

# Producing EU regulatory-compliant PTFE additives for coatings and inks

Joon Choo - SHAMROCK TECHNICAL SERVICE GROUP

PTFE resin is made by the polymerization of TFE (tetrafluoroethylene monomer) to very high molecular weight (MW), in the millions. Low MW PTFE micro-powders are typically made by the degradation of such high MW PTFE resin. Degradation may be affected by thermal or radiation induced processes, where the backbone carbon-carbon bond is broken to form an active free radical. In such thermal or radiation-induced degradation processes, there is a random distribution of varying chain lengths, and some small percent of the molecules may be 8 carbons long. One chemical property of the 8-carbon fluorinated molecule is that the reactive radical group can combine with oxygen and moisture in the air to form a terminal carboxylic acid group. This group results in Per-Fluoro-Octanoic-Acid (PFOA). The concentration of PFOA in the process of making PTFE micro-powder may be in the range of parts per million.

The European Union had originally put forth a regulation<sup>(1)</sup>, REACH regulation (EC) No. 1907/2006 requiring a limitation of no more than 25 parts per billion (grams per thousand tons) of PFOA in PTFE micro-powder to take effect on 4 July, 2020. To conform to this new REACH regulation, PTFE micro-powders need to be tested and, if necessary, treated to ensure PFOA content is less than 25 parts per billion (ppb). On April 8 th , 2020, this regulation was amended and superseded by POP Regulation (EU) 2019/1021 (as amended by Commission Delegated Regulation (EU) 2020/784), which allows for the use of PTFE micro-powders with PFOA up to 1000 ppb, until July 4, 2022, after which, it is expected to revert to the originally proposed 25ppb limit. Shamrock made the commitment to ensure conformance with the more stringent <25 ppb REACH regulation in launching a new product line, the “RC” PTFE micro-powder series.

As of this time, there is no globally accepted standard test method for measuring PFOA content in PTFE micro-powders, nor is there any indication as to how the regulation will be enforced. Shamrock

# Produrre additivi PTFE conformi al Regolamento UE per rivestimenti e inchiostri

*La resina PTFE è ricavata dalla polimerizzazione del TFE (monomero tetrafloroetilene) con un peso molecolare molto alto (MW), nell'ordine dei milioni. Le micropolveri PTFE a basso peso molecolare sono realizzate tipicamente mediante degradazione di questa resina PTFE ad alto MW. Questo processo potrebbe essere influenzato dai processi termici o di irraggiamento indotti, dove il legame carbonio-carbonio della catena viene rotto per formare un radicale libero attivo. In questi processi di degradazione termica o indotta da radiazioni, vi è una distribuzione casuale di lunghezze di catena variabili e una ridotta quantità percentuale delle molecole potrebbe essere lunga 8-carbonio. Una proprietà chimica della molecola fluorurata 8-carbonio è il gruppo radicale reattivo che può combinarsi con l'ossigeno e l'umidità dell'aria per formare un gruppo acido carbossilico terminale.*

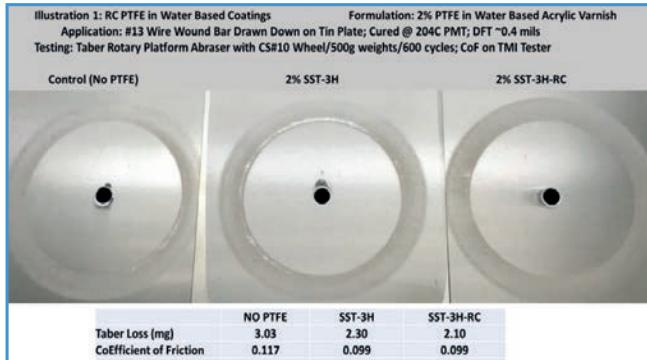
*Questo gruppo fornisce l'Acido-Per-Fluoro-Ottanoico (PFOA). La concentrazione di PFOA nel processo produttivo della micropolvere PTFE potrebbe collocarsi nel range di parti per milione. L'Unione Europea aveva già in passato presentato un regolamento<sup>(1)</sup>, la normativa REACH (CE) N. 1907/2006 che richiedeva un limite massimo di 25 parti per miliardo (grammi per migliaia di tonnellate) di PFOA nella micropolvere PTFE, effettivo a partire dal 4 luglio 2020. Per conformarsi a questo nuovo regolamento REACH, le micropolveri devono essere esaminate e, se necessario, trattate per garantire che il contenuto di PFOA sia inferiore a 25 parti per miliardo (ppb). L'8 aprile 2020, questa normativa è stata emendata e superata dal Regolamento POP (UE) 2019/1021 (emendata dalla Commissione Delegata Normativa (UE) 2020/784), che consente l'uso delle micropolveri PTFE con PFOA per un massimo di 1000 ppb, fino al 4 luglio 2022, prevedendo, a seguito di questa data, di ripristinare il limite proposto di 25 ppb. Shamrock si è impegnata per garantire la conformità alla norma REACH più severa di <25 ppb lanciando una nuova linea di prodotti, la serie di micropolveri “RC” PTFE. Allo stato attuale non esiste ancora a livello globale un metodo*

