

PTFE-free wax additives for scratch-free surfaces

Additivi cerosi esenti da PTFE per superfici prive di scalfitture

Philipp Teriete, Brigitte Weber – BYK

Polytetrafluoroethylene (PTFE) is a substance with a unique behavior in coatings applications. It is used in all types of coatings to modify total mechanical performance, while simultaneously lowering surface friction. If PTFE is used as an additive for paints and coatings, it has only a minor influence on gloss values or other optical properties and is suitable for food contact applications. Thanks to the higher density of PTFE, the wax additives can orientate throughout the entire coating film, in contrast to a number

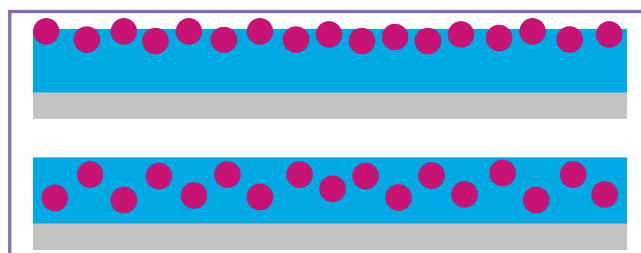


Fig. 1 - Orientation of wax additives
Orientamento degli additivi di cera

of other wax additives that orientate to the paint surface and only interact within the interfaces between the coating and the air (Fig.1). PTFE-based wax additives are typically delivered in a micronized form or as a dispersion type in organic solvents.^(1, 2)

WHY IS IT BETTER TO REPLACE PTFE-BASED SUBSTANCES IN COATINGS APPLICATIONS?

Polytetrafluoroethylene is a well-known representative of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS). This large group of synthetic chemicals has a wide range of use in our modern society. They can be found in textiles, surface treatments, and impregnation. PFAS are used in high-performance fire-protection clothing and firefighting foams, in everyday appliances and food packaging to

Il politetrafluoroetilene (PTFE) è una sostanza che dà una risposta tipica nelle applicazioni di rivestimenti. È utilizzato in tutte le tipologie di rivestimenti per modificare la prestazione meccanica globale riducendo nello stesso tempo l'attrito superficiale. Se il PTFE è utilizzato come additivo per pitture e rivestimenti, esso esercita un influsso minimo sui valori di brillantezza o su altre proprietà ottiche ed è adatto ad applicazioni con contatto con i prodotti alimentari. Grazie alla superiore densità del PTFE, gli additivi di cera possono diffondersi sull'intero film di rivestimento, diversamente da un certo numero di altri additivi di cera che si orientano sulla superficie della

pittura e che interagiscono soltanto nelle interfacce fra il rivestimento e l'aria (Fig. 1).

Gli additivi di cera a base di PTFE sono forniti tipicamente nella forma micronizzata oppure come dispersione nei solventi organici.^(1,2)

PERCHÉ È MEGLIO SOSTITUIRE LE SOSTANZE A BASE DI PTFE NELLE APPLICAZIONI DI RIVESTIMENTI?

Il politetrafluoroetilene è una variante ben nota delle sostanze perfluoroalchiliche e polifluoroalchiliche (PFAS). Questo grande gruppo di materiali chimici sintetici offre un ampio ventaglio di utilizzi nell'attuale società. Si trovano nei prodotti tessili, nei trattamenti superficiali e negli impregnanti. I PFAS sono utilizzati per l'abbigliamento protettivo dalle fiamme e nelle schiume ignifughe di alta prestazione, negli elettrodomestici d'uso quotidiano

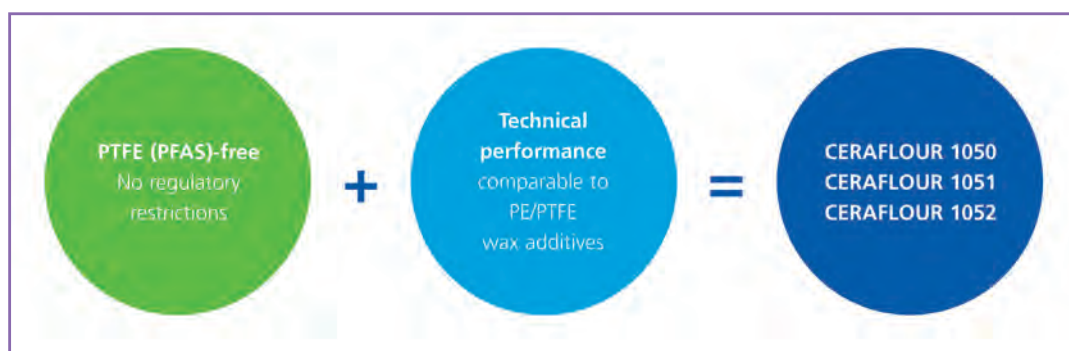


Fig. 2 - New PTFE-free wax additive family members
Nuovi membri della famiglia di additivi di cera esenti da PTFE

