

FLUOROPOLYMERS IN COATINGS

I fluoropolimeri nei rivestimenti



Opening photo:
The Akashi Strait bridge in Japan.

Foto d'apertura:
Il ponte sullo stretto di Akashi in Giappone.

Introduction

Innoventions has been producing fluoropolymer-based paints since its establishment in 2001. Starting from the original knowledge owned by the members and then exploiting the skills acquired, it has positioned itself as a leading company in the field of high-performance products for the architecture and infrastructure sectors. They chose not to operate according to a logic of undifferentiated products, similar to what was already available from other manufacturers, but to focus on solving the durability problems posed by developers and designers. Currently, in addition to fluoropolymers, siloxane systems are widely used, complementarily to fluoropolymers in the case of the applications for interior design, or other original technologies

Premessa

Innoventions produce pitture a base di fluoropolimeri a partire dalla sua costituzione avvenuta nel 2001. Partendo dalle conoscenze originali e proprietarie dei soci ed utilizzando successivamente le competenze acquisite, si è posizionata come azienda leader nel settore dei prodotti ad alte prestazioni per i settori architettonici e delle infrastrutture. I soci scelsero di non operare secondo una logica di catalogo prodotti indifferenziato ed analogo a quanto disponibile presso altri produttori ma lavorare alla soluzione di problemi di durabilità posti da committenti e progettisti. Attualmente oltre ai fluoropolimeri, si fa ampio ricorso a sistemi silossanici, complementari ai fluoropolimeri nel caso di applicazioni per interni, o altre tecnologie originali di prossima

soon to be launched on the market. This article should be the first of several articles aiming to describe the appropriate use of these technologies.

The basic monomers, the main polymers and the evolution of technology

The fluoropolymers have been used in protective coatings since the early '60s. The discovery of the first fluoropolymer dates back to 1939, when a Du Pont researcher discovered by chance that from the polymerisation of tetrafluoroethylene or TFE ($CF_2 = CF_2$) it was possible to obtain a polymer virtually proof against anything and unknown for the time. The unique performance of this polymer allowed to use it in various fields, particularly that of non-stick coatings for both the industry and for the food sector.

Also in the early '60s, using partially fluorinated monomers, new polymers suitable for the coatings industry were synthesised. In particular, the vinyl fluoride ($CH_2 = CHF$) and the vinylidene fluoride ($CH_2 = CF_2$), from which it was possible to obtain two homopolymers, polyvinyl fluoride (PVF)² and polyvinylidene fluoride (PVDF)³, were successfully developed. These two polymers had considerable commercial success in the production of paints for the field of pre-painted coils intended for the high quality construction industry (architectural).

During the '80s, in Japan, some copolymers were developed from the chlorotrifluoroethylene or CTFE ($CClF = CF_2$): they had the same degree of fluorination as the PVDF, but were able to support new functions thanks to the wide choice of comonomers. Depending on the type of comonomer bound to the CTFE it was possible to change the glass transition temperature (T_g) and therefore the mechanical and the surface properties of the final coating. It was also possible to select the mechanism of cross-linking, e.g. hydroxyl, vinyl, acid, silane groups, etc. In those years, the fluorinated polyurethanes were developed, while other features were becoming more widespread. The first polymer patented in 1982 was the Lumiflon® by Asahi Glass. Other producers followed, developing their own know-how and technologies, using the TFE (e.g. Daikin), the VDF (e.g. DIC) and so on. The fluoropolymers described are identified by the acronym FEVE⁴.

In the '80s and '90s several other manufacturers of fluorinated monomers and polymers offered new solutions which, however, did not have the same impact as the previous cases. For a long time they worked in an attempt to formulate epoxy resins containing Bisphenol AF obtained from the hexafluoroacetone.

introduzione sul mercato. Il presente articolo dovrebbe costituire il primo di alcuni contributi aventi come scopo quello di descrivere l'uso appropriato di tali tecnologie.

I monomeri di base, i principali polimeri e l'evoluzione delle tecnologie

I fluoropolimeri sono stati utilizzati nei rivestimenti protettivi a partire dai primi anni '60. La scoperta del primo fluoropolimero risale al 1939 quando un ricercatore della Du Pont, scoprì per caso, che dalla polimerizzazione del tetrafluoroetilene o TFE ($CF_2 = CF_2$) era possibile ottenere un polimero¹ praticamente inattaccabile e sconosciuto per quei tempi. L'unicità delle prestazioni offerte da questo polimero consentì l'impiego in vari settori, in particolare quello dei rivestimenti antiaderenti sia per l'industria che per il settore alimentare.

Sempre agli inizi degli '60, utilizzando monomeri parzialmente fluorurati, furono sintetizzati nuovi polimeri adatti al settore dei rivestimenti. In particolare furono sviluppati con successo il vinilfluoruro ($CH_2 = CHF$) ed il vinilidenefluoruro ($CH_2 = CF_2$) dal quale si ottennero due omopolimeri, rispettivamente polivinilfluoruro (PVF)² ed il polivinilidenefluoruro (PVDF)³. I due polimeri ebbero un notevole successo commerciale nella produzione di pitture per il settore dei *coil* preverniciati destinati al settore dell'edilizia di pregio (architettonico).

