

Kirstin Schulz

Evonik Resource Efficiency GmbH, Essen, Germany
kirstin.schulz@evonik.com

Background and motivation

Solventborne paints have demonstrated over decades that they are easy to handle and are distinguished by a very wide processing window. The technology is reliable and established worldwide. However, since EC Directive 1999/13 came into force, many solventborne paints in European countries no longer meet the regulations for reducing organic volatiles.

Experience shows that, with conventional binder technology, it is not possible to formulate high solids paints with fewer than 250 g/l VOC. Simply reducing the solvent content in existing medium solids paints to meet legal requirements results in a highly viscous paint which cannot be applied. To simply reduce the non-volatile components (NVC) in paints requires major changes in the molecular structure of the binder. Reduction in molecular weight, improved dilatability of the resin in common solvents, and lower intermolecular interaction are just some of the fundamental demands on innovative high solids binders. The challenge is to increase the NVC at working viscosity to comply with the regulations, without impairing drying (both touch and complete), optical appearance, or mechanical and chemical resistance.

One way of achieving high NVC at low processing viscosity is with 2-pack paints – in particular, isocyanate-curing silicone hybrid resins. Silicone hybrid resins combine a broad range of properties which result in high quality paints. The polyester component enables, for example, a high cross-linking density in the fully cured film which delivers very good mechanical and chemical characteristics. The silicone component in the resin molecule lowers viscosity. This effect is attributed to the free rotation of the silicone chains $\sim[\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2]$ and their low tendency to interact. The silicone component also reduces the UV-yellowing tendency of the polymer.

Figure 1 compares two silicone hybrid resins with a high solids polyester resin. It is obvious that the new type of silicone hybrid resins

Background e motivazioni

Nel corso dei decenni, le vernici a solvente hanno dimostrato di essere semplici da gestire e si sono distinte per l'ampia finestra di processo. La tecnologia è affidabile e consolidata in tutto il mondo. Tuttavia, con l'entrata in vigore della Direttiva 1999/13/CE, nei paesi europei molte vernici a base solvente non soddisfano più i requisiti per la riduzione dei composti organici volatili.

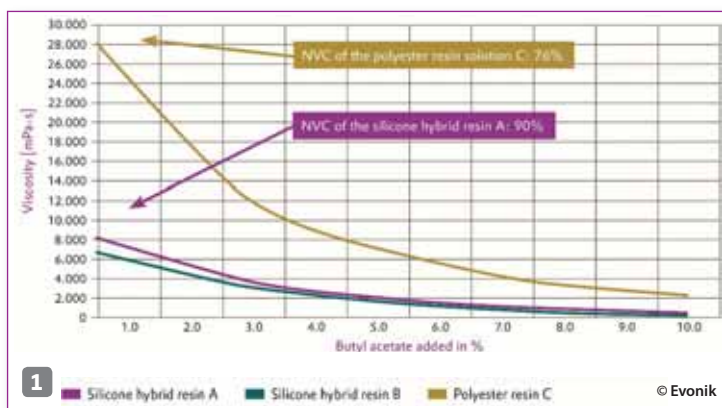
L'esperienza dimostra che con la tecnologia legante convenzionale non è possibile formulare vernici ad alto solido con un contenuto di COV inferiore a 250 g/l. Se, per rispondere ai requisiti di legge, si riduce semplicemente il contenuto di solvente nelle vernici medio solido esistenti, si ottengono vernici molto viscosi, impossibili da applicare. Per diminuire la quantità di componenti non volatili (CNV) delle vernici, sono necessari cambiamenti più significativi della struttura molecolare del legante.

La riduzione del peso molecolare, una maggiore dilatabilità della resina nei solventi comuni e una minore interazione intermolecolare sono solo alcuni degli aspetti fondamentali richiesti ai nuovi leganti ad alto solido.