implement antistick properties. Furthermore, these substances are used in various paints and construction materials to improve durability.

Despite boosting several properties in these application fields, PFAS come with downsides. Some PFAS are toxic to humans and are also well-known environmental pollutants. They are very resistant and persistent to degradation. This is good for generating long-lasting properties in coatings applications, but harmful to the environment. Studies have shown that PFAS can easily contaminate water sources and soil. In addition, these substances can often be found in human blood. Tests indicate that PFAS can weaken the immune system and are linked to elevated cholesterol levels and liver damage. As a result, global regulatory bodies began to investigate PFAS-containing polymers and made it a global topic to increase concern about the use of PFAS. Global regulatory leaders such as the European Chemical Agency, United States Environmental Protection Agency, and the Ministry of Ecology and Environment of People's Republic of China have already launched restrictions, limitations, bans, and directives on the use of PFAS.⁽³⁻⁸⁾

PTFE-FREE ALTERNATIVES - INTRODUCTION OF NEW FAMILY MEMBERS

Although PTFE is a substance with unique properties, there are alternatives available that have been developed as replacement solutions for typical PE/PTFE wax additives. BYK's new wax additives provide comparable performances with a focus on improving mechanical resistance. They offer a system-dependent reduction of coefficient of friction (COF) while suitable for food contact applications. These three new developed alternatives are now available for direct comparison to existing PTFE-based standard wax additives (Fig.2). All three products are micronized to a very fine particle size of D90:10µm. This provides reproducible performance in a variety of

e nel confezionamento alimentare al fine di conferire la proprietà di antiaderenza. Inoltre, queste sostanze sono utilizzate in diversi materiali da costruzione e pitture per migliorare la durabilità. Nonostante i PFAS intensifichino l'azione di diverse proprietà in questi campi di applicazione, essi presentano anche degli inconvenienti. Alcuni PFAS sono tossici per gli esseri umani e sono anche noti agenti inquinanti per l'ambiente. Sono molto resistenti e persistenti alla degradazione, un'ottima qualità per dar luogo a proprietà di lunga durata nelle applicazioni di rivestimento, ma sono anche pericolosi per l'ambiente. Gli studi hanno dimostrato che i PFAS possono contaminare le fonti idriche e il suolo. Inoltre, queste sostanze possono essere trovate nel sangue dell'uomo. I test indicano che i PFAS possono indebolire il sistema immunitario e sono associati a livelli elevati dei valori del colesterolo e a patologie del fegato.

Di conseguenza, gli enti normativi internazionali hanno iniziato a compiere ricerche sui polimeri contenenti PFAS enfatizzandone il tema per accrescere la consapevolezza sui problemi legati all'uso dei PFAS. Importanti Enti legislativi come l'Agenzia Chimica Europea, l'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente negli Stati Uniti e il Ministero dell'Ecologia e dell'Ambiente della Repubblica Popolare Cinese hanno già emanato delle norme restrittive, divieti e direttive sull'utilizzo dei PFAS.⁽³⁻⁸⁾

Di conseguenza, gli enti normativi internazionali hanno iniziato a compiere ricerche sui polimeri contenenti PFAS enfatizzandone il tema per accrescere la consapevolezza sui problemi legati all'uso dei PFAS. Importanti Enti legislativi come l'Agenzia Chimica Europea, l'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente negli Stati Uniti e il Ministero dell'Ecologia e dell'Ambiente della Repubblica Popolare Cinese hanno già emanato delle norme restrittive, divieti e direttive sull'utilizzo dei PFAS.⁽³⁻⁸⁾

