

Coatings based on fluoropolymers: outstanding performance because of their chemistry

Rivestimenti a base di fluoropolimeri: prestazione ottimale grazie alla loro chimica

Simon Pelz, Valerio Mantegazza, DAIKIN CHEMICAL EUROPE GmbH



S. Pelz



V. Mantegazza



INTRODUCTION

A coating is like the human skin and has to fulfill many requirements. Besides aesthetic properties it has to protect the coated objects against UV-irradiation, moisture and pollution, but should also be breathable and preferably easy to clean and long-lasting.

Especially for objects like buildings and bridges, which are exposed to hard environmental impact and not easy to repaint, project managers and architects focus on the total long-term costs of coating ownership.

Accordingly, the durability of a coating becomes more and



INTRODUZIONE

Un rivestimento è come la cute dell'uomo e deve soddisfare molti requisiti. Oltre alle proprietà estetiche deve proteggere gli oggetti rivestiti dall'irraggiamento UV, dall'umidità e dall'inquinamento, ma deve anche essere traspirabile e preferibilmente facile da pulire e di lunga durata.

In particolare per edifici e ponti, che sono esposti ad un impatto atmosferico molto severo e che non sono facili da riverniciare, project managers e architetti si concentrano sui costi a lungo termine della gestione del rivestimento.

Fig. 1 Cost simulation based on repainting frequency of different coating systems

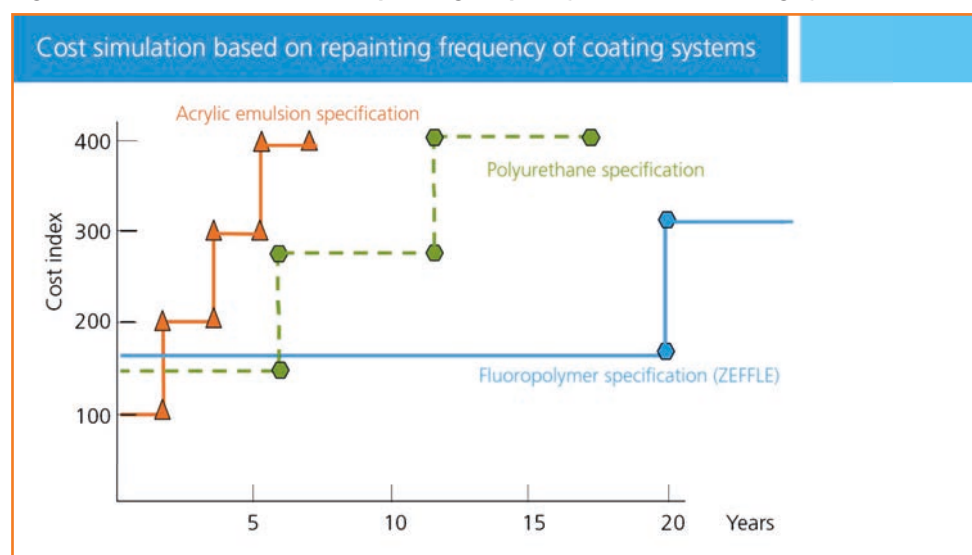


Fig. 1 Simulazione dei costi in base alla frequenza delle operazioni di riverniciatura di diversi sistemi di rivestimento

Di conseguenza, la durabilità dei rivestimenti acquista sempre più importanza e, attualmente, i rivestimenti all'avanguardia ad elevata durabilità sono a base di fluoropolimeri con una vita utile di 20-30 anni rispetto ai 10-15 anni ordinari di un sistema standard. Con la più elevata porzione nella formulazione, il legante rappresenta la tecnologia chiave di un sistema di rivestimento.

Rafforzare i processi chimici del legante è una strategia adeguata per allungare la vita utile di un rivestimento.