La sfida è quella di aumentare i CNV portandoli ai parametri operativi di viscosità utili per rispettare le normative, senza però compromettere l'essiccazione (sia al tatto che completa), l'aspetto estetico o la resistenza meccanica e chimica.

Un modo per ottenere un alto contenuto di CNV ad una viscosità operativa bassa è con le vernici bicomponenti, in particolare con le resine silconiche ibride con gli isocianati come agenti di polimerizzazione. Le resine silconiche ibride presentano un ampio spettro di caratteristiche che si traduce in vernici di alta qualità. Il componente poliestere consente, per esempio, che il film completamente polimerizzato mantenga un'elevata densità di reticolazione, da cui derivano ottime proprietà meccaniche e chimiche. Il componente di silicone della molecola di resina riduce la viscosità. Questo effetto è attribuito alla libera rotazione

delle catene di silicone $\sim[\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2]$ e alla loro bassa tendenza a interagire. Il componente di silicone riduce anche la tendenza del polimero all'ingiallimento in seguito all'esposizione alle radiazioni UV.



1

Higher NVC at low inherent viscosity of the new type of silicone hybrid resin polymer solutions.

Maggior contenuto di NCV a bassa viscosità relativa del nuovo tipo di soluzione polimerica con resina silconica ibrida.



possesses a significantly higher NVC at comparable intrinsic viscosities of the polymer solutions. At approximately 7500 mPas the conventional polyester resin solution has a NVC of 76%, whereas the new silicone hybrid resin has a NVC of 90%. This enormous difference gives the paint formulator great scope regarding other constituents in the formulation such as rheological additives or solvents.

Test formulation

The properties of the aforementioned resins were compared using formulated 2-pack paints. Two variants of the new silicone hybrid resins were compared with a commercial high solids polyester:

- A Silicone hybrid resin with more flexible segments;
- B Silicone hybrid resin with rigid segments;
- C High solids polyester (Table 1, 2).

Table 1: Test formulation

| Formulation of base paint | % |
|---------------------------------|--------------|
| Silicone hybrid resin B | 26.0 |
| Deaerator | 0.3 |
| Wetting and dispersing additive | 0.9 |
| Rheological additive | 0.5 |
| Water scavenger | 0.2 |
| TiO ₂ | 31.8 |
| BaSO ₄ | 8.2 |
| Butylglycol acetate | 1.5 |
| Butyl acetate | 2.2 |
| Silicone hybrid resin B | 20.9 |
| Catalyst (1% sol.) | 3.8 |
| Radical scavenger | 0.5 |
| UV absorber | 1.0 |
| Butyl acetate | 2.2 |
| Total | 100.0 |

© Evonik

La **figura 1** confronta due resine ibride di silicone con una resina poliester ad alto solido. E' evidente che il nuovo tipo di resina siliconica ibrida presenta una quantità di CNV considerevolmente superiore alle viscosità intrinseche equiparabili delle soluzioni del polimero. A circa 7500 mPas la soluzione con resina poliester convenzionale presenta il 76% di CNV, mentre la nuova resina siliconica ibrida il 90%. Questa differenza enorme concede un ampio margine ai formulatori di vernici rispetto agli altri componenti della formulazione come gli additivi reologici o i solventi.

La formulazione dei test

Le proprietà delle resine sopra citate sono state comparate utilizzando le vernici formulate 2K. Due varianti delle nuove resine siliconiche ibride sono state confrontate con un poliester ad alto solido commerciale:

- A Resina siliconica ibrida con segmenti più flessibili;
- B Resina siliconica ibrida con segmenti rigidi;
- C Poliester ad alto solido (tabelle 1 e 2).

Tabella 1: La formulazione dei test.