Negli anni '80, in Giappone, a partire dal clorotrifluoroetilene o CTFE ($CClF = CF_2$) furono sviluppati copolimeri aventi un grado di fluorurazione equivalente a quella del PVDF ma in grado di supportare nuove funzioni avendo ampia possibilità di scelta di co-monomeri. In base al tipo di co-monomero da legare al CTFE era possibile variare la temperatura di transizione vetrosa (T_g) e quindi le proprietà meccaniche e quelle superficiali del *coating* finale. Era inoltre possibile selezionare il meccanismo di reticolazione, ad esempio gruppi ossidrilici, vinilici, acidi, silani, ecc. In quegli anni furono sviluppati i poliuretani fluorurati mentre altre funzionalità stanno diventando attualmente di maggiore diffusione. Il primo polimero brevettato nel 1982 è stato il Lumiflon® della Asahi Glass. Seguirono altri produttori che svilupparono *know-how* e tecnologie proprie utilizzando il TFE (es. Daikin) oppure il VDF (es. DIC) ecc.. I fluoropolimeri descritti sono identificati con l'acronimo FEVE⁴.

Negli anni '80 e '90 vari altri produttori di monomeri e polimeri fluorurati hanno proposto soluzioni che non hanno però avuto lo stesso impatto dei precedenti casi. Per lungo tempo si è operato nel tentativo di formulare resine epossidiche contenenti Bisfenolo AF ottenuto dall'esafluoroacetone.

¹ Marketed by Du Pont with the brand Teflon®.

² Known with the Tedlar® brand by Du Pont Co.

³ Known with the Kynar® brand by Pennwalt Co.

⁴ FEVE stands for fluoro vinyl ethers or fluoro vinyl esters.

¹ Commercializzato da Du Pont con il marchio Teflon®

² noto con il marchio Tedlar® della Du Pont Co.

³ noto il marchio Kynar® della Pennwalt Co.

⁴ FEVE sta per fluoro-vinileteri o fluoro-vinilesteri.

Other high cross-link density systems using fluorinated oligomers were developed by the US Navy and by some companies exploiting that know-how. The objective was to obtain anti-fouling coatings without biocides for the hulls of ships. The coatings developed were extensively used also for the architectural and industrial sectors.

In the '90s, Ausimont (now Solvay) developed polymers and coatings obtained from the condensation of the functional fluoropolyethers which used the TFE as the starting monomer and had the kind of structure: $(-CF_2-CF_2-O-)_n$. These polymers, in addition to the hydroxyl or isocyanate functions aimed at obtaining fluorinated polyurethanes, are characterised by a great technological flexibility, being able to make available various functions – vinyl, allyl, epoxy, silane, acid, etc.

Starting from the fluoropolyethers, ionomeric aqueous dispersions for the coatings and for the treatment of paper, glass, etc. were successfully developed.

The use of fluorochemicals in the chemical auxiliary industry (e.g. textile, paper, ceramic, different types of polish, etc.) is highly consolidated and widespread, with quantities and types of products significantly greater than what is known in the world of traditional paintings.

The protective coatings for the architectural and industrial sectors

The use of fluorinated coatings in the architectural and industrial sectors has similar reasons. The critical success factor is their resistance versus UV radiations. The absence of chromophore groups and the high energy of the carbon-fluorine bond (400-440 kJ/mol) make these materials essentially inert to the most energetic fraction of the solar radiation (UV-B). Not being subject to the photooxidative degradation, these protective coatings provide a constant anti-corrosion protection/decoration for long periods of time (30-60 years).

In the world of paints and coatings, PVDF and PVF⁵ have been applied only in the field of pre-coated (coil coatings) and quality aluminium frames, although since the '90s the latter market has been oriented towards the application of powder paints. This was due to the technological constraint of baking temperatures over 180 -200°C.

With the FEVE-type and subsequent polymers, this limit has been overcome, because the possibility of cross-linking with isocyanates at low temperatures has allowed the application in other fields such as automotive, mass transit, buildings, infrastructure, furniture, etc.

The architectural and construction sectors, which traditionally used coatings from PVDF for the metal facades, have benefited

Altri sistemi ad alta densità di reticolazione che utilizzavano oligomeri fluorurati sono stati sviluppati dalla US Navy e da aziende che operano a partire da quel *know-how*. L'obiettivo era quello di ottenere rivestimenti antivegetativi privi di biocidi per carene di navi. I *coating* sviluppati sono stati estesamente utilizzati anche nei rivestimenti per i settori architettonici ed industriali.

A partire degli anni '90 la Ausimont (oggi Solvay) ha sviluppato polimeri e *coating* ottenuti dalla condensazione dei fluoropolietteri funzionali che utilizzavano come monomero di partenza il TFE ed avevano una struttura del tipo $(-CF_2-CF_2-O-)_n$. Tali polimeri, oltre alla funzionalità ossidrilica o isocianica finalizzata all'ottenimento di poliuretani fluorurati, sono caratterizzati da un grande flessibilità tecnologica potendo rendere disponibili varie funzionalità, quali la vinilica o allilica, l'epossidica, la silanica, l'acida, ecc.. A partire dai fluoro polietteri, sono state sviluppate con successo dispersioni ionomeriche acquose per *coating* e per il trattamento della carta, del vetro, ecc.

L'uso dei fluoroderivati nell'ausiliaristica chimica (es. tessile, carta, ceramica, *polish* di vario tipo, ecc.) è un mercato consolidato e fortemente diffuso in quantità e tipologie di prodotti nettamente superiori a quanto noto nel mondo delle pitture tradizionali.

I rivestimenti protettivi per il settore architettonico ed industriale.

L'utilizzo di rivestimenti fluorurati nei settori architettonico ed industriale ha motivazioni simili. Il fattore critico di successo è costituito dall'inattaccabilità alla radiazione UV. L'assenza di gruppi cromofori e l'alta energia del legame carbonio-fluoro, dell'ordine di 400 – 440 kJ/mole, rende tali materiali sostanzialmente inerti alla frazione più energetica della radiazione solare (UV-B) Non essendo soggetti a degradazione fotossidativa, tali rivestimenti protettivi garantiscono protezione anticorrosiva/decorativa costante per lunghissimi periodi di tempo (30 – 60 anni).

