

High performance, durable and long-lasting Coil coatings based on 4F-FEVE binder technology

Coil coating di alta prestazione e durevoli realizzati con la tecnologia del legante 4F-FEVE

Muhammad Farooq, Simon Pelz - DAIKIN CHEMICAL EUROPE GmbH

 Depending on the application, coatings have to fulfil very diverse requirements. These are normally good visual appearance, weatherability, corrosion protection, chemical resistance, cleanability and hardness. Additionally, these properties should sustain for a long time and preferably without any maintenance or recoating. The durability of a coating system becomes especially important for objects which are not easy to repaint and are exposed to harsh environmental conditions.

Binder is the key technology of a coating with the highest share in formulation. The main performance of the coating e.g. adhesion, gloss, flexibility, compatibility of different additives and pigments is mainly determined by the binder. Therefore, strengthening the chemistry of binder is an effective way to enhance the lifetime of a coating.

Organofluorine compounds are known for their extreme stability. The carbon-fluorine bond ($E = 485 \text{ kJ/mol}$) is extremely strong and short. Even UV light ($E = 411 \text{ kJ/mol}$) is not able to crack the C-F bond which results in its remarkable thermal and chemical stability. When applied to coatings, this stability can give several interesting advantages to the film such as non-stick properties/easy cleanability, high weatherability, high chemical and

 *In base all'applicazione, i rivestimenti devono soddisfare molti differenti requisiti; questi sono solitamente le buone proprietà estetiche, la resistenza agli agenti atmosferici, la resistenza alla corrosione, ai prodotti chimici, la ripulibilità e la flessibilità meccanica. Inoltre, queste proprietà dovrebbero conservarsi per un lungo periodo di tempo, preferibilmente, senza richiedere operazioni di manutenzione o di riverniciatura. La durabilità di un sistema di rivestimento diventa particolarmente importante per oggetti non facili da riverniciare oppure che sono esposti a condizioni climatiche molto severe.*

Quella del legante è la tecnologia chiave per un rivestimento con la parte più consistente nella formulazione. La prestazione principale del rivestimento, ad esempio l'adesione, la brillantezza, la flessibilità e la compatibilità di diversi additivi e pigmenti è determinata principalmente dal legante.

Quindi, rinforzare i processi chimici del legante rappresenta una efficace modalità per migliorare la vita utile di un rivestimento.

I composti organoflorurati sono noti per la loro grande stabilità. Il legame carbonio-fluoro ($E = 485 \text{ kJ/mol}$) è molto forte e corto. Anche i raggi ultravioletti ($E = 411 \text{ kJ/mol}$) non riescono a rompere il legame C-F che si rivela



solvent resistance and extreme UV and thermal stability.

In the 1990's, Daikin launched the first hybrid solvent-based binder system known as Zeffle GK (Fig. 1). The Zeffle GK chemistry is based on a TFE (TFE= tetrafluoroethylene, 4F technology) monomer and non-fluorinated monomers (vinyl ester or ether) which build a curable copolymer. It is also termed as 4F-FEVE (fluoroethylene Vinyl Ether) technology. The TFE unit gives the durability, easy cleanability, chemical and heat resistance and the other monomer provides solubility, compatibility and film forming properties to the paint film. Being a polyol, Zeffle GK resin can be cured with isocyanates or melamines in a range from room to coil coating temperatures. Handling of Zeffle GK polymer is also very easy and flexible i.e. on-site (brush, spray roller), industrial (printing, spraying) and coil coating



estremamente stabile sia dal punto di vista termico che chimico. Quando si applica ai rivestimenti, questa stabilità può offrire al film numerosi vantaggi interessanti, ad esempio le proprietà di non collosità/