Table 2: VOC content of the ready to use paints, NCO cured.

| Parameter | Silicone hybrid A | Silicone hybrid B | Polyester C |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------|
| NVC of the ready to use paint DIN 4 | 84% | 89% | 73% |
| VOC in g/l of the ready to use paint | 224 | 158 | 298 |

© Evonik

Chemical resistance

After application and recovery of the paints, their resistance to liquids was tested according to ÖNORM EN 12720 "Furniture – assessment of resistance of surfaces to cold liquids." The resistance was tested according to

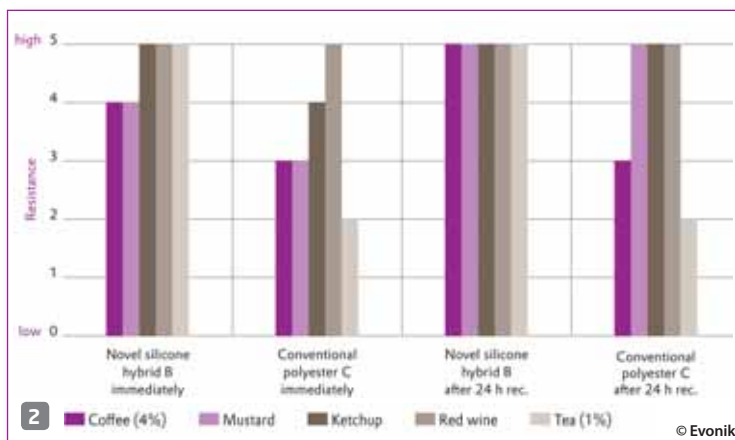


Tabella 2: Contenuto in COV delle vernici pronte all'uso, polimerizzate con NCO.

Resistenza chimica

Dopo l'applicazione e il recupero delle vernici, la loro resistenza ai liquidi è stata testata in base alla norma ÖNORM EN 12720 "Mobili: valutazione della resistenza delle superfici ai liquidi freddi". La resistenza è stata esaminata in modo conforme alla norma

2 Resistances to ÖNORM A 1605-12. Le resistenze in base alla ÖNORM A 1605-12.

ÖNORM A 1605-12 within Class 1-B1. Silicone hybrid B shows immediately – and particularly after a recovery of 24 hours – optimum resistance to the liquids mentioned above. This is attributable to the higher rigid segment content in the silicone hybrid (**Fig. 2, Table 3**).

Silicone hybrid resin B exhibits outstanding resistance to various liquids in tests carried out according to DIN EN ISO 2812-4 (**Table 4**).

Table 3: Assessment criteria.

| | |
|---|---|
| 5 | no visible changes (no damage) |
| 4 | slight changes in gloss and color, only visible if the light source is reflected on the test surface on or close to the marking and is reflected directly into the eye of the observer; or a few recognizable, delimited markings |
| 3 | slight markings visible from several angles of view, e.g. a recognizable almost complete circle or area of the circle |
| 2 | strong markings, the surface texture is, however, largely unchanged |
| 1 | strong markings, the surface texture is changed, or the surface material is completely or partially destroyed or the filter paper adheres to the surface |

© Evonik

ÖNORM A 1605-12 con Classe 1-B1.

La resina siliconica ibrida B mostra immediatamente – e, in modo particolare, dopo 24 ore di appassimento – un’ottima resistenza ai liquidi sopra citati. Questo è attribuibile al più alto contenuto di segmenti rigidi nella resina siliconica ibrida (**fig. 2 e tabella 3**).

La resina siliconica ibrida B presenta una straordinaria resistenza a diversi liquidi nelle prove effettuate secondo la norma DIN EN ISO 2812-4 (**tabella 4**).

La resina siliconica ibrida B presenta una straordinaria resistenza a diversi liquidi nelle prove effettuate secondo la norma DIN EN ISO 2812-4 (**tabella 4**).

Tabella 3: Criteri di valutazione.

Table 4: Resistance to liquids.

| Chemicals test | Silicone hybrid B after 8 h |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| Hydraulic oil | OK |
| Antifreeze | OK |
| Sulfuric acid (10%) | OK |
| Hydrochloric acid (10%) | OK |
| Pancreatin (1:1 in deionized water) | OK |

© Evonik

Tabella 4: Resistenza ai liquidi.

