

1K hydrophobic binders for anti-corrosion primers and DTM topcoats

Leganti 1K idrofobi per primer anticorrosione e finiture DTM



T. Bernhofer



J. Pilger

Thomas Bernhofer and Jan Pilger, SYNTHOMER Deutschland GmbH



INTRODUCTION

Anti-corrosion primers and direct-to-metal (DTM)-coatings are protective coatings with a primary function of protecting against corrosion. A secondary purpose is to maintain aesthetical aspects and value of expensive goods such as cars, trucks and aeroplanes. Corrosion creates damages of approx. 3-4 % GDP^[1] on an annual basis and therefore has an global economic impact of approx. 3.300 billion USD^[2].

CORROSION CATEGORIES AND TEST-PROCEDURES

One of the more common strategies for protecting the metals is to cover them with organic coatings. The coating system can consist of several layers, starting from a single layer / monocoat e.g DTM up to three layers (primer, intermediate coat and



INTRODUZIONE

I primer anticorrosione e i rivestimenti diretti-su-metallo (DTM) sono rivestimenti protettivi dotati della funzione primaria di proteggere dal processo corrosivo. Una seconda finalità funzionale è la conservazione delle proprietà estetiche e del valore di merci dispendiose quali le automobili, i mezzi di trasporto pesante e gli aeroplani. La corrosione causa un danno pari a circa il 3-4% del Prodotto Interno Lordo^[1] su base annuale e quindi, essa produce un impatto economico pari a circa 3.300 miliardi di USD^[2].

CATEGORIE E PROCEDURE DI TEST DEL PROCESSO CORROSIONE

Una delle tecniche più comuni per proteggere i metalli consiste nel rivestirli con prodotti organici. Il sistema di rivestimento può essere costituito da vari strati, a partire da uno strato singolo/monostrato, ad es. DTM fino a tre strati (primer, intermedio e finitura). Il sistema di rivestimento scelto dipende dall'esposizione all'ambiente, definito in base alle seguenti classi di corrosione EN ISO 12944-2) (Fig. 1). Al fine di ottenere un grado sufficiente di protezione, il rivestimento viene esaminato solitamente esponendolo alla nebbia salina e anche al test della condensazione.

Le durate dell'esposizione dipendono dalla classe di corrosione mirata, suddivise in bassa, media e alta. Per quanto concerne la classe di corrosione C5-1, si esegue anche il controllo della resistenza chimica per 168 ore, in base alla ISO 2812-1. La prestazione anticorrosione viene esaminata in

Fig. 1 EN ISO 12944-2 corrosion classes

Category	Application	Demand	Test-procedure
C1		<ul style="list-style-type: none"> Low demand: 2 – 5 years Internal steel-work: Heated buildings passive atmospheres Unheated with possible condensation External steel: Rural, limited environmental factors 	<ul style="list-style-type: none"> No salt spray C2: 48 – 120 h CC
C2			
C3		<ul style="list-style-type: none"> Medium demand: 5 – 15 years Internal steel-work: Heated buildings with condensation Unheated with possible condensation External steel: Urban and industrial atmospheres Moderate SO2 pollution 	<ul style="list-style-type: none"> C3: 120 - 480 h SS C3: 48 - 240 h CC C4: 240 - 720 h SS C4: 120 - 480 h CC
C4			
C5-I		<ul style="list-style-type: none"> High demand: > 15 years Industrial and coastal environments 	<ul style="list-style-type: none"> C5-I: 480 - 1440 h SS C5-I: 240 - 720 h CC C5-M: 480 - 1440 h SS C5-M: 720 - 1440 h CC
C5-M			

Fig. 1 Classi corrosione EN ISO 12944-2



top-coat). The coating system of choice depends on the environmental exposure, which is defined according to the following EN ISO 12944-2 in corrosion classes (Fig. 1). To attain a sufficient protection level, the coating is usually tested for exposure to salt-spray and also via a condensate climate test. The exposure time depends on the target corrosion class, which is further sub-divided into low, medium and high/long. For the corrosion class C5-I additionally a 168 h chemical resistance check according ISO 2812-1 is also performed. The anti-corrosive performance is tested according to ISO 9227 in a salt-spray chamber with a 5% sodium-chloride solution at 35°C and pH7. Depending on the required corrosion class the duration will range from 120 h up to 1440 h. The resistance against damages caused by high humidity, such as blister formation, water-whitening or bleaching, is tested via a constant condensate climate test according to ISO 6270-1. Depending on the corrosion class the duration can range from 48 h up to 1440 h. In specific cases water immersion can also be tested in classes Im1, Im2 and Im3 according to