Fig. 1 - Chemical structure of Zeffle GK resin

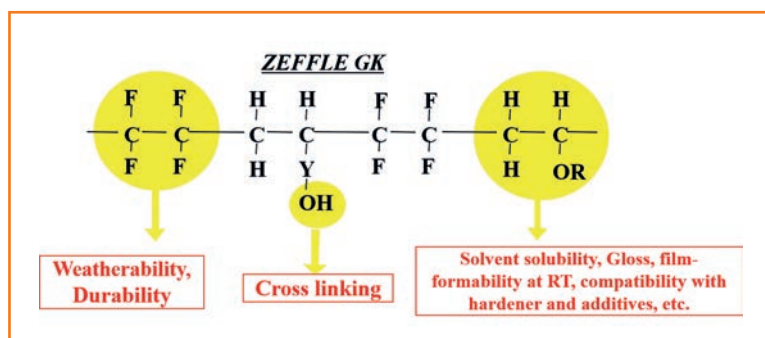


Fig. 1 - Struttura chimica della resina Zeffle GK

Tab. 1 - Basic properties of Zeffle GK polymer

Property Proprietà	Value & Unit Valore e Unità	Test method Metodo di test
Appearance Aspetto	Clear and transparent Chiaro e trasparente	Visual inspection Ispezione visiva
Polymer content Contenuto polimerico	6m ass%	ISO 35
Solvent Solvente	Butyl acetate Butilacetato	-
OH value Valore OH	~ 6m g KOH/g of polymer ~ 60 mg KOH/g di polimero	JIS K 000
Acid value Valore acido	~ 3m g KOH/g of polymer ~ 3 mg KOH/g di polimero	ISO 8
Viscosity Viscosità	00- 2100 mPa. s	ISO25

Tab. 1 - Proprietà base del polimero Zeffle GK

application is possible.

This flexibility in handling and application as well as excellent properties of this polymer has already resulted in various applications e.g. buildings, oil and chemical tanks, bridges, car seats and PV backsheet to name a few.

facile ripulibilità, di elevata resistenza agli agenti atmosferici, alta resistenza chimica e al solvente e notevole stabilità agli UV e termica.

Nel 1990, Daikin ha lanciato il primo sistema legante ibrido a base solvente, noto come Zeffle GK (Fig. 1). Il processo chimico Zeffle GK è a base del monomero TFE (TFE= tetrafluoroetilene, tecnologia 4F) e dei monomeri non-fluorurati (vinil estere o etere) che formano un copolimero reticolabile. E' anche denominata tecnologia 4F-FEVE (fluoroetilen viniletere).

L'unità TFE conferisce al film di pittura durabilità, facile ripulibilità, resistenza chimica e termica, mentre l'altro monomero fornisce solubilità, compatibilità e proprietà filmogene.

Come poliolo, la resina Zeffle GK può essere reticolata con isocianati o melammine in un range termico variabile dalla temperatura ambiente a quelle del coil coating. Il trattamento del polimero Zeffle GK è anche molto facile e flessibile, in situ (pennello, rullo, spray), industriale (stampa e spruzzatura) ed è altresì possibile l'applicazione coil coating.

Questa flessibilità nella manipolazione ed applicazione, insieme alle eccellenti proprietà del polimero si è già chiaramente evidenziata in varie applicazioni, ad esempio nelle strutture edili, nelle taniche di prodotti chimici e petrolio, ponti, sedili di automobili e lamine posteriori PV, solo per citarne alcune.



PERFORMANCE EVALUATION OF ZEFFLE GK POLYMER FOR COIL COATINGS

Coil coating is a continuous, automated and efficient process of paint application to metal coil before it is formed



VALUTAZIONE DELLA PRESTAZIONE DEL POLIMERO ZEFFLE GK PER COIL COATING

Il coil coating è un processo continuo, automatizzato ed efficace dell'applicazione della pittura su metallo coil prima che si sia formato o ottenuto in forme differenti e prodotti finali.

Questo processo inizia solitamente con lo srotolamento del metallo dalla bobina, seguito dalla pulitura, pretrattamento ed applicazione della pittura, inclusi il primer e la finitura.

Molte industrie stanno già utilizzando nelle loro applicazioni il metallo rivestito con coil, ad esempio nell'area delle costruzioni (coperture decorative, porte di metallo e tetti), del trasporto, degli elettrodomestici, HVAC, dei mobili d'arredamento, dell'imballaggio, dei container di metallo e altre^[1].