Se si considera la frequenza delle operazioni di riverniciatura di diversi sistemi di rivestimento, si osserva facilmente che i costi iniziali più elevati di un rivestimento con legante fluoropolimerico vengono già ammortizzati dopo ~8 anni (Fig. 1).



more important. Today, state-of-the-art coatings with high durability are based on fluoropolymers with lifetimes of 20 – 30 years – compared to the usual 10 – 15 years lifetime of a standard coating. With the largest share in the formulation, the binder is the key technology of a coating

Tab. 1 Comparison of different coating systems

Type Tipo	Durability Durabilità	General Performance Prestazione generale
Fluorocoating (ZEFFLE) Rivestimento a base di fluoro	20 – 30 years 20 – 30 anni	Super Durable Superdurevole
Acrylic urethane coating Rivestimento uretano acrilico	5 – 8 years 5 – 8 anni	Gloss reduction, color change, corrosion, cracks etc. are detected earlier Riduzione della brillantezza, variazioni del colore, screpolature ecc sono rilevate prima
Epoxy coating Rivestimento epossidico	3 – 5 years 3 – 5 anni	
Acrylic coating Rivestimento acrilico	3 – 5 years 3 – 5 anni	

Tab. 1 Confronto fra diversi sistemi di rivestimento

system. Strengthening the chemistry of the binder is a good way to enhance the lifetime of a coating. Looking at the repainting frequency of different coating systems one can easily see that the higher initial cost of a coating with fluoropolymer binder is absorbed after ~8 years (Fig. 1). So why are coatings based on fluoropolymers so durable?

PROPERTIES OF FLUORINATED COATINGS

The carbon-fluorine bond ($E = 485 \text{ kJ/mol}$) is extremely strong and short. Even UV energy ($E = 411 \text{ kJ/mol}$) is not able to crack the C-F bond. The result of this property is a remarkable thermal and chemical stability (Tab. 1) with no consequent coating thickness reduction (chalking effect). When applied to coatings, this stability can give several interesting advantages to the film such as water/oil repellency, non-stick properties / easy cleanability, high weatherability, self-leveling, high chemical resistance and extreme UV and thermal stability. Based on this, one might assume that the higher the fluorine content the better the coating. Unfortunately, the physical properties of “pure” fluoropolymers known as PTFE (PTFE = polytetrafluoroethylene) are not easy to handle and not suitable to conventional coating practice. They are not compatible with other components of coating systems, have poor solubility and have to be processed at very high temperatures to form coherent films. To address these



Quindi ci si domanda come mai i rivestimenti a base di fluoropolimeri siano così resistenti nel tempo?

PROPRIETÀ DEI RIVESTIMENTI FLUORURATI

Il legame fluoro-carbonico ($E = 485 \text{ kJ/mol}$) è estremamente forte e corto. Anche l’energia UV ($E = 411 \text{ kJ/mol}$) non riesce a rompere il legame C-F. L’effetto determinato da questa proprietà è una stabilità termo-chimica considerevole (Tab. 1) senza alcuna riduzione dello spessore del rivestimento (effetto sfarinamento). Quando ci si riferisce ai rivestimenti, questa stabilità può fornire tanti vantaggi interessanti al film, quali la repellenza all’acqua e alle sostanze oleose, le proprietà di non adesione/facile ripulibilità, elevata resistenza agli agenti atmosferici, autolivellamento, elevata resistenza chimica ed eccellente sta-