base alla ISO 9227 nella cabina del test della nebbia salina con una soluzione al 5% di cloruro di sodio a 35° e pH7. A seconda della classe di corrosione richiesta, la durata varia da 120 h fino a 1440 h. La resistenza ai danneggiamenti causati dall'elevato tasso di umidità, come la formazione di vesciche e l'imbianchimento viene testata con il test della condensa, secondo ISO 6270-1. In base alla classe di corrosione, la durata può variare da 48 ore a 1440 ore. In casi specifici, anche l'immersione in acqua può essere esaminata nelle classi Im1, Im2 e Im3, in base ad ISO 2812-2 per determinare l'entità del danno dalla formazione di bollicine o di imbianchimento. La durata del test può variare da 2000 a 3000 ore.

CORRELAZIONE FRA L'IDROFOBIA E LA PRESTAZIONE ANTICORROSIONE

La corrosione in questo caso particolare è definita come degradazione dei metalli nel corso del tempo per reazione redox localizzata. Il processo corrosivo richiede sempre



ISO 2812-2 to determine extent of damages from blister formation or bleaching. The test-duration can range from 2000 h up to 3000 h.

CORRELATION BETWEEN HYDROPHOBICITY AND ANTI-CORROSION PERFORMANCE

Corrosion in this particular case is defined as degradation of metals over time by localized redox-reaction. The corrosion process always requires the presence of a metal substrate e.g. iron (Fe), along with oxygen and water. Electrolyte solutions such as aqueous sodium-chloride can significantly speed up the corrosion process. Since the corrosion process can be regarded as an aqueous transport process, a more hydrophobic coating preventing moisture / liquid water getting to the metal surface should in theory give better protection to the metal substrate than a less hydrophobic coating. To determine hydrophobicity contact angle measurements and electrochemical impedance methods were selected as relevant test procedures. The contact angle measurement uses information about the wetting behaviour of a coating with different liquids (water, 1,5-pentanediol and diiodomethane). The surface energy of a coating is determined by mathematical analysis of the development of the contact angle of a droplet of a test-liquid over time. In general a high surface energy involves a lower contact angle and low hydrophobicity (wide spreading of the droplet). At low surface energy level the contact angle will be higher and the droplet will spread significantly less, indicating a higher hydrophobicity. The electrochemical impedance is the time-dependent measurement of current, voltage and phase-shift in a defined frequency range. The test is performed with a 3% sodium-chloride solution. The water-uptake is calculated by mathematical analysis.

TEST OF ACRYLICS AND STYRENE ACRYLICS

Self-crosslinking 1K single phase acrylic and styrene-acrylic dispersions were chosen for the tests. These polymers comprised both available market products and also novel experimental grades. In order to have a range of "normal" and hydrophobic binders pure-acrylics (RAD), styrene-acrylics (SAD) and VeoVa 10™ modified acrylics (VAD) and styrene-acrylics (VSA) were selected. The VeoVa 10™ monomer is well known as a very hydrophobic vinylester monomer. The pure-acrylics and

Fig. 2 Corrosion process^[3]

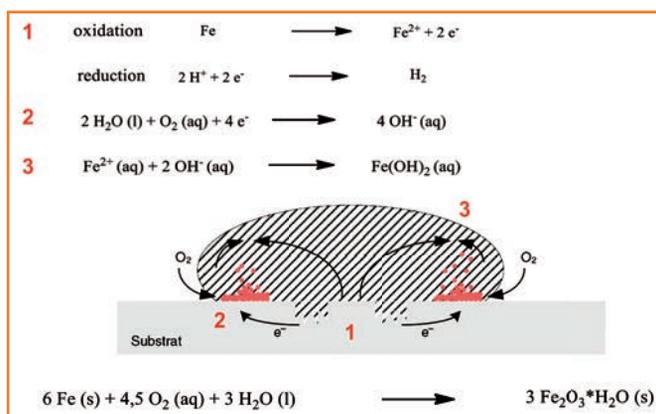


Fig. 2 Processo corrosivo^[3]



la presenza di un substrato metallico, ad es. il ferro (Fe), con ossigeno e acqua. Le soluzioni elettrolitiche come il cloruro di sodio acquoso possono velocizzare in modo significativo il processo corrosivo. Dal momento che il processo corrosivo può essere considerato un processo di trasporto acquoso, un rivestimento più idrofobo che previene l'infiltrazione di umidità e acqua nella superficie metallica dovrebbe teoricamente

fornire una protezione maggiore al substrato metallico rispetto ad un rivestimento meno idrofobo.