Nel mondo delle pitture e dei rivestimenti il PVDF ed il PVF⁵ hanno trovato applicazione solo nel settore dei preverniciati (*coil coating*) e dei serramenti di alluminio di qualità anche se a partire dagli anni '90 quest'ultimo mercato si è orientato verso l'applicazione delle pitture in polvere. Ciò era dovuto al vincolo tecnologico di cotture a temperature superiori a 180 -200°C.

Con i polimeri di tipo FEVE e quelli successivi, tale limite è stato superato in quanto la possibilità di reticolazione con isocianati a basse temperature, ha reso possibile l'ampliamento dei settori merceologici quali l'*automotive*, trasporti di massa, costruzioni, infrastrutture, arredamento, ecc.

I settori architettonico e delle costruzioni, che tradizionalmente utilizzavano i rivestimenti da PVDF per le facciate metalliche,

⁵ The PVF was used as a resin for paints only in the '60s, but afterwards it has been used as a laminated film on coils.

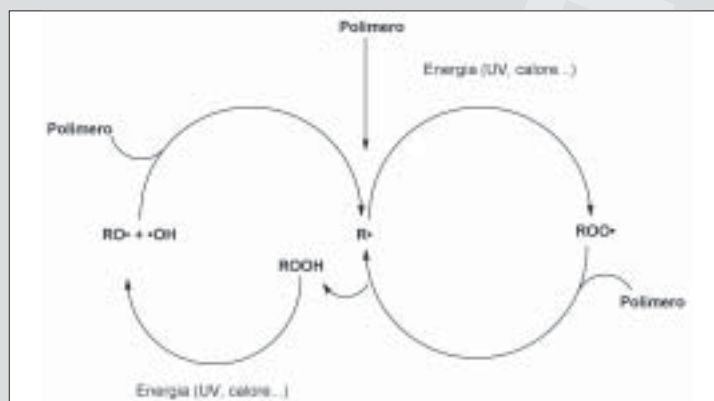
⁵ Il PVF è stato utilizzato come resina per pittura nei soli anni '60, poi è stato utilizzato come film laminato su coils

from the coatings based on the FEVE polymers and from the possibility to deal with new materials such as concrete and structural steel⁶ thanks to the significant increase in the durability of protection or to the reduced maintenance needs.

The application examples are countless.

hanno beneficiato dei rivestimenti a base di polimeri FEVE grazie alla possibilità di trattare supporti preclusi quali il calcestruzzo e l'acciaio strutturale⁶ beneficiando di un notevole aumento della durata della protezione o della ridotta manutenzione.

Gli esempi di applicazione sono innumerevoli.



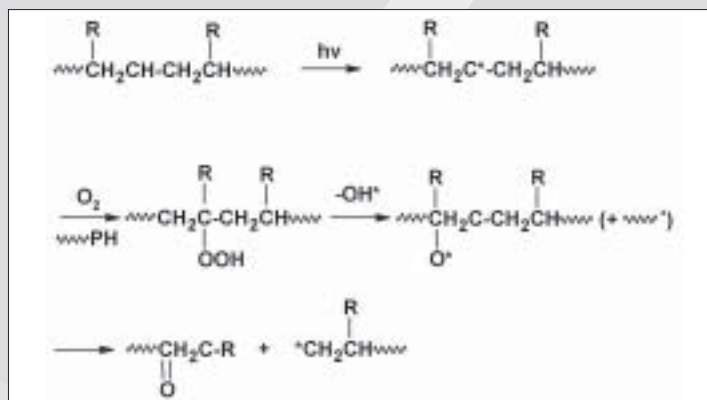
1

Conceptual scheme of the degradation of a macromolecule subject to photooxidative attack.

Schema concettuale di degradazione di una macromolecola soggetta ad attacco foto-ossidativo.

2
Example of mechanism of photooxidative degradation through the formation of hydroperoxide and subsequent rupture of the polymer.

Esempio di meccanismo di degradazione foto ossidativa tramite formazione di idroperossido e successiva rottura del polimero.



The photooxidative degradation of fluoropolymers and mixtures thereof

The stabilising effect due to the presence of fluorine is true both for the perfluorinated polymers such as the PTFE and for the partially fluorinated ones such as the PVDF and the FEVE. The mechanisms of degradation of PVDF and FEVE are very different from the ones of the hydrogenated polymers, which normally include the formation of a hydroperoxide that, through a sequence of reactions, described in **Figures 1 and 2**, lead to the rupture of the polymer chain⁷.

Il degrado foto-ossidativo di fluoropolimeri e loro miscele

L'effetto di stabilizzazione dovuta alla presenza del fluoro vale sia per i polimeri perfluorurati, quali il PTFE, che per quelli parzialmente fluorurati, quali il PVDF ed i FEVE. I meccanismi di degradazione del PVDF e del FEVE, sono molto diversi dalla degradazione dei polimeri idrogenati che vede di norma la formazione di un idroperossido che, attraverso una sequenza di reazioni, descritte nelle **figure 1 e 2**, portano alla rottura della catena polimerica⁷.

⁶ Since 2005 in Japan, under the regulation of the Ministry of Infrastructure, all bridges must be protected with FEVE-based paints.

⁷ VERNICI Materiali Tecnologie Proprietà edited by Stefano Turri @ 2007 C.E.A. Casa Editrice Ambrosiana, pages 302- 303 from which Figures 1 and 2 are taken.

⁶ Dal 2005 in Giappone, per disposizione del Ministero delle Infrastrutture, tutti i ponti devono essere protetti con pitture a base FEVE.