bilità termica e agli UV. In base a ciò, si potrebbe affermare che quanto maggiore è il contenuto di fluoro tanto superiore è la qualità del rivestimento. Sfortunatamente però, le proprietà fisiche dei fluoropolimeri “puri”, noti come PTFE (PTFE = politetrafluoroetilene) non sono facilmente trattabili e non sono adatti alla pratica convenzionale di applicazione del rivestimento. Essi non sono compatibili con altri componenti dei sistemi di rivestimento, presentano una scarsa solubilità e devono essere trattati a temperature molto alte per formare film adeguati. Per affrontare queste tematiche, Daikin ha messo a punto sistemi ibridi che apportano i vantaggi della fluorochimica a rivestimenti convenzionali. Negli anni 90, Daikin ha lanciato il primo sistema ibrido a base solvente noto con il nome di Zeffle. Il processo chimico del prodotto si basa sul monomero TFE (TFE = tetrafluoroetilene), (utilizzato in PTFE nella tecnologia 4F) e sui monomeri non-fluorurati che formano un copolimero reticolabile. L’unità TFE fornisce durabilità, facile ripulibilità e resistenza chimica e l’altra parte dà la solubilità, la compatibilità e le proprietà filmogene per realizzare il rivestimento. Questi sistemi eguagliano la prestazione dei rivestimenti PVDF (PVDF = poliviniliden fluoruro) ma offrono anche una superiore brillantezza e uno spettro di applicazioni più ampio. Essi possono essere reticolati con gli isocianati in un range di temperature variabile dalla temperatura



issues, Daikin developed hybrid systems bringing the benefits of fluorochemicals to conventional coatings.

In the 1990s, Daikin launched the first hybrid solvent-based system known as Zeffle.

The product chemistry is based on a TFE (TFE=tetrafluoroethylene) monomer (as used in PTFE, 4F technology) and non-fluorinated monomers, building a



ambiente a quelle del coil coating e possono essere reticolati anche con le melammine, così da essere utilizzati sul luogo di lavoro oppure in ambienti industriali. Questi polimeri Zeffle GK sono ampiamente utilizzati per rivestimenti in situ e coil coating e hanno guadagnato terreno nell'area delle applicazioni anticorrosione e con requisiti molto restrittivi.

Fig. 2 Gloss retention and surface analysis of Zeffle GK and acrylic urethane white coating after real exposure time at Miyakojima Island in Okinawa Japan (Annual average conditions: Temperature: 23.7 °C; Humidity: 78%; Total Solar Radiation (horizontal): 5548 MJ/m²)

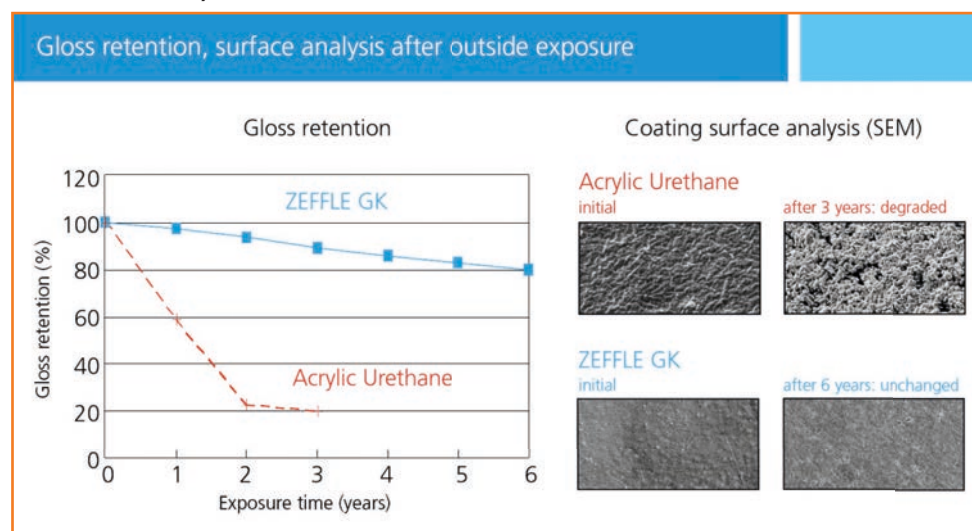


Fig. 2 Ritenzione della brillantezza e analisi superficiale del rivestimento Zeffle GK e uretano acrilico bianco dopo il periodo di esposizione nell'Isola Miyakojima ad Okinawa Giappone (condizioni medie annue: temperatura 23.7°C; umidità: 78%; irraggiamento solare totale (orizzontale): 5548 MJ/m²)

curable copolymer. The TFE unit gives the durability, easy cleanability and chemical resistance and the other part provides solubility, compatibility and film forming properties to make a coating. These systems match the performance of PVDF (PVDF = polyvinylidene fluoride) coatings but also offer higher gloss and broader application.