Per determinare l'idrofobia, sono state selezionate come procedure di test rilevanti, le misure dell'angolo di contatto e i metodi di impedenza elettrochimica.

La misura dell'angolo di contatto utilizza informazioni sulla risposta alla bagnabilità di un rivestimento con vari liquidi (acqua, 1,5-pentanediolo e diiodometano). La tensione superficiale di un rivestimento è determinata con l'analisi matematica dello sviluppo dell'angolo di contatto di una goccia di liquido da test nel corso del tempo. In generale, un'alta tensione superficiale implica un angolo di contatto inferiore e una ridotta idrofobia (ampia diffusione della goccia). In condizioni di bassa tensione superficiale, l'angolo di contatto è superiore e la goccia si propaga di meno, a indicare una superiore idrofobia.

L'impedenza elettrochimica è la misura con la variabile temporale di corrente, voltaggio e cambio di fase in un range di frequenze definito. Il test viene eseguito con una soluzione di cloruro di sodio al 3%. L'assorbimento di acqua è calcolato con analisi matematica.

TEST DELLE ACRILICHE E STIRENE ACRILICHE

Per compiere i test, sono state scelte dispersioni acriliche e stirene-acriliche 1K autoreticolanti. Questi polimeri comprendevano sia i prodotti disponibili sul mercato che le varianti sperimentali di nuova generazione. Al fine di ottenere una serie di leganti "normali" e idrofobi, sono state selezionate le acriliche pure (RAD), le stirene-acriliche (SAD), le acriliche modificate VeoVa 10™ (VAD) e le stirene acriliche (VSA). Il monomero VeoVa 10™ è noto come monomero vinilestere idrofobo.

Le acriliche pure e le acriliche a modificazione VeoVa si

Fig. 3 Untreated samples

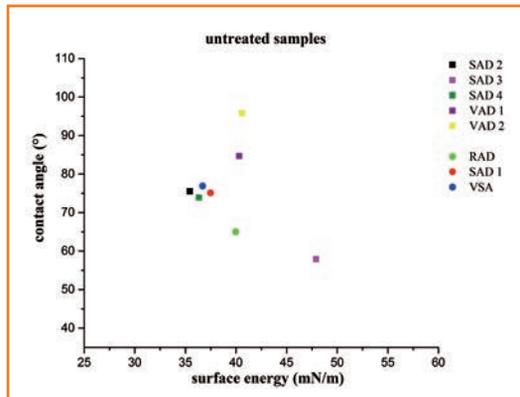


Fig. 3 Campioni non trattati

Fig. 4 Samples after 720 h salt-spray test

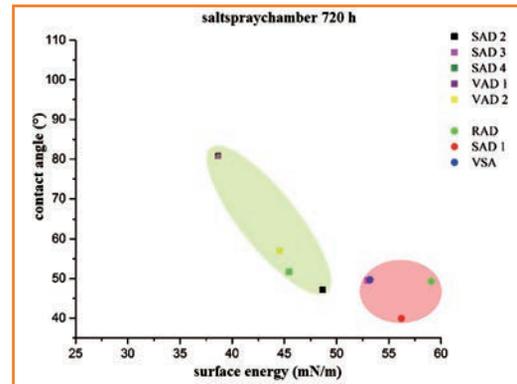


Fig. 4 Campioni dopo il test della nebbia salina della durata di 720 ore



Veova-modified acrylics are suitable for DTM-topcoats and anti-corrosion primers - due to better UV resistance - whereas the styrene-acrylics are generally only suitable for anti-corrosive primers or non-decorative monocoats. The corrosion-protection tests were carried out according to C4 (long) = 720 h saltspray test ISO 9227 and 480 h condensate climate ISO 6270-1. For all binders a test-formulation using red ironoxide, talc and Heucophos ZCP plus as anti-corrosive pigment was used. Coalescents were added where necessary to adjust for minimum film formation temperature (MFFT) to a similar value and adjustments were also made for polymer solids content. The substrate was degreased cold-rolled steel. The coatings were applied by spray-coating with 80-100 µm dry film thickness (DFT) and drying at room temperature.