I PRODOTTI ALTERNATIVI ESENTI DA PTFE - PRESENTAZIONE DEI NUOVI PRODOTTI DI QUESTO GRUPPO

Sebbene il PTFE sia una sostanza dotata di proprietà uniche, sono disponibili prodotti alternativi che sono stati sviluppati come soluzioni sostitutive degli additivi di cera tipici PE/PTFE. I nuovi additivi di cera di casa BYK offrono prestazioni comparabili con particolare riferimento al miglioramento della resistenza meccanica. Offrono una riduzione del coefficiente di attrito (COF), in base al sistema, ma sono idonei ad applicazioni che prevedono il contatto con prodotti alimentari. Questi tre nuovi prodotti alternativi sono attualmente disponibili per un'analisi comparata diretta con gli additivi di cera standard a base di PTFE (Fig. 2). Tutti e tre i prodotti vengono micronizzati con granulometria molto fine pari a D90:10µm. In questo modo si fornisce una prestazione riproducibile in molte

different application areas. Ceraflour 1050 uses a PE wax base and is especially recommended for clearcoats and haze-sensitive systems. Ceraflour 1051 uses a modified PE alloy as wax base and shows the best results over a wide range of application areas. Ceraflour 1052 uses a modified PE alloy as well and is recommended for systems with a lower COF demand.

TECHNICAL PERFORMANCE OF NEW FAMILY MEMBERS

All developments were carried out in different testing systems and application areas where mechanical performance is important. Food and beverage cans should protect their filling for several years. Can interiors are typically coated with an organic layer that protects the integrity of the can from the effects of the food. On the other hand, the exterior is also coated to prevent the can from becoming damaged during storage or transportation.

This means that interior and exterior coatings need to fulfill specific requirements with regard to scratch resistance and COF values.

The test against scratch resistance in the can industry is performed using the TQC-sheen-mechanized scratch tester 705 (Fig.3). A test panel is clamped down and slowly moved while a defined needle scratches the surface.⁽⁹⁾

A commonly used test method for evaluating the COF values of surfaces is the Altek 9505 mobility/lubricity tester. By traversing a weight across a sample, the coefficient of friction is determined.⁽¹⁰⁾ Results obtained by these two methods of testing new wax grades can be found in Figure 4. The formulation used is a solvent-based clearcoat, and all wax additives are used with 1% solid wax on total formulation.

Ceraflour 999 and 996 R are micronized wax additives based on PTFE-modified PE wax and serve as the market standard for comparison. Also, a coating sample without wax additive can be found in the figure. The results show that all products can lower the COF of coating surfaces from 0.30 (without wax), to around 0.06 in total. The

differenti aree di applicazione. Ceraflour 1050 utilizza una base di cera PE ed è raccomandato in particolare per vernici trasparenti e per sistemi suscettibili della formazione di aloni. Ceraflour 1051 utilizza una lega PE modificata come cera di base e fornisce i risultati migliori per una vasta serie di aree di applicazione. Ceraflour 1052 utilizza anch'essa una lega PE modificata ed è consigliata per sistemi in cui è richiesto un COF ridotto.

PRESTAZIONE TECNICA PER NUOVI PRODOTTI DEL GRUPPO

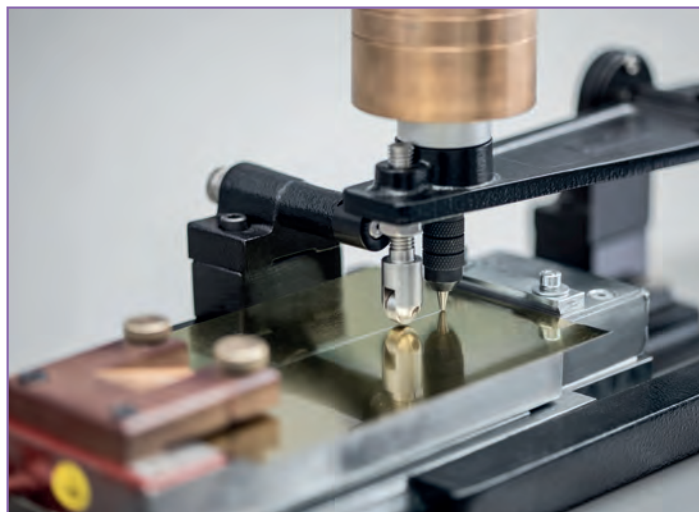
Tutte le attività di sviluppo sono state compiute in diversi sistemi di analisi e aree applicative dove è importante la prestazione meccanica. I barattoli del cibo inscatolato e delle bevande dovrebbero proteggere il contenuto per diversi anni. Gli interni di automobili vengono rivestiti tipicamente con uno strato organico che preserva l'integrità del barattolo dagli effetti esercitati dall'alimento. D'altronde, anche le parti esterne sono rivestite per evitare che il barattolo si deteriori durante lo stoccaggio o il trasporto. Ciò significa che i rivestimenti per interni ed esterni devono soddisfare requisiti specifici relativamente alla resistenza alla scalfittura e ai valori COF. I test della resistenza alla scalfittura nell'industria