They can be cured with isocyanates in a range of temperatures from room temperature to coil coating temperatures and can also be cured with melamines, so that they can be used on site or in industrial settings.

These Zeffle GK polymers are widely used in on-site and coil-coatings, and have gained acceptance in heavy-duty

Oltre a questi leganti a base solvente, Daikin ha messo a punto anche le varianti a base acquosa, la serie Zeffle SE. Queste nuove varianti associano in sé il polimero fluorurato e un polimero acrilico offrendo i vantaggi di entrambi. Le resine sono realizzate grazie alla polimerizzazione "a seme" dei due polimeri insieme.

Essi vengono legati in profondità in un'emulsione acquosa dove ogni particella contiene entrambi i polimeri nella concentrazione corretta.

Queste serie di polimeri sono disponibili nelle diverse versioni per combinarsi con tipologie differenti di applicazioni di prodotti vernicianti e di requisiti dettati dalla clientela.

PRESTAZIONE DEI RIVESTIMENTI ZEFFLE RITENZIONE DELLA BRILLANTEZZA

Per osservare la prestazione di questi rivestimenti, i pannelli rivestiti (bianco,

Fig. 3 SEM images of different coating systems before and after super-accelerated weathering test (SUV)

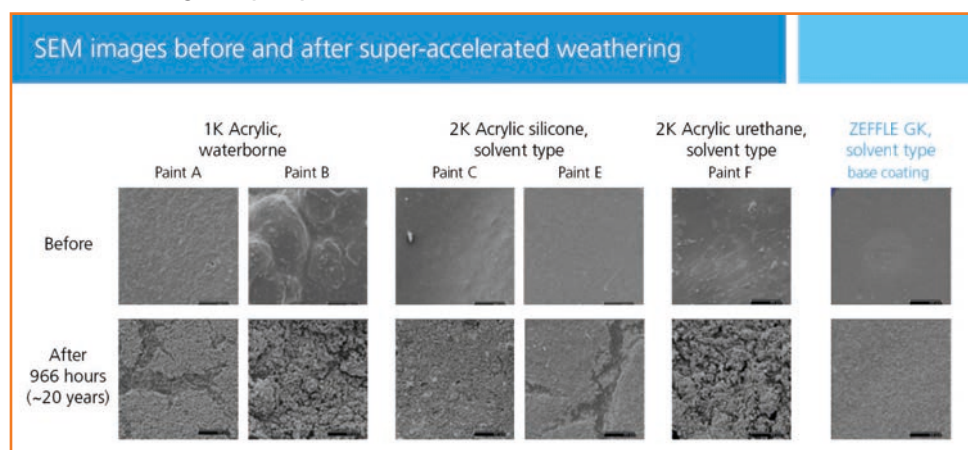


Fig. 3 Immagini SEM di vari sistemi di rivestimento prima e dopo il test dell'invecchiamento atmosferico superaccelerato (SUV)



anti-corrosive applications all around the world. Besides these solvent-based binders, Daikin has also developed water-based grades, the Zeffle SE series. These new grades combine a fluorinated polymer and an acrylic polymer with the benefits of both. The resins are made by seed polymerization of the two polymers together; they are intimately bonded together in an aqueous emulsion where each particle contains both polymers in the correct concentration. These polymers series are available in different grades to match with different types of coating applications and customer requirements.

PERFORMANCE OF ZEFFLE COATINGS

Gloss retention

To have a look at the performance of these coatings, coated (white, TiO_2) panels were stored under real exposure conditions at Miyakojima Island in Japan, in a humid subtropical climate. Gloss retention was observed for several years and compared to a standard acrylic urethane white coating (Fig. 2). After one year, the gloss retention of the Zeffle GK coating was still at close to 100%, whereas the gloss retention of the acrylic urethane had reduced to 60%.