TEST-RESULTS CONTACT ANGLE

As a reference the coated panels the contact angle was measured with a water droplet prior to the salt-spray test (untreated samples). There were significant differences visible with low contact angles like sample SAD1 and very high like sample VAD2. The contact angle measurements with a water-droplet after 720 h salt-spray tests revealed some significant changes vs the untreated samples. Some of them show a high loss of measured contact angle and



addiscono alle finiture DTM e ai primer anticorrosione, per la loro superiore resistenza agli UV, mentre le stirene-acriliche sono adatte generalmente soltanto ai primer anticorrosione oppure ai monostrati non-decorativi. I test della protezione dalla corrosione sono stati eseguiti in base a C4 (lungo) = test della nebbia salina della durata di 720 h, ISO 9227 e 480 con camera di condensazione, ISO 6270-1.

Per tutti i leganti è stata usata una formulazione da test a base di rosso ossido di ferro, talco ed Heucophos ZCP plus come pigmento anticorrosione. Sono stati poi aggiunti i coalescenti, laddove necessario, per regolare la temperatura di filmazione minima (MFFT) a un valore simile e le regolazioni hanno riguardato anche il contenuto solido del polimero. Il substrato era acciaio laminato a freddo sgrassato. I rivestimenti sono stati applicati con tecnica a spruzzo e spessore del film secco di 80-100 µm (DFT) e con essiccazione a temperatura ambiente.

RISULTATI DEL TEST DELL'ANGOLO DI CONTATTO

Come campione per i pannelli rivestiti, è stato misurato l'angolo di contatto con una goccia d'acqua prima di eseguire il test della nebbia salina (campioni non trattati).

Sono state visualizzate molte differenze con gli angoli di contatto ridotti come il campione SAD 1 e molto alti come nel campione VAD 2. Le misure dell'angolo di contatto con una goccia d'acqua dopo aver eseguito i test della nebbia salina della durata di 720 ore, hanno rivelato alcune variazioni significative rispetto ai campioni non trattati. Alcuni di essi hanno mostrato una perdita elevata dell'angolo di contatto misurato ed altri minori riduzioni. Si può

Fig. 5 Test-results electrochemical impedance

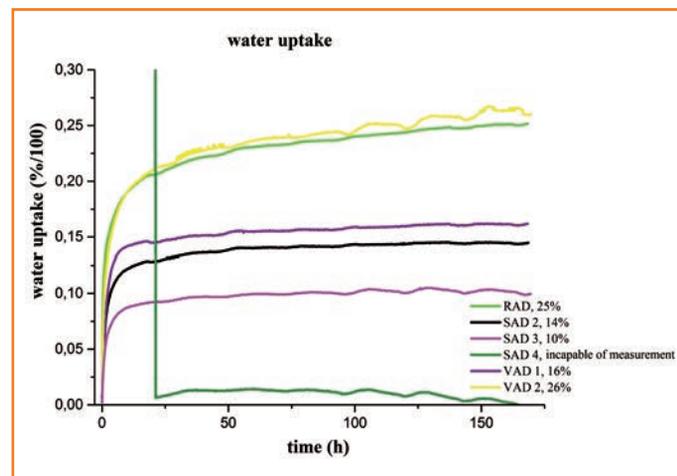


Fig. 5 Risultati del test di impedenza elettrochimica



some only a minor reduction. It can be concluded that the samples in the red circle (RAD, SAD 1 and VSA) behave 3 poorly and show low hydrophobicity compared to the grades in the green circle (VAD1, SAD 2, SAD 3).

TEST-RESULTS ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE

The coated, untreated (not exposed to salt-spray test) panels have been exposed for 168 h to the electrochemical impedance test. In this test SAD 2, SAD 3 and VAD 1 again scored very



concludere che i campioni nel cerchio rosso (RAD, SAD 1 e VSA) danno una risposta carente e bassa idrofobia rispetto alle varianti del cerchio verde (VAD1, SAD 2, SAD 3).

RISULTATI DEL TEST DELL'IMPEDENZA ELETTROCHIMICA

I pannelli rivestiti (non soggetti al test della nebbia salina) sono stati esposti per 168 ore al test dell'impedenza elettrochimica.