Per tutte queste applicazioni esistono dei requisiti, ad esempio, l'alta brillantezza, la resistenza alla scalfittura, ai prodotti chimici, ai solventi e all'acqua. Essi sono facili da soddisfare, tuttavia ne esistono alcuni più critici, in particolare nelle

Tab. 2 - Basic performance of GK-50 white top coat

Property <i>Proprietà</i>	Zeffle GK	Test method <i>Metodo di test</i>
Gloss at 60° <i>Brillantezza a 60°</i>	8	ISO 283
Pencil hardness <i>Durezza a matita</i>	H	DIN EN 153 4
Warm water resistance at 40°C <i>Resistenza all'acqua tiepida a 40°C</i>	Excellent <i>Eccellente</i>	ISO 282- 2
Chemical resistance (20% H ₂ SO ₄ and 20% NaOH) <i>Resistenza chimica (20% H₂SO₄ e 20% NaOH)</i>	Excellent <i>Eccellente</i>	ISO 282- 3
Solvent resistance (100 double rubs) <i>Resistenza al solvente (100 sfregamenti doppi)</i>	Excellent <i>Eccellente</i>	ASTM D42

Tab. 2 - Prestazione base della finitura bianca GK-50

or drawn into different shapes and end products. A coil coating process usually starts with unwinding of metal from the coil, followed by cleaning, pre-treatment and application of paint system including primer and top coats. Large number of industries are already using coil coated metal in their applications e.g. construction (architectural cladding, metal doors and roofs), transportation, appliances, HVAC, furniture, packaging, metal containers, etc^[1].

There are some common requirements for all these applications, for example, high gloss, scratch resistance, resistance to chemicals, solvents and water. These requirements are usually easier to fulfil, however the tougher requirements specially for construction applications are bending flexibility, long term durability against weathering, corrosion protection and easy cleanability against tough pollutants.

The performance of Zeffle GK polymer was tested for both common and additional requirements of coil coating industry. The summary of results for the common tests is shown in Table 2. The test results of tougher requirements are given in detail in the next section.

Outdoor objects are exposed to high temperatures,

Tab. 3 - Standard recipe Zeffle GK-50 white coat

Component <i>Componente</i>	Ingredient <i>Ingrediente</i>	Mass % <i>Massa%</i>
Base	Mill base / <i>Impasto</i>	
	Zeffle GK-50	202
	TiO ₂ (rutile type) / <i>TiO₂ (tipo rutile)</i>	28
	Butyl acetate / <i>Butil acetato</i>	16
	High speed grind with glass bead <i>Macinazione con alta velocità</i>	
	Let down / <i>Riduzione dell'impasto</i>	
	Mill base / <i>Impasto</i>	8
	Zeffle GK-50	28
	Butyl acetate / <i>Butil acetato</i>	8
	Total / <i>Totale</i>	100
Hardener <i>Indurente</i>	Desmodur N3 00	6

Tab. 3 - Formulazione standard della finitura bianca Zeffle GK-50



sunlight, dew and rain throughout the year. The paint system applied over these objects should protect the underneath structure from the effects of weathering and keep them in good shape for as long duration as possible and preferably without maintenance. Excellent durability against weathering is one of the key features of Zeffle GK resin.

Figure 2 shows the results of laboratory scale accelerated weathering test of Zeffle GK clear top coat. Test method ASTM D4587 (QUV-A) was used for this test. The excellent gloss retention ($\geq 95\%$) and minimum color change ($\Delta E \leq 0.6$) proves the UV and weathering stability of Zeffle GK polymer even after 10,000 hours of QUV.

As it is always difficult to simulate real environment conditions in the laboratory, test panels were exposed to real harsh conditions in Florida. Figure 3 shows the actual outdoor Florida exposure results of the clear top coat after 10 years.

These results also prove the excellent gloss and color retention characteristics of Zeffle GK resin when subjected to actual outdoor harsh environments.



applicazioni di costruzioni, come la flessibilità del rivestimento, la durabilità a lungo termine contro l'invecchiamento atmosferico, protezione dalla corrosione e la facile ripulibilità dai contaminanti più resistenti. La prestazione del polimero Zeffle GK è stata esaminata considerando i requisiti comuni e complementari dell'industria del coil coating. Il resoconto degli esiti dei test comuni è dato in Tabella 2, mentre quelli che si riferiscono ai requisiti più severi sono dati nel paragrafo successivo.

Gli oggetti posti in ambienti esterni sono esposti ad alte temperature, alla luce del sole, all'umidità e alla pioggia per tutto l'anno. La pittura applicata su questi oggetti deve proteggere la struttura sottostante dagli effetti provocati dagli agenti atmosferici mantenendoli in buone condizioni quanto più a lungo possibile e preferibilmente senza richiedere interventi di manutenzione. L'eccellente durabilità contro l'invecchiamento atmosferico è una delle proprietà principali della resina Zeffle GK.