⁷ VERNICI Materiali Tecnologie Proprietà a cura di Stefano Turri @ 2007 C.E.A. Casa Editrice Ambrosiana, pag 302- 303 dalla quale sono tratte le figure 1 e 2

COATINGS FOR LIFE

PITTURE FLUORURATE
AD ALTA DURABILITA'

FLUORINATED COATINGS
FOR A DURABLE PROTECTION

Antigraffiti
Maintenance free



Tel. +39.02.6428117
Fax. +39.02.66112057
www.innoventions.it
info@innoventions.it

In the case of partially fluorinated polymers, the most likely attack is the formation of a double bond with extraction of HF⁸; this bond is very stable, does not lead to the addition of O₂ or OH and does not create the conditions for the subsequent rupture of the chain. Moreover, the formation of conjugated double bonds – which cause the yellowing of the film⁹ – is not possible.

The addition of hydrogenated resins to the fluorinated polymers implies, except in a few lucky cases, a significant reduction of the mixture resistance to photooxidation. Since the mechanism of degradation is specific to each type of binder, be it acrylic, alkyd, urethane, etc., the overall strength of the mixture¹⁰ is that of the weakest component. Sometimes there is an acceleration of the degradation because the hydroperoxide, originated from the photooxidative attack and confined in a biphasic matrix due to the non compatibility between fluorinated and hydrogenated polymers, has a higher local concentration – therefore, the degradation is accelerated.

The formation of biphasic systems is very frequent in the case of fluoropolymer/hydrogenated resins mixtures. Sometimes in the structure there are microdomains of 10-50 nm, not visible macroscopically since they are smaller than the wavelength of visible light, but characterised by a more or less marked opalescence or formation of iridescence – appreciable from the aesthetic point of view, but highlighting the lack of homogeneity. The PVDF/polymethylmethacrylate (PMMA) mixture is a case in itself, since the phase is homogeneous in a wide range of concentrations to the extent that such mixtures have been studied by several authors, being one of the first polymer alloys close to the ideal. All the characteristic parameters of a polymer or mixture of polymers, in the case of the PVDF/PMMA blend vary continuously depending on the relative amount of the single components. The PVDF/PMMA mixing occurs at the molecular level as evidenced by the absence of the double Tg which would be an indication of the presence of both PVDF and PMMA in domains certainly bigger than a molecule. The single Tg observed is an average value between the values of the individual polymers (Fig. 3).

Nel caso dei polimeri parzialmente fluorurati l'attacco più probabile è costituito dalla formazione di un doppio legame con estrazione di HF⁸; tale legame è molto stabile e non porta all'aggiunta di O₂ oppure OH e non si creano le condizioni per la successiva rottura della catena. Inoltre non è possibile la formazione di doppi legami coniugati che sono la causa dell'ingiallimento del film⁹.

L'aggiunta di resine idrogenate ai polimeri fluorurati comporta, tranne che in pochissimi casi fortunati, una forte riduzione della resistenza alla foto-ossidazione della miscela. Essendo il meccanismo di degradazione specifico di ogni tipo di legante sia esso acrilico, alchidico, uretanico, ecc., la resistenza globale della miscela¹⁰ è quella del componente più debole. Talvolta si assiste ad un'accelerazione della degradazione perché l'idroperossido, originato dall'attacco foto-ossidativo, confinato in una matrice bifasica, dovuta alla non compatibilità tra polimero fluorurato ed idrogenato, ha una concentrazione locale superiore, perciò il degrado è accelerato.

La formazione di sistemi bifasici è molto frequente nel caso di miscele fluoropolimero-resine idrogenate. Talvolta la struttura presenta dei micro domini dell'ordine dei 10 – 50 nm, macroscopicamente non visibili in quanto di dimensioni inferiori alla lunghezza d'onda della luce visibile ma caratterizzati da una più o meno marcata opalescenza o formazione di iridescenze che, sebbene apprezzabili dal punto di vista estetico, evidenziano la disomogeneità.

Un caso a se è costituito dalla miscela PVDF/ polimetilmetacrilato (PMMA) dove la fase è omogenea in un ampio intervallo di concentrazioni fino al punto che tali miscele sono state studiate da diversi autori perché è stato uno dei primi casi di lega polimerica prossima all'idealità. Tutti i parametri caratteristici di un polimero o miscela di polimeri, nel caso del *blend* PVDF/PMMA variano con continuità in funzione dell'ammontare relativo dei singoli componenti. La miscelazione PVDF/PMMA avviene a livello molecolare come evidenziato dall'assenza della doppia Tg che sarebbe indice della compresenza di PVDF e PMMA in domini aventi dimensioni ben superiori a quelle molecolari. La singola Tg osservata è un valore medio tra i valori dei singoli polimeri (fig. 3).

⁸ In the case of the PVDF, this reaction occurs in hot temperature environments and in the presence of bases; in the case of the FEVE, it is highly improbable.