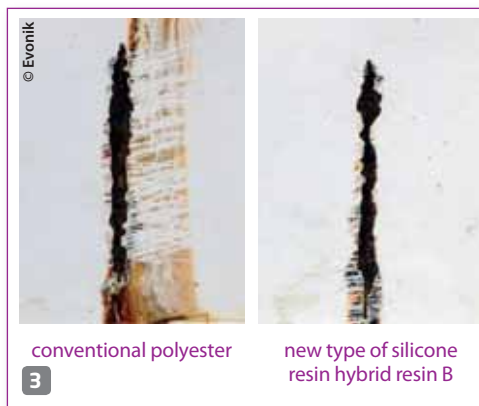
Salt spray test

The use of the new type of silicone hybrid results in paint films with a very high cross-linking density. This, together with skillful formulation of pigments and fillers in the paint is an important influence in withstanding the salt spray test. A 2-pack Epoxy primer was applied to a sand-blasted steel substrate. The primer was then overcoated with a white top coat based either on the new type of silicone hybrid resins or on conventional polyester C. The test was carried out in accordance with DIN EN ISO 12944 Category C5 I and M. **Fig. 3** shows results after 1440 hours.

3

Result of salt spray test after 1440 h

Risultato del test in nebbia salina dopo 1440 ore.



Prova in nebbia salina

L’uso di questo nuovo tipo di resina siliconica ibrida permette di ottenere film di vernice con una densità di reticolazione molto alta.

Questo, insieme ad una valida formulazione dei pigmenti e dei filler della vernice, influisce considerevolmente sul superamento della prova in nebbia salina.

Un primer epossidico bicomponente è stato applicato su un supporto di acciaio sabbiato. Il primer è stato in seguito sovraverniciato con un top coat bianco a base del nuovo tipo di resine siliconiche ibride, nel primo caso, e di poliestere convenzionale C, nel secondo. Il test è stato condotto

in accordo con la norma DIN EN ISO 12944 Categoria C5 I e M. Nella **figura 3** sono visibili i risultati dopo 1440 ore.

Stone impact test

Resistance to stone impact was tested according to DIN EN ISO 20567 1. Metal panels were prepared by painting them with 2-pack epoxy primer and top

Test di impatto con la graniglia

La resistenza all’impatto con la graniglia è stata testata in base alla norma DIN EN ISO 20567 1. Sono stati preparati dei pannelli metallici con l’applicazione di un primer epossidico



coats based on silicone hybrid resins (A, B) and polyester (C). After a period of recovery the test was carried out on the coated sheet (**Table 5**).

co bicomponente e di un *top coat* a base di resine silicomiche ibride (A, B) e poliesteri (C). Dopo un periodo di recupero il test è stato condotto sulla lamiera verniciata (**tabella 5**).

Table 5: Results of the stone impact test.

| Coating basis | Stone impact resistance index |
|-------------------------|-------------------------------|
| Silicone hybrid resin A | 1 |
| Silicone hybrid resin B | 1.5 |
| Polyester C | 2.5 |

© Evonik

Tabella 5: Risultati del test di impatto con graniglia.

The result shows clearly that silicone hybrid resin A with its increased toughness and resiliency contributes to an improvement in the index for stone impact resistance (**Fig. 4**).



Il risultato mostra chiaramente che la resina silicomiche ibrida A con la sua durezza e resilienza contribuisce a migliorare l'indice di resistenza all'impatto con la graniglia (**fig. 4**).