produttrice di barattoli vengono eseguiti con l'ausilio del tester 705 della scalfittura meccanizzato-TQC-sheen (Fig. 3). Un pannello da test viene agganciato e spostato lentamente mentre un ago scalfisce la superficie.⁽⁹⁾

Un metodo di test comunemente adottato per valutare i valori COF della superficie è il tester della mobilità/bagnabilità Altek 9505. Facendo passare un peso attraverso il campione, viene determinato il coefficiente di attrito⁽¹⁰⁾.

I risultati ottenuti con questi due metodi di test delle nuove varianti di cere sono presentati in Figura 4. La formulazione utilizzata è una vernice trasparente a base solvente e tutti gli additivi di cera sono utilizzati con l'1% di cera solida sul totale della formulazione.

Ceraflour 999 e 996 R sono additivi di cera micronizzati a base di cera PE a modificazione PTFE e vengono utilizzati come standard del mercato a titolo di comparazione.



**Fig. 3 - TQC-sheen scratch
Scalfittura TQC-Sheen**

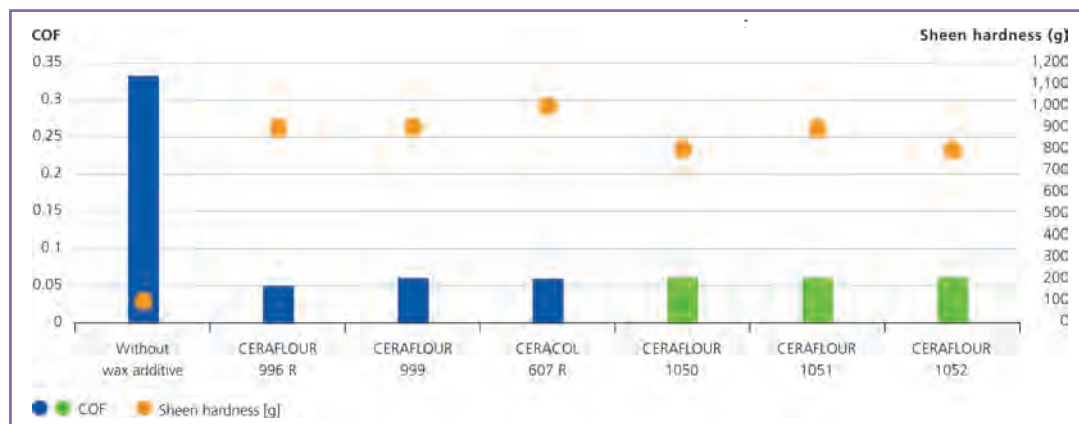


Fig. 4 - Comparison of COF and sheen hardness in a BPA-NI can coating clearcoat
Confronto di COF e durezza superficiale di una vernice trasparente per barattoli senza uso di bisfenolo

values between PTFE-based and new PTFE-free products are highly comparable. The same statement is valid for the sheen hardness in this coating. The control sample without the wax additive shows a low performance level with just 100 g of scratch resistance. Using each wax additive, it is possible to increase scratch resistance up to 900 g.