After three years, the surface analysis with a scanning electron microscope (SEM) shows a high degree of degradation of the acrylic urethane coating. The surface of the Zeffle coating remains unchanged after 6 years.



TiO_2) sono stati stoccati in condizioni reali di esposizione nell'Isola Miyakojima in Giappone, in un clima subtropicale umido.

La ritenzione della brillantezza è stata osservata per diversi anni e confrontata con i rivestimenti bianchi uretano acrilici (Fig. 2).

Dopo un anno, la ritenzione della brillantezza del rivestimento Zeffle GK era ancora vicino al 100%, mentre la ritenzione della brillantezza dell'uretano acrilico si era ridotta al 60%.

Dopo tre anni, l'analisi superficiale con la microscopia a scansione elettronica (SEM) presenta un grado elevato di degradazione nel rivestimento uretano acrilico. Al contrario, la superficie del rivestimento Zeffle rimane integra anche dopo 6 anni.

Fig. 4 Thickness retention after 2000 h QUV-B (ASTM D 4587) of Zeffle white topcoat and PU white topcoat

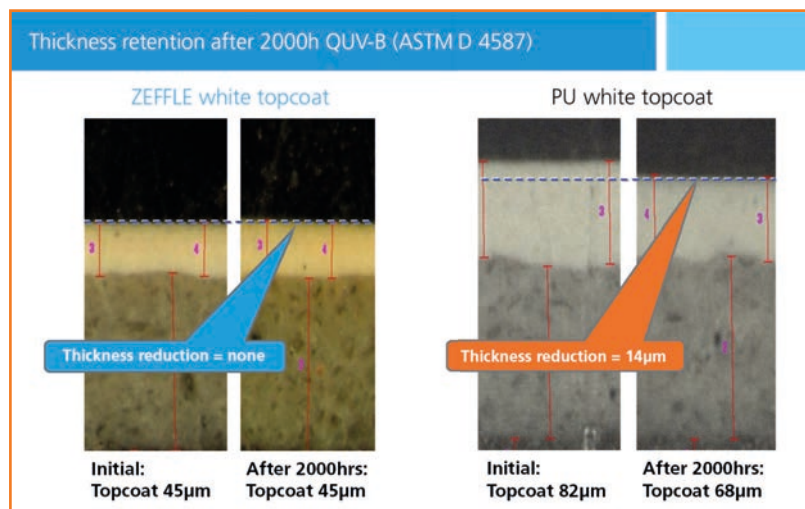


Fig. 4 Ritenzione dello spessore dopo 2000 ore QUV-B (ASTM D 4587) della finitura bianca Zeffle e bianca PU

TEST DELL'INVECCHIAMENTO ATMOSFERICO ACCELERATO

Risultati simili sono ottenibili con il test dell'invecchiamento atmosferico accelerato e/o superaccelerato (Fig. 3).

1000 ore in una cabina per test dell'invecchiamento atmosferico superaccelerato (SUV) simula circa 20 anni di esposizione in condizioni reali.

Le superfici di vari sistemi di rivestimento sono poi analizzati con SEM. La superficie del rivestimento Zeffle GK rimane quasi del tutto uguale dopo 966 ore nella cabina SUV.

In qualsiasi altro sistema di rivestimento presentato nella Figura 3, si osservano molte screpolature, punte di spillo, sfarinamento e

Fig. 5 Chemical resistance of Zeffle white coating and Polyurethane white coating