4
Multi-impact stone impact test.
 Test di impatto multiplo con graniglia.

**pubblicità
 SIVER NORDSON**

5

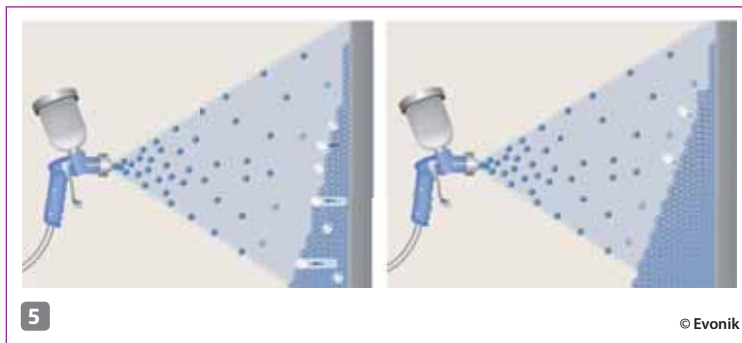
Wedge application to determinate air inclusion/pinhole formation in spray application.

Applicazione con spessori crescenti per determinare l'inclusione d'aria e la formazione di punte di spillo nell'applicazione a spruzzo.

Pinhole limit

To assess the working window of the resins, the paint was applied wedge-wise using a pneumatic spray apparatus (Fig. 5).

Here the favorable influence of the silicone unit in the polymer is particularly evident. Compared with the polyester, the silicone hybrid resin shows about 30% less pinhole formation in a comparable cured-coating thickness. Silicone hybrid resins permit trouble-free application of greater coating thicknesses.



Limitate punte di spillo

Per valutare la finestra di lavoro delle resine, la vernice è stata applicata a spruzzo con spessori crescenti (fig. 5).

Qui è particolarmente evidente l'effetto

positivo dell'unità siliconica sul polimero. A confronto con il poliestere, la resina siliconica ibrida mostra un 30% in meno circa di formazione di punte di spillo su uno spessore comparabile di rivestimento polimerizzato. Le resine siliconiche ibride permettono di applicare senza problemi rivestimenti con spessori maggiori.

6

Left: Excellent top coat appearance with silicone hybrid resin without additives.

Right: Conventional polyester without additives.

A sinistra: aspetto ottimale del top coat con resina siliconica ibrida senza additivi. A destra: poliestere convenzionale senza additivi.

Top coat appearance

The reduced tendency of silicone hybrid resins to form pinholes is especially beneficial for the optical appearance of the applied coating, again showing the positive effect of silicone in the paint (Fig. 6).



Aspetto del top coat

La ridotta tendenza delle resine siliconiche ibride a formare pori è particolarmente vantaggiosa per la resa estetica del rivestimento applicato e mostra, ancora una volta, l'effetto positivo del silicone nella vernice (fig. 6).

7

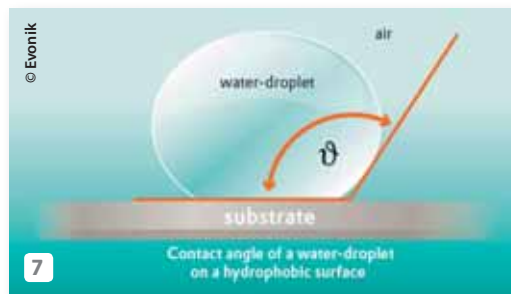
Principle of measuring the contact angle.

Principio di misurazione dell'angolo di contatto.

Measurement of contact angle

Apart from when high-temperature resistant coatings are required, there are a number of reservations in the coatings industry concerning the use of silicone raw materials. As the new silicone hybrid resins are also well suited for formulating primers, contact angles of the cured coatings were measured. The higher the contact angle, the more difficult it is to wet the surface with a subsequently applied coating layer (Fig. 7, Table 6).

It can be seen that the silicone does not affect the wettability; hence, the use of silicone hybrid resins in primers does not lead to any problems.