In Figura 2 sono presentati i risultati su scala di laboratorio del test di invecchiamento accelerato della finitura trasparente Zeffle GK. Per compiere questo test



Bending flexibility of coatings is desired in almost all applications; however, it becomes key requirements in coil coating industry where pre-painted



è stato adottato il metodo di test D4587 (QUV-A). L'eccellente ritenzione della brillantezza ($\geq 95\%$) e la minima variazione cromatica ($\Delta E \leq 0,6$) dimostra la stabilità agli UV e alle intemperie del polimero, anche dopo 10.000 ore di esposizione a QUV-A.

Fig. 2 - Laboratory scale accelerated weathering test using ASTM D4587 10,000 hours (UVA lamps)

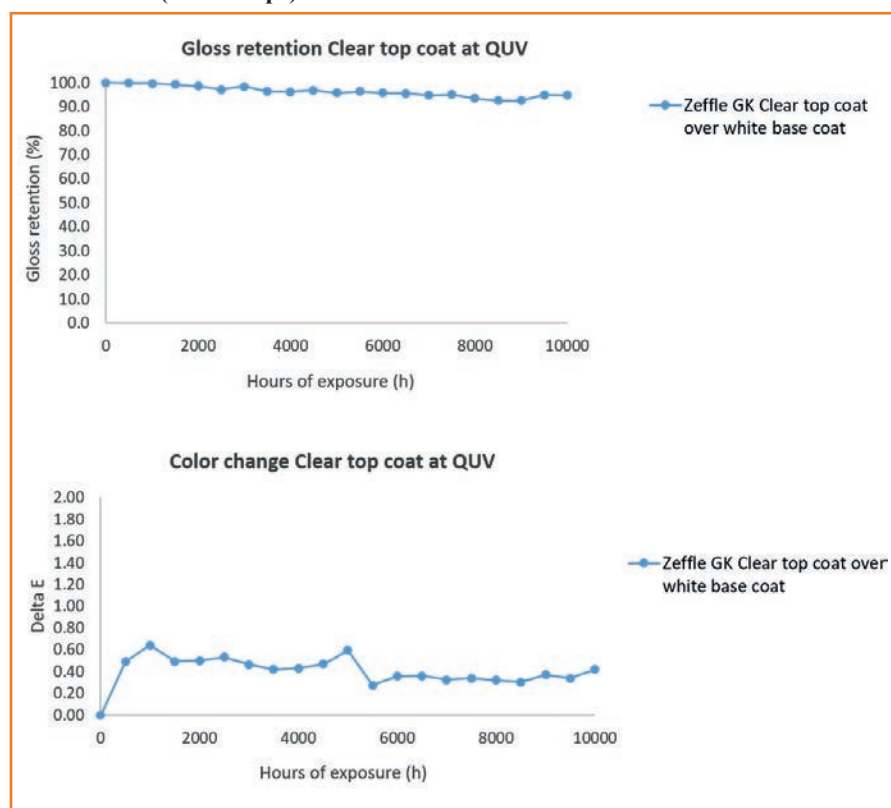


Fig. 2 - Test dell'invecchiamento accelerato su scala di laboratorio in base a ASTM D4587 10,000 ore e (lampada UVA)

metal is formed into different shapes for final application.

ASTM D4145 was used to check the bending flexibility of Zeffle GK white top coat.

No cracks were found at 1T bending in Zeffle GK white top coat showing the excellent flexibility of the film needed for coil coating formulations.

As described in the beginning of this article, the strong C-F bond provides excellent non-stick or cleanability to fluorochimicals. Metal objects used in indoor (refrigerator, oven, furniture)