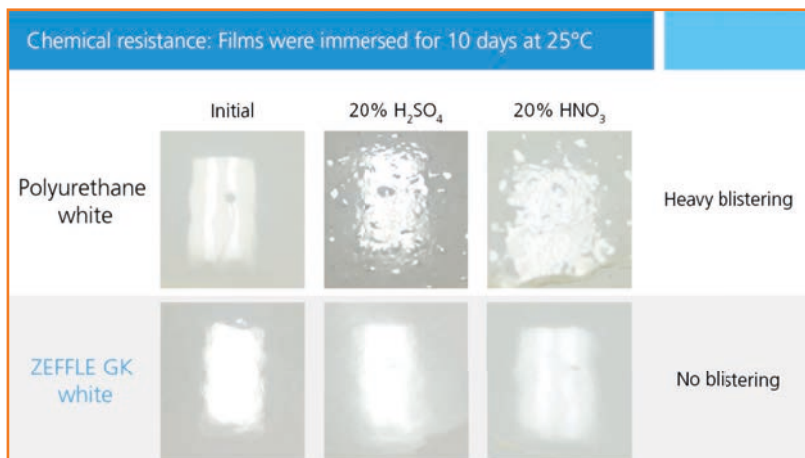


Fig. 5 Resistenza chimica del rivestimento bianco Zeffle e del rivestimento bianco poliuretanico



ACCELERATED WEATHERING

Similar results can be obtained by accelerated and/or super accelerated weathering test (Fig. 3). 1000 h in a super accelerated weathering test (SUV) simulates approximately 20 years of real exposure.

The surfaces of different coating systems are then analyzed by SEM. The surface of the Zeffle GK coating remains almost unchanged after 966 hours in a SUV. In every other coating system shown in Figure 3, a lot of cracks, pinholes, chalking and flaking are detected.

THICKNESS RETENTION

Looking at the cross-section before and after accelerated weathering test according to ASTM D 4587 (2000 h QUV-B), the thickness reduction of the coating can be detected by SEM images (Fig. 4). For Zeffle GK white top coat, no thickness reduction was detected, whereas the PU white top coat reduced from 82 μm to 68 μm (reduction of 14 μm). This picture points out clearly that the performance is based on the unique chemistry of Zeffle and does not depend on the thickness of the coating.

Accordingly, the required thickness of a layer of Zeffle coating can be much lower than for other coatings. As a result, Zeffle coatings are very much competitive when looking at price per m^2 .

CHEMICAL RESISTANCE

The chemical resistance of Zeffle coating was checked and compared to a standard Polyurethane coating by immersion in sulfuric acid (20%) and nitric acid (20%). After 10 days the white coating is unchanged and no blisters can be observed. In contrast to these findings, the Polyurethane white coating shows many blisters after immersion in acid.

CORROSION RESISTANCE

Corrosion resistance of Zeffle base coating, conventional alkyd resin base coating and waterborne acrylic emulsion was analyzed by salt spray test according to ISO 7253 (Fig.



desquamazione.

CONSERVAZIONE DELLO SPESSORE

Nell'analisi della superficie nella sezione trasversale prima e dopo aver eseguito il test dell'invecchiamento atmosferico, in base a ASTM D 4587 (2000 h QUV-B), la riduzione dello spessore del rivestimento può essere rilevata grazie alle immagini SEM (Fig. 4). Per quanto riguarda la finitura bianca Zeffle GK, non è stata rinvenuta nessuna riduzione dello spessore, mentre la finitura PU bianca si era ridotta da 82 μm a 68 μm (riduzione di 14 μm).

La Figura 3 mostra chiaramente che la prestazione si basa sulla chimica unica di Zeffle e non dipende dallo spessore del rivestimento.

Per questo, lo spessore richiesto di uno strato di rivestimento Zeffle può essere di gran lunga inferiore rispetto ad altri rivestimenti. Quindi, questi rivestimenti sono molto più competitivi se si tiene conto del prezzo per m^2 .

RESISTENZA CHIMICA

La resistenza chimica del rivestimento Zeffle è stata verificata e confrontata con il rivestimento poliuretanico mediante immersione nell'acido solforico (20%) e acido nitrico (20%). Dopo 10 giorni il rivestimento bianco Zeffle risulta essere immutato e non presenta nessuna bolla. Contrariamente a questi dati, il rivestimento bianco poliuretanico presenta molte bolle a seguito dell'immersione nell'acido.