Misurazione dell'angolo di contatto

Eccetto il caso in cui sono richiesti rivestimenti resistenti alle alte temperature, nell'industria delle vernici esistono alcune riserve relative all'uso delle materie prime siliconiche. Dal momento che le nuove resine siliconiche ibride sono adatte anche alla formulazione dei primer, sono stati misurati gli angoli di contatto dei rivestimenti polimerizzati. Maggiore è l'angolo di contatto, più difficile risulta bagnare la superficie con uno strato di rivestimento applicato successivamente (fig. 7 e tabella 6).

Ciò dimostra che il silicone non compromette la bagnabilità; quindi, l'uso delle resine siliconiche ibride nei primer non comporta alcun problema.

Table 6: Contact angle measured immediately and after 3 min.

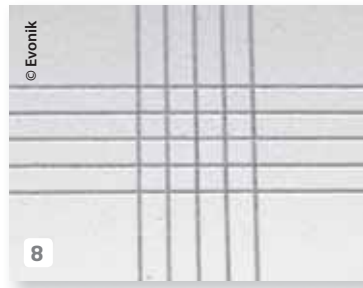
| Exposure time | Silicone hybrid A | Silicone hybrid B | Polyester C |
|---------------|-------------------|-------------------|-------------|
| 0 s | 78° | 82° | 82° |
| 180 s | 75° | 79° | 74° |

Tabella 6: Angolo di contatto misurato immediatamente e dopo 3 minuti.



Cross hatch adhesion test

Silicone units in the polymer do not affect adhesion. Primers were formulated with silicone hybrid resins, applied and subsequently overcoated with conventional top coats. Additionally, coatings formulated with silicone hybrid resins were overcoated using the same paint. Adhesion tests, carried out to DIN EN ISO 20567, gave a characteristic value of GT 0-1 in all cases, as with comparable binders (Fig. 8).



Test di quadrettatura

Le unità di silicone del polimero non compromettono l'adesione. I primer sono stati formulati con resine siliciche ibride, applicate e successivamente sovraverniciate con top coat tradizionali. Inoltre, i rivestimenti formulati con resine siliciche ibride sono state sovraverniciate con la stessa vernice. I test di adesione eseguiti come da norma DIN EN ISO 20567, danno un caratteristico valore di GT 0-1 in tutti i casi, come con i leganti comparabili (fig. 8).

8

Cross hatch adhesion test.
Test di quadrettatura.

Impact strength

The impact strength of the new silicone hybrid resins is clearly shown in the Impact Test to DIN EN ISO 6272-1/2. Fig. 9 shows the results of a 1 kg weight falling from a height of 1 m on to the coated specimen.



Resistenza agli urti

La resistenza agli urti delle nuove resine siliciche è chiaramente dimostrato nel test di impatto conforme alla DIN EN ISO 6272-1/2. La figura 9 mostra i risultati di un kg di peso fatto precipitare da un'altezza di un metro sul

9

Impact test left: silicone hybrid resin A, center: silicone hybrid resin B right: polyester C.
Test di impatto: a sinistra, resina silicica ibrida A; al centro, resina silicica ibrida B; a destra, poliestere C.

colours around europe



Paints and inks for precoated metals for building, industry, automotive and packaging

The upper deformation is the result of the reverse impact test.

This property of silicone hybrid resins leads to good deformability and adhesion of the coating on different substrates.

Compatibility

The compatibility of silicone hybrid resins in current binders is also very good and well balanced (Table 7).

Table 7: Compatibility.

| Amount added relative to binder | Silicone hybrid resin A/B | |
|--|---------------------------|-----|
| | 10% | 50% |
| High solids polyester resin, 80% in butyl acetate | OK | OK |
| Branched polyester, 65% in methoxypropyl acetate | OK | OK |
| Low-molecular polyester, 70% in solvent naphtha 100/xylene | OK | OK |
| High-solids acrylate resin, 80% in butyl acetate | OK | OK |

© Evonik

Pigmentability

It should be noted that silicone hybrid resins have very good pigment wetting properties both in tinting with pigment pastes and in direct grinding with mixed pigmentation. This property promotes the corrosion resistance of the formulations. However, wetting and dispersing additives are necessary to formulate high-gloss paints with the lowest haze. In artificial weathering to ISO 4892-2 both silicone hybrid resins show color change $\Delta E < 1.0$ after 6000 hours which permits good long-term color stability of the paint.