Fig. 3 - Outdoor exposure tests at Florida using ISO 280

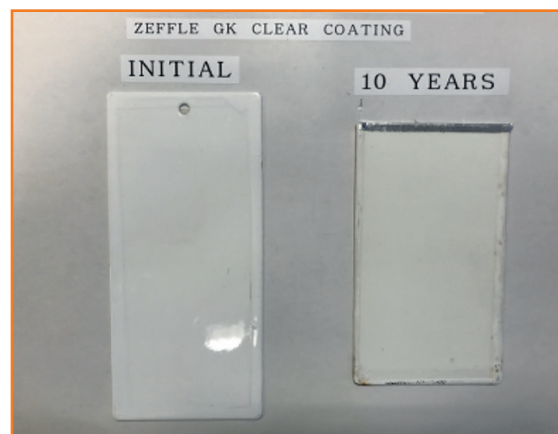


Fig. 3 - Test dell'esposizione in ambiente esterno in Florida in base a ISO 280

Dal momento che è sempre difficile simulare in laboratorio le condizioni reali di un ambiente, i pannelli del test sono stati esposti a condizioni molto severe in Florida. In Figura 3 sono rappresentati i risultati dell'esposizione all'esterno in Florida della finitura trasparente dopo 10 anni. Questi risultati dimostrano anche l'eccellente brillantezza e la ritenzione di colore della resina Zeffle GK, quando sottoposta alle condizioni reali di un ambiente caratterizzato da clima particolarmente avverso.

La flessibilità del rivestimento è una qualità richiesta in quasi tutte le applicazioni; tuttavia, diventa un requisito fondamentale nell'ambito dell'industria del coil coating dove il metallo preverniciato viene foggato in forme differenti per l'applicazione finale. Per verificare la flessibilità della flessione della finitura bianca Zeffle GK è stata utilizzata la norma ASTM D4145. Nella finitura bianca Zeffle GK non sono state riscontrate screpolature durante la piegatura, a riprova dell'eccellente flessibilità del film, richiesta alle formulazioni del coil coating.

Come descritto all'inizio di questo articolo, il forte legame C-F dà proprietà eccellenti di non collosità o di ripulibilità dei materiali fluorochimici. Gli oggetti metallici usati in ambienti interni (frigoriferi, forni, mobili d'arredamento) e anche in ambienti esterni (finestre di metallo, tetti) e altri sono esposti ad alcune sostanze che macchiano, come il ketchup, la senape, l'olio di oliva, il vino e la fuliggine (principalmente all'esterno).

Queste macchie sono difficili da pulire e possono lasciare aloni sugli oggetti. L'eccellente proprietà di non collosità dei materiali fluorochimici fornisce



and also outdoor environments (metal windows, roofs), etc. are exposed to certain staining substances e.g. ketchup, mustard, olive oil, wine and carbon dirt (mainly outdoor).

These are difficult to wipe and clean away and can easily leave stain marks on objects. The excellent non-stick property of fluorochemicals provides easy cleanability feature to Zeffle GK resin.

Figure 5 shows the cleanability and anti-graffiti property testing results. For the cleanability test, the staining agents were placed over the white top coat for 2 hours at RT (except graffiti spray which stays overnight to dry well). These stains were then removed first with dry cloth and later (if needed) with water wet cloth or IPA. For the antigraffiti properties, an antigraffiti additive was added to Zeffle GK clear coat recipe. The film was later oversprayed with Dupli color RAL 3000 graffiti spray. It can be seen from the Figure 5 that excellent antigraffiti performance of Zeffle GK clear top coat could be seen directly after spraying.

Although the antigraffiti performance comes from the



facile ripulibilità alla resina Zeffle GK.

In Figura 5 sono rappresentati risultati dei test

Fig. 4 - Optical microscopic images (40 $\times$ oom) of Zeffle GK white top coat subject to 1T bending using ASTM D4145



Fig. 4 Immagini al microscopio ottico (40 $\times$ oom) delle finiture bianche Zeffle GK soggette alla flessione 1T in base ad ASTM D4145

 additive, however the long term consistency of performance is achieved with Zeffle GK polymer. Currently the antigraffiti tested panels are stored for outside exposure to confirm the long term performance.

 sulle proprietà di ripulibilità ed antigraffiti. Per quanto riguarda il test della ripulibilità, gli agenti che macchiano sono stati posti su una finitura bianca per due ore a temperatura ambiente (eccetto lo spray graffiti che rimane tutta la notte per essiccare adeguatamente). Queste macchie sono poi state rimosse prima con un panno asciutto e poi (se necessario) con un panno bagnato o IPA.