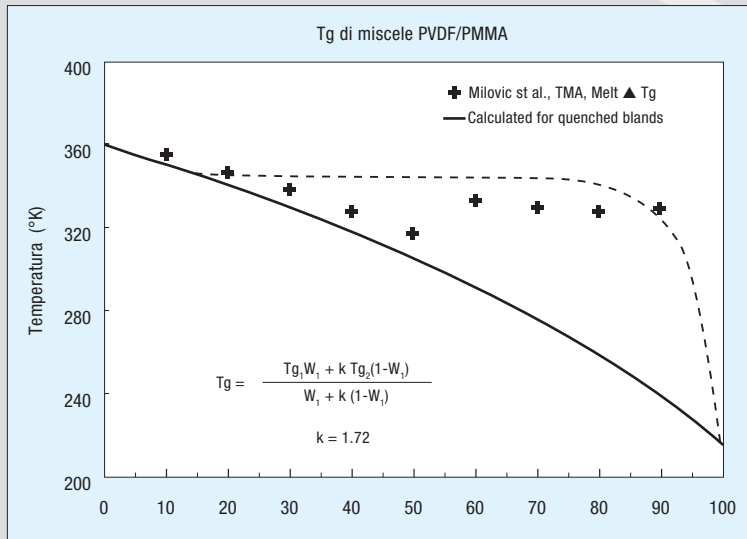
⁹ The main mechanism of degradation of the FEVE is the attack on the urethane bond and, more likely, the rupture of the ether or ester bond located in the side chain. This potential rupture does not affect the main chain; therefore the properties of the protective film remain unchanged.

¹⁰ For example, the addition of PTFE-based waxes in the formulation of paints increases the surface slip, while in the case of rubber compounds the scratch resistance is greatly reduced. The reason for this is that the PTFE is in no way "bound" to the polymer matrix and therefore it behaves as an inclusion. This behaviour is exploited positively in the case of a paint, while with rubber it degrades the performance.

⁸ Tale reazione nel caso del PVDF avviene a caldo ed in presenza di basi; nel caso del FEVE è altamente improbabile

⁹ Il meccanismo di degradazione prevalente del FEVE è l'attacco al legame uretanico e, più probabilmente, la rottura del legame etere o estere posizionato sulla catena laterale. Tale potenziale rottura non influenza la catena principale perciò le caratteristiche del film protettivo restano inalterate.

¹⁰ Ad esempio l'aggiunta di cere a base di PTFE in formulazione di pitture aumentare lo slip superficiale mentre nel caso di mescole di gomma, si riduce fortemente la resistenza allo scratch; La ragione è che non essendo il PTFE in alcun modo "legato" alla matrice polimerica si comporta come un'inclusione. Lo stesso comportamento nel caso di una pittura è sfruttato positivamente, mentre nel caso della gomma peggiora le prestazioni



3

Tg vs. weight ratio PVDF/PMMA.

Tg vs. rapporto di miscela ponderale PVDF/PMMA.

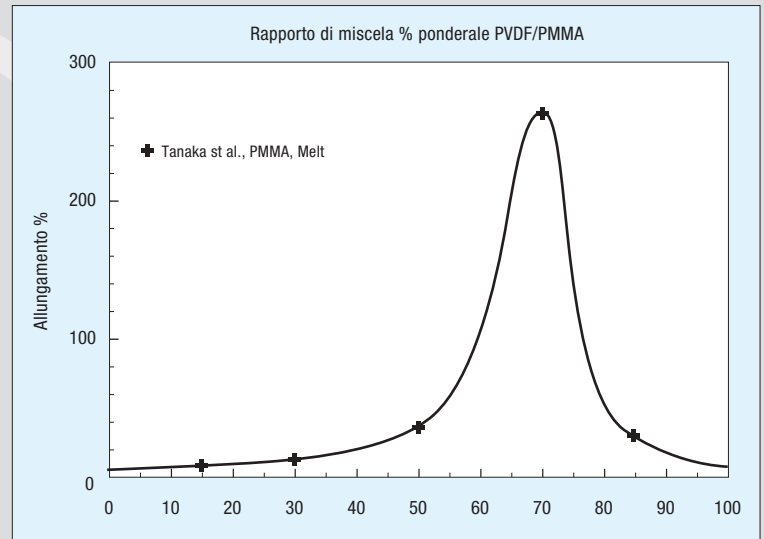
The percentage elongation has an optimal value for a mixture weight ratio 70/30 PVDF/PMMA, which, taking into account the density¹¹, is equivalent to about 50/50 in volume (Fig. 4). Several authors¹² have compared the technological properties of the PVDF/PMMA mixture, finding that there is an optimal weight ratio of 70/30, used¹³ in the field of protective coatings. Besides the PVDF/PMMA mixture, it is known that also the methylmethacrylate- and butylacrylate-based copolymers mixed with the PVDF originate polymers very stable to light. While in the case of the PVDF the addition of PMMA is absolutely necessary because the PVDF is not workable as paint, in the case of the FEVE class of polymers the addition of other resins has the sole objective of reducing the costs without worrying about sacrificing the performance of the pure fluoropolymers; sometimes the outcome is disappointing and the result is a clear differential aging which increases the perception of lack of quality¹⁴ (Fig. 5a and 5b). The FEVE/hydrogenated polymers mixture does not usually lead to the formation of polymer solutions characterised by a single Tg; therefore, the mechanisms of degradation proceed independently and often even faster, as

¹¹ PVDF density: about 1,78 g/cm³; PMMA density: about 1,17 g/cm³

¹² See S. C. Lin, K. Argasinski, Fluoropolymer alloy – Performance optimization of PVDF alloy; Proceedings Fluorine in Coatings II - Munich 1997, PRA, paper 18 from which Figures 3, 4 and 5 are taken.

¹³ In many countries, some manufacturers of PVDF-based paints and the coil coaters use PVDF/PMMA mixtures with weight ratio 50/50 and with a significant loss of mechanical properties and a shorter duration in the long run.

¹⁴ The uneven degradation of a coating is considered by the end user as an indicator of lack of quality; in many architectural projects a homogeneous degradation is, in contrast, indicative of stabilising phenomena.



4

Elongation vs. weight ratio PVDF/PMMA.

Allungamento % vs. rapporto di miscela ponderale PVDF/PMMA.