Summary

A unique technology combines the advantages of silicone and polyesters chemistry. It works like a 2K-PUR resin by replacing existing resins 1:1, or it can be added as a co-binder. It displays excellent optical appearance for clear and pigmented top coats. The excellent weatherability makes it a durable product, even under harsh and heavy conditions. The excellent mechanical and chemical resistance meets high requirements and ensures a long life time of end products. Extending maintenance intervals significantly reduces maintenance costs for end-users. Due to its excellent compatibility, it provides faster, more flexible formulating routes which shortens R&D, AT efforts, and ramp-up time (Table 8).

Table 8: Overview

| | Silicone hybrid A | Silicone hybrid B |
|---|-------------------|-------------------|
| Solids content (in butyl acetate) | | 90% |
| OH content relative to solids | | -6% |
| OH number relative to solids [mgKOH/g] | | -200 |
| Acid number relative to solids [mgKOH/g] | | < 9 |
| Viscosity 25 °C [Pa·s] | -9 | -7 |
| Stone impact resistance | *** | * |
| Flexibility (Falling sphere impact test [indirect]) | *** | * |
| Flexibility (ERICHSEN cupping) | *** | *** |
| Drying time (drying recorder) | *** | *** |
| Degree of rating | * | *** |
| Chemical resistance | ** | *** |
| Pendulum hardness (KOHIG) | * | *** |
| Weathering resistance | *** | *** |
| VOC content (ready for use) | *** | *** |

* = recommended ** = well recommended *** = especially recommended
© Evonik

Table 8: Overview

campione verniciato. La deformazione superiore è il risultato del test di impatto inverso.

Questa proprietà delle resine silconiche ibride conferisce ai rivestimenti una buona deformabilità e adesione a differenti supporti.

Compatibilità

Anche la compatibilità delle resine silconiche ibride nei leganti attuali è molto elevata e bilanciata (tabella 7).

Tabella 7: Compatibilità.

Pigmentabilità

È noto che le resine ibride di silicone hanno eccellenti proprietà di bagnabilità dei pigmenti, sia nella colorazione con le paste del pigmento sia nel caso in cui la macinazione avvenga direttamente con i pigmenti già miscelati. Questa proprietà aumenta la resistenza alla corrosione delle formulazioni. Tuttavia, gli additivi bagnanti e disperdenti sono necessari per formulare vernici high gloss con il più basso livello di velatura. Nelle prove di invecchiamento accelerato conformi alla ISO 4892-2, entrambe le resine silconiche mostrano una variazione di colore di $\Delta E < 1.0$ dopo 6000 ore: ciò significa una buona stabilità del colore della vernice a lungo termine.

Conclusioni

Si tratta di una tecnologia unica che unisce i vantaggi delle proprietà chimiche del silicone con quelle del poliestere. Funziona come una resina 2K-PUR, sostituendo le resine esistenti in rapporto 1:1 oppure aggiungendola come co-legante. Offre uno straordinario aspetto estetico sia nei top coat trasparenti che pigmentati. L'eccellente resistenza agli agenti atmosferici permette di ottenere un prodotto durevole, anche in condizioni severe e difficili. La sua ottima resistenza meccanica e chimica soddisfa i requisiti più rigidi e garantisce una lunga vita dei prodotti finiti. L'estensione degli intervalli di manutenzione riduce sensibilmente i costi della stessa per l'utilizzatore finale. Grazie a questa eccellente compatibilità, i percorsi di formulazione sono più veloci e flessibili in modo da ridurre la fase di R&D, gli sforzi in tecnologia avanzata e i tempi di messa a punto (tabella 8).

Tabella 8: Overview