Fig. 5 - Non-stick and cleanability (left) of GK-50 white top coat and antigraffiti effect of GK-50 clear top coat with antigraffiti additive (right)

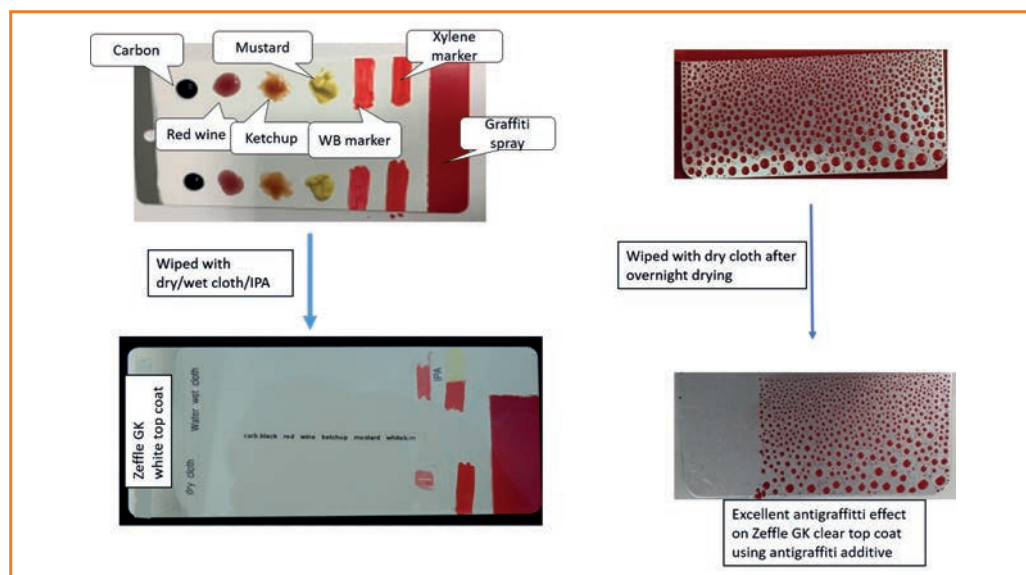


Fig. 5 - Non collosità e ripulibilità (a sinistra) della finitura bianca GK-50 e effetto antigraffiti della finitura trasparente GK-50 con un additivo antigraffiti (a destra)

The corrosion resistance performance has already been stated in the issue n° 3-2018 of Pitture e Vernici - European Coatings - Formulation Magazine0.

CONCLUSIONS

The results shown in this article clearly demonstrate the advantages of using Zeffle GK resin in coil coatings. It does not only fulfil the common requirements but also gives excellent performance in terms of easy cleanability, gloss retention, chemical and corrosion resistance, flexibility and overall durability. The possibility of using different crosslinkers and application methods are added benefits of this technology. The long term durability of 15-20 years without any maintenance or recoating are unique advantages of Zeffle GK technology which sets it apart from the other common solutions available in coating industry.

REFERENCES

- [1] National Coil Coating Association, "Process: The most advanced method for coating metal" 2019. [Online]. Available: <https://www.coilcoating.org/how-to-paint-metal-coils>. [Zugriff am 2019].

Per quanto riguarda le proprietà antigraffiti, alla formulazione del rivestimento trasparente Zeffle GK, è stato aggiunto un additivo antigraffiti. In seguito, vi è stato applicato sopra a spruzzo il colore RAL 300 graffiti Dupli. Da Figura 5 si evince l'eccellente prestazione antigraffiti del rivestimento trasparente Zeffle GK subito dopo l'applicazione a spruzzo. Sebbene la prestazione antigraffiti derivi dall'additivo, tuttavia la persistenza della prestazione a lungo termine è un risultato ottenuto dal polimero Zeffle GK. Attualmente, i pannelli antigraffiti analizzati sono conservati per essere esposti in ambiente esterno al fine di confermarne la prestazione a lungo termine.

La resistenza alla corrosione è già stata descritta nel numero 3-2018 della rivista Pitture e Vernici - European Coatings - Formulation.

CONCLUSIONI

I risultati mostrati in questo articolo dimostrano chiaramente i vantaggi derivanti dall'utilizzo della resina Zeffle GK nei coil coating.

Essa non soltanto soddisfa i comuni requisiti, ma fornisce anche un'eccellente prestazione in termini di facile ripulibilità, di ritenzione della brillantezza, di resistenza chimica e alla corrosione, di flessibilità e di durabilità generale. La possibilità di usare vari reticolanti e metodi applicativi sono gli ulteriori vantaggi offerti da questa tecnologia.

La durabilità a lungo termine di 15-20 anni senza interventi di manutenzione o di riverniciatura sono i vantaggi esclusivi della tecnologia Zeffle GK, che si distingue dalle altre soluzioni comuni attualmente disponibili nell'ambito dell'industria dei rivestimenti.