has pro-actively adopted a method similar to 3M's Standard Test Method (Edition 1.0, Nov 2016), based on extraction of PTFE powders with methanol and the use of Liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) to determine the concentration of PFOA.

Shamrock's internal Test Method, QSOP-202E<sup>(2)</sup>, has correlated well with test data (of the same powder samples) from external

test centers to validate accuracy and precision. Scientists generally agree that an accepted test method is calibration with known standards whereby the results of the same samples in different labs are within experimental error.

With a validated Test Method, Shamrock established a fully dedicated PFOA Test Center with 2 LC-MS systems and started building the database of PFOA in its portfolio of PTFE-containing products. With statistically significant lot-verified



**Fig. 1 - Taber Abrasion test comparison between EU Regulatory Compliant PTFE and PTFE Confronto fra i test dell'Abrasione Taber dei PTFE conformi alla Normativa UE e i PTFE standard**

di test standard uniforme per la misura del contenuto di PFOA nelle micropolveri PTFE, né esistono indicazioni su come applicare la normativa. Shamrock ha adottato pro-attivamente un metodo simile al Metodo di Test Standard 3M (Edizione 1.0, novembre 2016), che si basa sull'estrazione delle polveri PTFE con metanolo e sull'utilizzo della spettro-metria in fase liquida della cromatografia di massa (LC-MS) per deter-

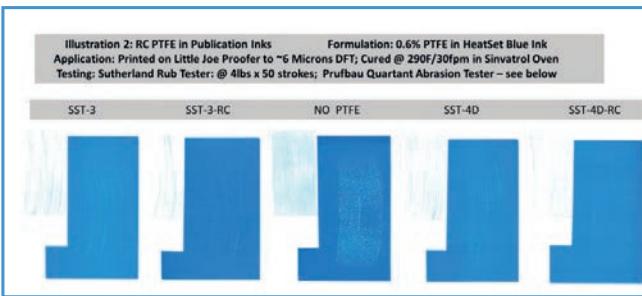
minare la concentrazione di PFOA. Il metodo di test interno di Shamrock, QSOP-202E<sup>(2)</sup>, si correla bene con i dati del test (degli stessi campioni di polvere) di centri esterni per convalidare l'accuratezza e la precisione. Gli scienziati sono concordi in generale nell'affermare che un metodo di test accettato è la calibrazione con standard noti, tali per cui i risultati degli stessi campioni in vari laboratori rientrerebbero nell'errore sperimentale.

data, the company mapped out pathways to ensuring that its product lines are fully Regulatory Compliant (RC) to the level of <25 ppb, on an industrial scale, product by product, lot by lot.

PTFE micro-powder products based on controlled degradation process may be made with virgin or recycled based PTFE. In some applications, the recycled based PTFE micro-powder products out-perform virgin based products, and in others, the opposite. Different degrees of degradation seem to work better in some specific applications. Combinations of raw material type and varying degrees of degradation result in different pathways to achieve the desired RC product with specific performance similar with the original non-RC version. PTFE micro-powders are used in several industries for a wide range of properties, and in particular, for their superior ability to lower the surface coefficient of friction (slip) and to withstand rub, wear and abrasion in many coating and ink applications. The illustrations show how the RC PTFE micro-powders perform relative to the already established non-RC versions. As evident from the test data above, and with customer validated production-based conversions across multiple industries, Shamrock has successfully transitioned the major products in our current PTFE micro-powder portfolio towards EU Regulatory Compliance, and are shipping these lot-verified RC products globally. However, given the global regulatory environment, Shamrock is pushing towards even more stringent standards: non-detectable (ND) level of PFOA in our PTFE-containing products, complemented by an expanded portfolio of non-PTFE Products that approach the same performance benefits in surface coatings and inks. Customers who have already converted to the <25 ppb RC grade of PTFE micro-powders will effectively have future-proofed their products and formulations accordingly.