L'allungamento percentuale ha un valore ottimale per un rapporto di miscela ponderale 70/30 PVDF/PMMA che tenendo conto delle densità¹¹ equivale a circa 50/50 in volume (fig. 4). Vari autori¹² hanno confrontato le proprietà tecnologiche della miscela PVDF/PMMA trovando che esiste un rapporto ponderale ottimale 70/30 utilizzato¹³ nel settore dei rivestimenti protettivi.

Oltre alla miscela PVDF/PMMA è noto che anche i copolimeri a base di metilmetacrilato e butilacrilato mescolati al PVDF danno soluzioni polimeriche molto stabili alla luce.

Se nel caso del PVDF, l'aggiunta di PMMA è un'assoluta necessità perché il PVDF non è lavorabile come pittura, nel caso dei polimeri della classe FEVE l'aggiunta di altre resine ha l'unico obiettivo di ridurre i costi senza curarsi di sacrificare le prestazioni dei fluoropolimeri puri; talvolta l'esito è sconcertante ed il risultato è un evidente invecchiamento differenziale che aumenta la percezione di non qualità dell'intervento¹⁴ (fig. 5a e 5b). La miscela di FEVE/polimeri idrogenati non porta di solito a formazione di soluzioni polimeriche caratterizzate da una sola Tg e pertanto i meccanismi di degrado procedono in maniera indipendente

¹¹ Densità PVDF: 1,78 g/cm³ circa; densità PMMA 1,17 g/cm³ circa

¹² Cfr. S. C. Lin, K. Argasinski, Fluoropolymer alloy – Performance optimization of PVDF alloy; Proceedings Fluorine in Coatings II - Munich 1997, PRA, paper 18 dal quale sono estratte le figure 3, 4, 5

¹³ In molti paesi, alcuni produttori di pitture a base PVDF ed i coil coaters utilizzano miscele PVDF/PMMA aventi rapporti ponderali 50/50 con evidenti riduzioni delle caratteristiche meccaniche e minore durata nel lungo periodo.

¹⁴ Il degrado disomogeneo di un rivestimento è considerato dall'utente finale come indicatore di non qualità; in molti progetti architettonici il degrado omogeneo è, al contrario, indicativo di fenomeni in via di stabilizzazione.



5a

Fluoro-modified paint after application, June 2006.

Pittura fluorurata modificata dopo applicazione, giugno 2006.



5b

Fluoro-modified paint after 30 months of exposure, January 2009.

Pittura fluorurata modificata dopo 30 mesi di esposizione, gennaio 2009.

previously explained. Besides the loss of aesthetic characteristics such as gloss and colour, the barrier properties are greatly reduced since the presence of oxidised species increases the hydrophilicity of the coating with a consequent increase in permeability to water and to ion hydrates like the chlorides. In the scientific literature there are no known cases of homogeneous FEVE/hydrogenated polymers mixtures with the presence of a single T_g . In the technical literature the only known case is that of Innoventions Srl, which managed to obtain coatings consisting of FEVE/hydrogenated polymers mixtures with a single T_g characterised, incidentally, by $T_g > 50^\circ\text{C}$. The coatings based on FEVE or FEVE/hydrogenated polymers mixtures and with a relatively high T_g add to the intrinsic resistance to the photooxidation of fluoropolymers the possibility of reducing the degradation of the non-fluorinated components with operating temperatures lower than the T_g of the film. It is well known that the aging resistance of a coating¹⁵ is inversely proportional to the time of exposure to operating temperatures higher than the T_g of the film, regardless of the site of exposure, be it with a continental, marine or tropical climate. Consequently, the higher the T_g the greater the resistance to corrosion and degradation.

e spesso addirittura accelerato come riferito in precedenza. Oltre alla riduzione delle caratteristiche estetiche quali il *gloss* ed il colore, si riducono fortemente le proprietà barriera in quanto la presenza di specie ossidate aumenta l'idrofilia del rivestimento con relativo aumento di permeabilità all'acqua ed agli ioni idrati quali i cloruri.

Nella letteratura scientifica non sono noti casi di miscele omogenee FEVE/polimeri idrogenati con presenza di una sola T_g . In letteratura tecnica è noto il solo caso della Innoventions Srl che è riuscita ad ottenere rivestimenti costituiti da miscele FEVE/polimeri idrogenati aventi una sola T_g caratterizzati, tra l'altro, da $T_g > 50^\circ\text{C}$. L'ottenimento di rivestimenti a base FEVE o miscele FEVE/polimeri idrogenati a T_g relativamente elevata consente di unire all'intrinseca resistenza alla foto ossidazione del fluoropolimeri la possibilità di ridurre il degrado della componente non fluorurata con temperature di esercizio inferiori alla T_g del film. È noto che la resistenza all'invecchiamento di un rivestimento¹⁵ è inversamente proporzionale al tempo di esposizione a temperature di esercizio superiore alla T_g del film, indipendentemente dal sito di esposizione sia esso cioè clima continentale, marino o tropicale. Si ricava che più alta è la T_g maggiore è la resistenza alla corrosione ed al degrado.

¹⁵ F. Deflorian, S. Rossi, M. Fedel Organic coatings degradation: Comparison between natural and artificial weathering, *Corrosion Science* 50 (2008) 2360 - 2366

¹⁵ F. Deflorian, S. Rossi, M. Fedel Organic coatings degradation: Comparison between natural and artificial weathering, *Corrosion Science* 50 (2008) 2360 - 2366

The thickness variation as an indicator of degradation¹⁶

Until the late '70s, when the aging resistance of the protective coatings was limited, to assess the degradation of protective coatings the thickness variation over time was measured. With the polyurethane finishings, this method was abandoned because the error in measuring a thickness variation of 3-7 micron/year over a period of 6-18 months was as small as the measure error itself, but, if the measurement was conducted for a long time (about 10-20 years), the variations in thickness could be sizeable and therefore significant.