RESISTENZA ALLA CORROSIONE

La resistenza alla corrosione del rivestimento di base Zeffle, del rivestimento a base di resine alchidiche convenzionali e dell'emulsione acrilica a base acquosa è stata analizzata eseguendo il test della nebbia salina in base ad ISO 7253 (Fig. 6). Dopo un'esposizione della durata 2000 ore con spruzzatura di acqua salina al 5%, l'unico segno di corrosione del rivestimento Zeffle si può osservare solo nella parte

Fig. 6 Corrosion resistance measured by salt spray test (2000h, 5% salt water spray; according to ISO 7253)

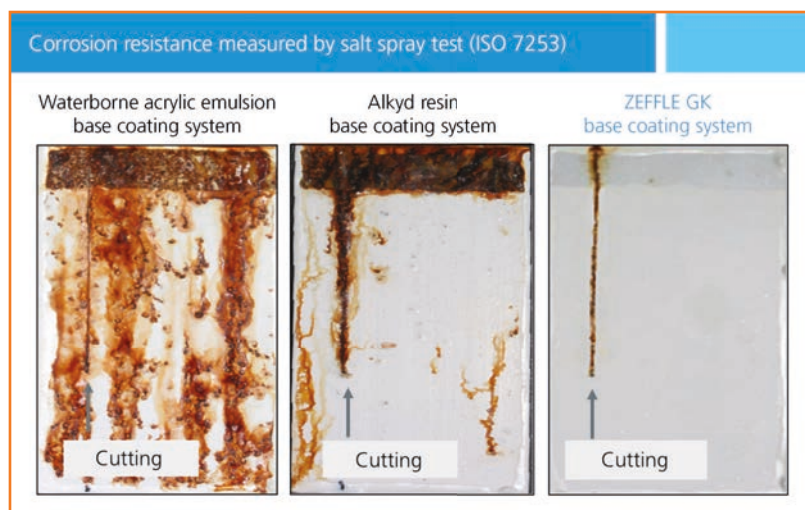


Fig. 6 Resistenza al processo corrosivo misurato con il test della nebbia salina (2000 ore, spray di acqua salina al 5% secondo ISO 7253)



6). After 2000 h exposure of 5% salt water spray the only corrosion of the Zeffle coating can be observed at the cutting edge.

The Alkyd resin base coating and the acrylic emulsion base coating even more so, show strong corrosion not only on the cutting edge but also on other parts.

CONCLUSION

The results shown in this article clearly demonstrate the advantages of Fluoropolymer coatings when it comes to easy cleanability, gloss retention, chemical and corrosion resistance and overall durability.

Based on strong fluorochemistry these coatings can survive the toughest environmental conditions. Strong UV irradiation never mind. Aggressive chemicals never mind. Corrosive conditions never mind! While coming at a higher initial cost, Zeffle's high durability requires less frequent repainting, meaning lower maintenance costs down the road. The lower required coating thickness means less material is required per m². In summary, looking at total cost of ownership, these coatings are very much competitive.



incisa. Il rivestimento a base di resina alchidica e ancora di più quello a base di emulsione acrilica, mostrano segni evidenti di corrosione non soltanto nella parte incisa ma anche in altri punti.

CONCLUSIONE

I risultati presentati in questo articolo dimostrano chiaramente i vantaggi offerti dai rivestimenti fluoropolimerici quando si desidera ottenere facile ripulibilità, ritenzione della brillantezza, resistenza chimica e alla corrosione e durabilità in generale. Grazie alla forte chimica del fluoro, questi rivestimenti possono resistere a condizioni ambientali molto severe. Forte irraggiamento UV? Non importa. Agenti chimici aggressivi? Non importa. Condizioni corrosive? Non importa.

Se si affronta il tema dei costi iniziali più alti, l'elevata durabilità di Zeffle richiede un numero inferiore di operazioni di riverniciatura, quindi i costi di manutenzione risultano infine inferiori. Il minor spessore richiesto significa una quantità inferiore di rivestimento per m². Per concludere, se si tiene conto del costo totale di gestione, questi rivestimenti risultano molto più competitivi.