Fig. 6 Test-results after 720 h salt-spray test ISO 9227

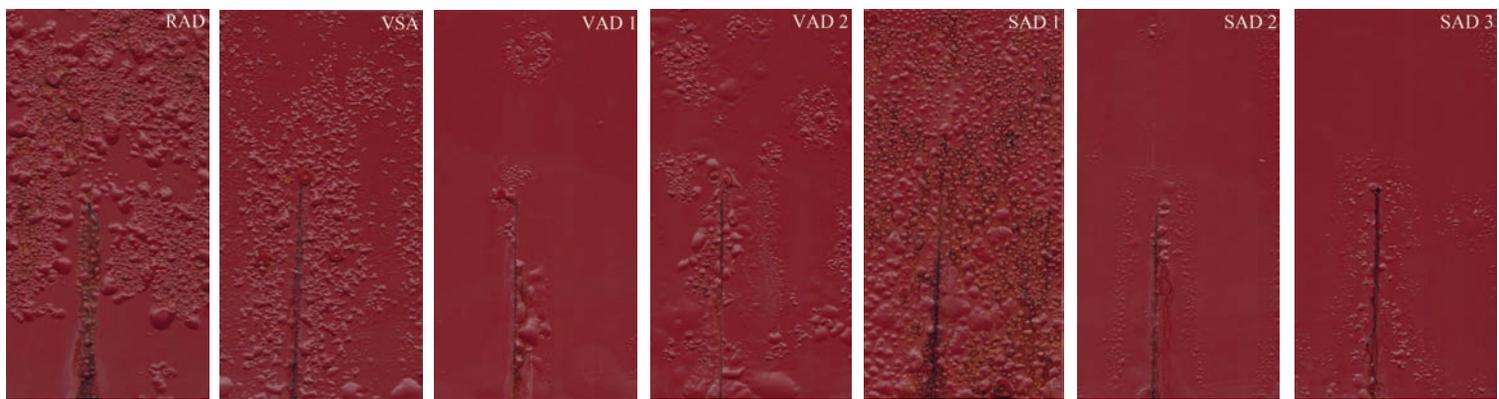


Fig. 6 Risultati del test della nebbia salina dopo 720 ore ISO 9227

well with low water uptake results, whereas RAD and VAD2 scored poorly with high water-uptake values. Sample SAD 4 could not be measured.

The coated panels were dried 7 days at room temperature and 1 day at 50°C. After a controlled damage with a knife (scribe down to the metal surface) the panels have been exposed to 720 h salt-spray test according to ISO 9227. It is obvious that the samples RAD, VSA, SAD and also VAD 2 show quite poor anticorrosion performance, whereas SAD 2, VAD 1 and SAD 3 are doing rather well. For the high performing samples VAD 1 and SAD 2 cross-cuts were

In questo test SAD 2, SAD 3 e VAD 1 hanno totalizzato un buon punteggio con il risultato di un ridotto assorbimento di acqua, mentre RAD e VAD 2 hanno dato un punteggio piuttosto scarso con alti valori di assorbimento idrico. Non è stato possibile misurare il campione SAD 4.

I pannelli rivestiti sono stati essiccati per 7 giorni a temperatura ambiente e per 1 giorno a 50°C. Dopo aver apportato un'incisione controllata con un coltello (pennino nella superficie metallica) i pannelli sono stati esposti per 720 ore al test della nebbia salina, in base a ISO 9227.

Fig. 7 REM/EDX analysis

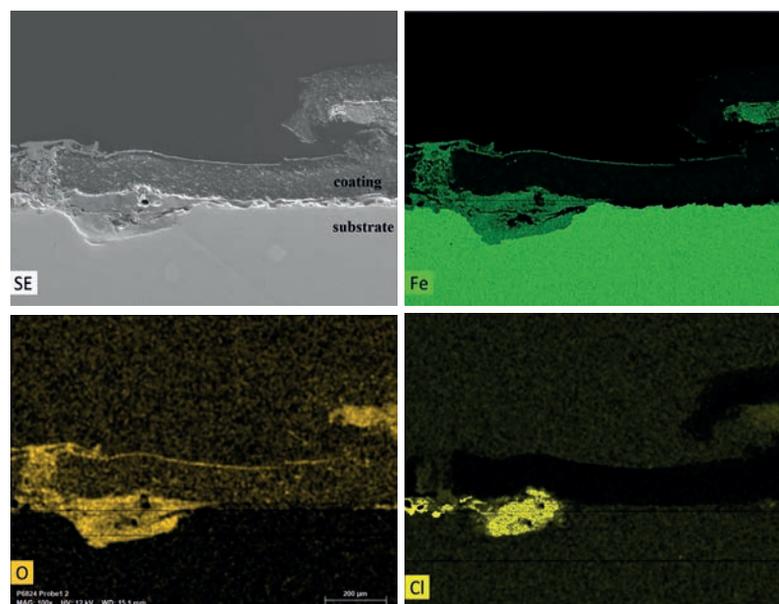


Fig. 7 Analisi REM/EDX



made at the scribe and then investigated via REM / EDX to analyse for indications of special hydrophobic behaviour with both binders. At the left edge the scribe is visible.