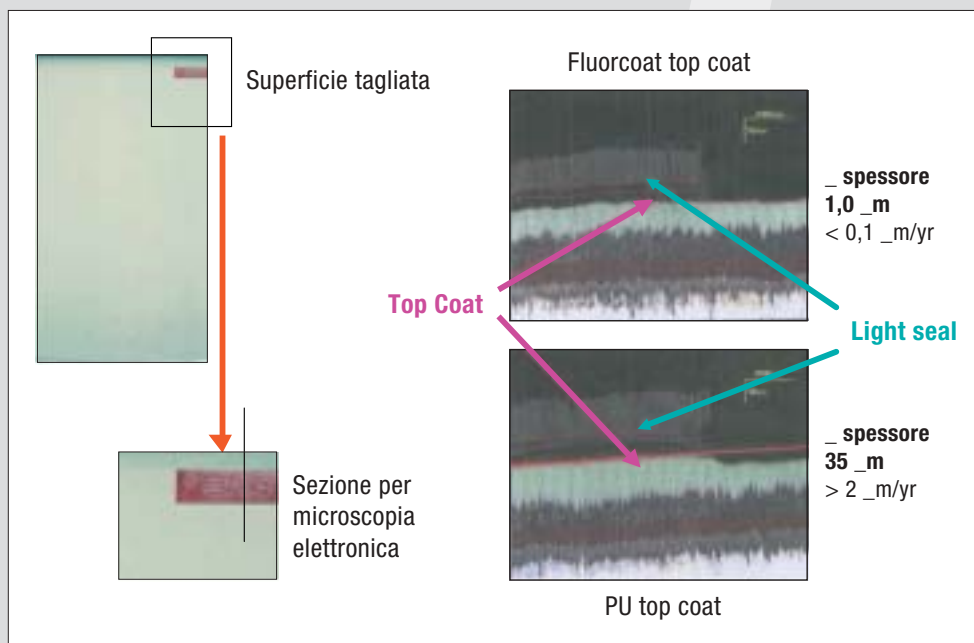
Figure 6 shows the results of a joint research of Asahi Glass Co. (AGC) and the Chugoku Technical and Engineering Office of the Japanese Ministry of Land and Infrastructure. The carbon steel surfaces were treated with an anti-corrosive cycle comprising a zinc primer, a high thickness epoxy intermediate layer and a 25 µm fluorinated or a 50 µm polyurethane finishing. The panels

were exposed for 15 years in Hiroshima, on the roof of the "Chugoku Technical and Engineering Office" of the already mentioned Ministry – in an area near the sea. The exposed samples were partially covered with a sealing film and after 15 years the film thickness was measured by optic microscopy. The thickness of the fluorinated coating unmodified by any hydrogenated polymer was 1.1 µm, while for the equivalent polyurethane paint the thickness variation was 28 µm. In addition to this self-explanatory figure, other considerations can be summarised as follows:

La variazione di spessore come indicatore del degrado¹⁶

Fino alla fine degli anni '70 quando la resistenza all'invecchiamento dei rivestimenti protettivi era modesta, per valutare il degrado dei rivestimenti protettivi, si misurava la variazione di spessore nel tempo. Con l'avvento delle finiture poliuretatiche tale metodo è stato abbandonato, perché l'errore commesso nel misurare la variazione di spessore di 3 - 7 micron/anno nell'intervallo di 6 -18 mesi era dello stesso ordine di grandezza dell'errore dalla misura stessa. Se invece la misura è condotta per tempi molto lunghi, circa 10 - 20 anni, le variazioni di spessore possono essere molto importanti e perciò significative.

In **figura 6** sono mostrati risultati di una ricerca congiunta dalla Asahi Glass Co. (AGC) ed il Chugoku Technical and Engineering Office del Ministero Giapponese del Territorio e delle Infrastrutture. Le superfici in acciaio furono trattate con un ciclo anticorrosivo che prevedeva un primer zincante, un intermedio epossidico ad alto spessore ed una finitura fluorurata da 25 µm o poliuretani-



6 Comparison between fluorinated and polyurethane coatings after 15 years exposure in Hisoshima. Thickness variations measured via SNOM.

Confronto tra coatings fluorurati e poliuretatici esposti ad Hisoshima per 15 anni. La variazione dello spessore del top-coat è valutato via SNOM.

ca da 50 µm. I pannelli sono stati esposti per 15 anni ad Hiroshima sul tetto del "Chugoku Technical and Engineering Office" del suddetto Ministero in una zona vicina al mare. I campioni esposti sono stati parzialmente coperti con un film sigillante e dopo 15 anni è stato misurato lo spessore del film mediante microscopia ottica. Lo spessore del rivestimento fluorurato non modificato da alcun polimero idrogenato è di 1,1 µm mentre per l'equivalente pittura poliuretantica, la variazione di spessore è di 28 µm. Oltre a questo dato auto esplicativo, altre considerazioni possono essere così riassunte:

¹⁶ The experiences reported were submitted directly by the researchers and are soon to be published.