## REFERENCE

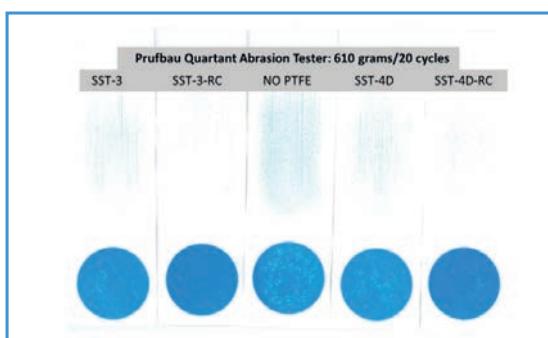
- 1 "ANNEX XVII TO REACH – Conditions of restriction" ECHA, 14 June. 2014, <https://echa.europa.eu/documents/10162/7a04b630-e00a-a9c5-bc85-0de793f6643c>.
- 2 Chen, Bin. "QSOP–202E." Shamrock Technologies, 15 Jan. 2020, <https://shamrocktechnologies.com/research/#QSOP202E>.



**Fig. 2 - Sutherland Rub Tester result comparison between EU Regulatory Compliant PTFE and PTFE standard product**  
**Confronto fra i test dello Sfregamento Sutherland dei PTFE conformi alla Normativa UE e i PTFE standard**

Con un metodo di test convalidato, l'azienda ha istituito un centro dedicato ai test PFOA, dotato di sistemi 2 LC-MS e ha iniziato a costruire il database PFOA nel proprio portafoglio di prodotti contenenti PTFE. Con l'ausilio di dati significativi, verificati statisticamente per lotto, Shamrock ha eseguito una mappatura delle procedure per garantire che le proprie linee di prodotti siano Conformi al Regolamento (RC) a un livello di <25 ppb, su scala industriale, prodotto per prodotto, lotto per lotto. I prodotti in micropolvere PTFE, basati sul processo di degradazione controllato potrebbero essere realizzati con PTFE nuovo o riciclato. In alcune applicazioni, i prodotti in micropolvere PTFE riciclati superano quelli con materiale originale, e in altri, l'opposto. Il differente grado di degradazione sembra fornire risultati migliori in alcune applicazioni specifiche. Le combinazioni di tipologie di materia prima e i vari gradi di degradazione offrono diversi percorsi operativi per ottenere il prodotto RC desiderato, dotato di una prestazione simile alla versione non-RC originale. Le micropolveri PTFE sono utilizzate in diverse industrie per ottenere un'ampia serie di proprietà e, in particolare, per la loro superiore abilità di ridurre il coefficiente d'attrito superficiale (slittamento) e di resistere allo sfregamento, all'usura e all'abrasione in molte applicazioni di rivestimenti e inchiostri. Le figure mostrano come le micropolveri RC PTFE offrono la loro prestazione relativamente alle versioni non RC già consolidate.

Come si evince dai dati del test riportati sopra, e con le conversioni attuate in molte industrie, basate su produzioni convalidate dalla clientela, l'azienda ha convertito con successo i prodotti principali del proprio portafoglio di micropolveri PTFE per ottenere la conformità al regolamento UE e sta consegnando in tutto il mondo i prodotti RC verificati. Tuttavia, data la situazione normativa globale, Shamrock si sta spingendo verso standard ancora più stringenti: livello non rilevabile (ND) di PFOA nei prodotti contenenti PTFE, integrati con un portafoglio esteso di prodotti non-PTFE che offrono gli stessi vantaggi prestazionali ai rivestimenti superficiali e inchiostri. La clientela che si è già convertita alla versione <25 ppb RC delle micropolveri PTFE, potrà avere delle garanzie per il futuro di materiali e formulazioni.



**Fig. 3 - Test result comparing EU Regulatory Compliant PTFE and standard PTFE**  
**Risultati dei test che comparano i PTFE conformi alla Normativa UE e i PTFE standard**