetti da verniciare non è più in funzione della capienza del forno utilizzato.*

*Oggetti di grandi dimensioni possono essere così verniciati con le resine siliciche reticolabili a temperatura ambiente, allargando così il campo di applicazione dei rivestimenti resistenti alle alte temperature. Occorre però segnalare che alti contenuti di alcool sono rilasciati nella fase di essiccazione. Ultimo ma non meno importante dato è il consumo energetico, dove è evidente il risparmio ottenuto utilizzando il sistema a reticolazione ambiente in alternativa a quello a forno.*

### CONCLUSIONI

*Il successo commerciale ottenuto dalle resine siliciche nei rivestimenti industriali resistenti alle alte temperature deriva dalla unicità delle loro caratteristiche tecniche e proprietà. In aggiunta ai sistemi classici essiccati a forno, un grande successo stanno ora ottenendo quelli a reticolazione a temperatura ambiente. Questi ultimi sistemi, che utilizzando dei*

coated is not limited by the size of the oven, thus opening up further fields of application, particularly in industry. The smoke formation, which occurs with traditional heat-curing silicone resins, and the VOC content are markedly reduced thus meeting the continuously increasing targets for more eco-friendly coatings systems.

catalizzatori ed in presenza dell'umidità atmosferica, permettono di ridurre i costi energetici derivanti per la cottura a forno. Ne consegue che il limite della dimensione degli oggetti da verniciare non è più in funzione delle dimensioni del forno. La ridotta formazione di fumo e di valore di VOC, ne ampliano così le possibilità di impiego.

#### Silikophen® AC products property comparison / Silikophen® AC confronto proprietà dei diversi prodotti

Parameter Caratteristiche	Silikophen® AC 900	Silikophen® AC 950	Silikophen® AC 1000
Viscosity [mPas] Viscosità [mPas]	130	50	10
Solvent content Contenuto di solvente	10%	5%	0%
Functionality [% w/w] Funzionalità [% w/w]	15-20%/Methoxy	18-25%/Ethoxy	30-40%/Methoxy
Addition of TEGO® KAT 1 or TEGO® KAT 1 and TEGO® KAT 2 [ratio 1:1 or 1:2, relative to solid silicone resin] Addizione di TEGO® KAT 1 o TEGO® KAT 1 e TEGO® KAT 2 [ratio 1:1 o 1:2, relative al solido di resina siliconica]	0.5-5%  TEGO® KAT 1/ TEGO® KAT 2 = 1:1	3-6%  TEGO® KAT 1/ TEGO® KAT 2 = 1:2	1-5%  TEGO® KAT 1
Pigment wetting Bagnamento dei pigmenti	•••	•••	•
Flexibility during heating/adhesion on rolled steel Flessibilità durante la reticolazione/adesione su acciaio laminato	•••	•••	•
Surface drying/drying at room temperature Essiccazione in superficie /essiccazione a temperatura ambiente	•••	••	•••
Temperature resistance 400-600°C Temperature di resistenza 400-600°C	•••	•••	•••
Color stability < 400°C Stabilità del colore < 400°C	•••	•••	•••
Color stability > 400°C Stabilità del colore > 400°C	••	••	•••
Xylene resistance (after RT drying) Resistenza allo xilolo (dopo essiccazione RT)	••	••	•••

• = recommended / suggerito    •• = well recommended / raccomandato    ••• = specially recommended / particolarmente raccomandato

#### AT A GLANCE:

Ambient-curing silicone resins versus heat-curing systems

- improved early water resistance
- end properties of the coating are obtained with ambient curing
- no hazardous substances emitted
- permanent temperature resistance up to 600°C
- low smoke formation on exposure to high temperatures.

#### IN EVIDENZA:

Caratteristiche delle resine siliciche essiccate a temperatura ambiente

- Buona resistenza alla prima pioggia
- Proprietà finali del rivestimento ottenute con essiccazione a temperatura ambiente
- Emissioni esenti da sostanze pericolose
- Resistenza alla temperatura fino a 600°C
- Bassa formazione di fumi durante l'esposizione alle alte temperature.