¹⁶ Le esperienze riportate sono state trasmesse direttamente dai ricercatori e sono in corso di pubblicazione

Fluorinated Coating	Polyurethane Coating
no variation in colour or gloss	the coating has completely lost its initial gloss, the colour has changed also as a result of chalking
the barrier properties of the coating are unchanged (the total thickness is the same)	the barrier properties of the coating have substantially changed (the total thickness has been reduced by 20%)
the surface properties of the fluorinated coating are unchanged, there was no entry of and hydrates ion	the surface properties of the coating have substantially changed; the coating is hydrophilic, absorbs water and does not put up barriers to the entry of ions

Conclusions

The offer of protective coatings has changed radically over time. In the '60s, the difference in durability between a fluorinated coating and an acrylic equivalent in the coil coatings field was approximately 5-10 times – therefore, the technical decisions were essentially forced. Nowadays, this performance gap has decreased, although the fluorinated coatings showed a durability of over 40-50 years without any degradation, exceeding even the most optimistic forecasts. Despite the continuous improvement of the non-fluorinated coatings, only the coatings based on fluoropolymers pass the tests required by AAMA 2605.2¹⁷.

The activity of Innoventions in developing new fluorinated coating is severely limited by the need not to sacrifice the high durability performance which is the *raison d'être* of these technologies. The requirement is to adapt to new regulations concerning the emission of VOCs¹⁸.

In addition to the water-based coatings and the powders, the options that Innoventions will pursue involve the following alternatives:

- hybrid coatings which, benefiting from the research in progress on the acrylic-siloxane systems extended to the fluoro-siloxane ones, could ensure a high durability and low VOC emissions¹⁹
- coatings obtained from low viscosity fluorinated oligomers, currently unavailable but subject to potential and interesting developments
- coatings obtained through fluorinated/non-fluorinated mixtures for which real polymer solutions are possible on the basis of the proprietary know-how developed.

The latter option is very risky as there is the need to work with unfair manufacturers who, as seen in the past, without giving any indication on the actual content of modifiers, sometimes even higher than the amount of fluoropolymers in the paint, in fact adulterate the high performance of the fluorinated coating, thus essentially tricking the customer, willing to pay the price of high performance products in exchange for the durability promised.

¹⁷ The coating must be exposed for 10 years in Florida, in a tropical climate; after this period, the colour variation $_E < 5$ and the gloss variation $_G < 10\%$; the test procedures are available at www.aamanet.org.

¹⁸ In the U.S., a few years ago the Environmental Protection Agency (EPA) framed some rules which exempted the fluoride coatings from compliance with emission limits. In Europe, the evolution of the legislation is aimed at reducing the VOCs to 250-350 g/litre, which is not possible with the existing polymers unless aqueous dispersions are used. However, though rapidly growing in the industrial applications, they are not, as far as we can judge, a viable alternative for applications in the field yet.

¹⁹ N. R. Mowrer, Polysiloxane Coating Innovations, R&D Technical Manager Ameron International, Coatings Expo, Las Vegas 2005.

Conclusioni

L'offerta di rivestimenti protettivi è profondamente mutata nel tempo. Negli anni '60 la differenza di durata tra un rivestimento fluorurato ed un equivalente acrilico nel settore *coil coating* era di circa 5 - 10 volte, perciò le scelte tecniche erano sostanzialmente obbligate. Attualmente tale divario prestazionale si è ridotto anche se i rivestimenti fluorurati hanno mostrato una durata di oltre 40 – 50 anni senza alcun degrado superando le più ottimistiche previsioni. Nonostante il continuo miglioramento dei rivestimenti non fluorurati, solo i *coating* basati su fluoropolimeri sono in grado di superare i test previsti dalle norme AAMA 2605.2¹⁷.

L'attività di Innoventions nello sviluppare nuovi *coating* fluorurati è fortemente limitata dalla necessità di non sacrificare le elevate prestazioni di durata che rappresentano la ragione d'essere di tali tecnologie. L'esigenza è quella di adeguarsi alle nuove norme in materia di emissione di VOC¹⁸.

Oltre ai rivestimenti all'acqua e le polveri, le opzioni che Innoventions perseguirà passano attraverso le seguenti alternative:

- *coating* ibridi che, beneficiando delle ricerche in atto sui sistemi acril-silossanici estese a sistemi fluoro-silossanici, possano offrire rivestimenti di alta durata e basso VOC¹⁹
- *coating* ottenuti da oligomeri fluorurati a bassa viscosità, attualmente non disponibili ma oggetto di potenziali ed interessanti sviluppi
- *coating* ottenuti via miscele fluorurato/non fluorurato per le quali si possano realizzare autentiche soluzioni polimeriche sulla base del *know how* proprietario sviluppato.

Quest'ultima opzione è molto rischiosa in quanto ci si trova ad operare con produttori non corretti che, come già accaduto in passato, senza dare nessuna indicazione del reale contenuto di modificanti, talvolta superiore alla stessa quantità di fluoropolimero presente nella pittura, di fatto adulterano le elevate prestazioni dei rivestimenti fluorurati ingannando sostanzialmente la committenza disponibile a riconoscere il costo di prodotti di elevate prestazioni in cambio della durata prospettata.

¹⁷ Il rivestimento deve essere esposto per 10 anni in Florida in clima tropicale; dopo tale periodo la variazione colore $_E < 5$ e variazione di gloss $_G < 10\%$; le procedure per i test sono disponibili sul sito www.aamanet.org

¹⁸ Negli USA, negli anni scorsi la Environmental Protection Agency (EPA) aveva elaborato norme che esentavano i rivestimenti fluorurati dal rispetto dei limiti di emissione. In Europa l'evoluzione della normativa è orientata a ridurre il VOC a livello di 250 – 350 g/litro cosa non possibile con gli attuali polimeri disponibili a meno di non utilizzare dispersioni acquose che, sebbene in rapida crescita nelle applicazioni industriali, non rappresentano ancora, a ns. giudizio, una valida alternativa per le applicazioni in campo.

¹⁹ N. R. Mowrer, Polysiloxane Coating Innovations, R&D Technical Manager Ameron International, Coatings Expo, Las Vegas 2005.