The element analysis for the chloride-ions shows a considerable presence at the scribe, but no presence in the undamaged coating film or at the interface to the metal substrate. This is clear evidence that the electrolyte solution did not penetrate into the coating, nor did it reach the metal surface to support the corrosion process.

IN SUMMARY:

1. Binders that show a high contact angle both before and after the salt-spray test perform better for corrosion-protection, compared to those that show low contact angles before and after the test.
2. Binders offering a low water uptake in the electrochemical impedance test perform better in corrosion protection than samples with high water-uptake. The correlation in this case is even closer than for the contact angle measurements.
3. The absence of chloride-ions in the REM/EDX-measurements, both in the undamaged coatings film and at the metal substrate indicates that no water / electrolyte solution penetrated the film. This can be interpreted as hydrophobic behaviour.

CONCLUSION

Increased hydrophobicity is a key factor towards obtaining good performance in corrosion protection, as confirmed by measurements of contact angle and electrochemical impedance. The excellent performance of binders such as VAD1 (VeoVa 10™ modified acrylic dispersion) and SAD2 (styrene-acrylic) can be transferred into improved market products. Electrochemical impedance shows a close correlation to the salt-spray test-results. A positive side-effect is that this testmethod can be applied to untested coated panels and therefore can be used as a fast screening method both for the binder and for coatings development.

REFERENCES:

- [1]: Christ, U.; Nothelfer-Richter, R. Farbe und Lack. 2016 (05), 22-23
- [2]: Gagro, D. Farbe und Lack. 2013 (12), 12-15
- [3]: Jones, D. A. Principles and prevention of corrosion; Prentice Hall: Upper Saddle River, 1996.
- [4]: Contact angle. <https://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/kontaktwinkel>.
- [5]: University of applied sciences Niederrhein, Report experimental set-up electro-chemical impedance.



Appare evidente che i campioni RAD, VSA, SAD e anche VAD 2 mostrano una prestazione anticorrosione carente, mentre SAD 2, VAD 1 e SAD 3 forniscono buoni risultati. Per quanto riguarda i campioni ad alta prestazione VAD 1 e SAD 2 sono state effettuate quadrettature al pennino per poi essere analizzati mediante REM/EDX per l'analisi delle indicazioni di una risposta idrofoba speciale con entrambi i leganti.

Nel margine sinistro l'incisione è visibile. L'analisi elementare per gli ioni cloruro mostra un segno considerevole al pennino, ma nessun segno nel rivestimento non inciso oppure nell'interfaccia con il substrato metallico.

Si tratta di una chiara prova che la soluzione elettrolitica non sia stata assorbita dal rivestimento, né che questa abbia raggiunto la superficie metallica aggravando il processo corrosivo.

RIASSUMENDO

1. I leganti che presentano un angolo di contatto ampio sia prima che dopo il test della nebbia salina, offrono una prestazione più soddisfacente nella protezione dal processo corrosivo rispetto a quelli con ridotto angolo di contatto prima e dopo il test.
2. I leganti con ridotto assorbimento di acqua nel test di impedenza elettrochimica offrono una prestazione migliore nella protezione dalla corrosione rispetto ai campioni con elevato assorbimento di acqua. In questo caso la correlazione è ancora più verosimile rispetto al caso delle misure dell'angolo di contatto.
3. L'assenza di ioni cloruro nelle misure REM/EDX, sia nei rivestimenti integri che nel substrato metallico indica che nessuna soluzione acqua/elettrolita è penetrata nel film. Questa può essere considerata una risposta idrofoba.

CONCLUSIONI

La superiore idrofobia è un fattore chiave per ottenere una prestazione soddisfacente nella protezione dalla corrosione, come confermato dalle misure dell'angolo di contatto e dell'impedenza elettrochimica.

La prestazione eccellente di leganti quali VAD1 (dispersione acrilica con modificazione VeoVa 10™) e SAD2 (stirene-acriliche) può essere trasferita ai prodotti migliorati sul mercato. L'impedenza elettrochimica mostra una forte correlazione con i risultati del test della nebbia salina. Un effetto collaterale positivo è che questo metodo di test può essere applicato a pannelli rivestiti non esaminati e quindi può essere utilizzato come metodo di selezione veloce sia per il legante che per lo sviluppo dei rivestimenti.