Another area of application that is especially important is coil coatings, where the metal is coated before forming it into the desired shape. The surface of a prepainted metal can be either very matt or high gloss, smooth, orange-peel, or textured. Although the organic coatings used in coil coatings have a lower dry-film thickness than post-applied films such as automotive coatings, they still provide a particularly outstanding mechanical and optical performance. This means that the desired values for COF and abrasion resistance must be precisely reproducible, reliable, and at perfectly adjusted levels to keep the application process running and allow the cutting and forming of all part types after the coating process. As well as excellent mechanical performance, the coating must provide constant gloss levels and good leveling with little to no flash-off time after application.⁽¹²⁾

An effective way to evaluate abrasion resistance in coil coatings is the Taber test. For this test, a test panel, is mounted to a turntable platform that rotates on a vertical axis at a fixed speed. Two Taber-abrasive wheels, perform a characteristic rubbing-wear action in contact with the test specimen to generate a sliding rotation of the two abrading wheels.⁽¹³⁾

The loss of weight is measured in milligrams after a specified number of rotating cycles. In Figure 5, the wax additives Ceraflour 996 R and 999 again serve as market standards for comparison with this solvent-based

ne di controllo privo dell'additivo di cera fornisce un grado prestazionale inferiore e soltanto 100 g di resistenza alla scalfittura. Utilizzando ciascun additivo di cera, è possibile aumentare la resistenza alla scalfittura fino a 900 g.

Un'altra area di applicazione, che è particolarmente importante, è il coil coating, dove il metallo viene rivestito prima di essere plasmato nella forma desiderata. La superficie di un metallo preverniciato può essere o molto opaca o molto brillante, levigata, ad effetto buccia d'arancia oppure ad effetti speciali. Sebbene i rivestimenti organici utilizzati nel coil coating presentino uno spessore del film secco inferiore rispetto ai film applicati dopo come i rivestimenti per il settore automotive, essi offrono ugualmente una prestazione meccanica e ottica sorprendente. Ciò significa che i valori desiderati di COF e resistenza all'abrasione devono essere precisamente riproducibili, affidabili e a livelli perfettamente idonei a mantenere efficace il processo di applicazione permettendo le operazioni di taglio e di formatura di tutte le parti dopo le operazioni di verniciatura. Oltre alla eccellente prestazione meccanica, il rivestimento deve dare un grado di brillantezza costante e buon livellamento con tempi di appassimento ridotti o nulli dopo l'applicazione.⁽¹²⁾

Una modalità efficace per valutare la resistenza all'abrasione nei coil coating è il test Taber. Per compiere questo test, un pannello da test viene montato su una piattaforma girevole che ruota su un asse verticale ad una velocità prestabilita. Due ruote Abrasive Taber, eseguono un'azione caratteristica di strofinamento/usura a contatto con il campione di test generando una rotazione oscillante delle due ruote abrasive.⁽¹³⁾

La perdita di peso viene misurata in milligrammi dopo un certo numero di cicli di rotazione. In Figura 5 gli additivi di cera Ceraflour 996 e 999 sono standard del mercato

Inoltre, nella figura si osserva un campione di rivestimento privo di additivo di cera. I risultati mostrano che tutti i prodotti possono diminuire il COF delle superfici dei rivestimenti da 0,30 (senza cera) fino a circa 0,06 in totale. I valori fra i prodotti a base di PTFE e quelli nuovi esenti da PTFE sono altamente comparabili. La stessa affermazione vale per la durezza e luminosità del rivestimento. Il campio-

polyester/melamine coil coating system. All wax additives are used with 1% solid wax on total formulation. This shows that new wax additives Ceraflour 1050, 1051 and 1052 can offer an abrasion resistance that is highly comparable to the PTFE-based standards.

Another particularly important area of application for PTFE-based wax additives is the broad area of general industrial coatings, ranging from coatings for computers

or consumer electronics through DIY aerosol and drum coatings to coatings for agriculture, farming equipment, and automotive interiors. They can be solvent-based, solvent-free, or aqueous, but one thing these coatings have in common is that they need to be scratch and abrasion resistant. One additional test method in this area of application is abrasion testing according to Wazau SN 27650. The device determines the abrasion resistance of coatings. It is suitable for surfaces that are exposed to minor mechanical stress, such as friction with textiles or paper. A paper tape is pulled over a coated plate at a constant speed. The measure for abrasion resistance is the length of the paper tape in centimeters needed to make the carrier material visible. Additionally, a desired value in centimeters can be set to which the paper is required to move over the specimen.⁽¹⁴⁾

The new PTFE-free products are evaluated in an aqueous one-pack acrylic emulsion with 10% organic cosolvent content for Wazau abrasion and Taber abrasion. Each wax additive is used with 2% solid wax on total formulation. The Taber test uses CS10 grinding wheels for 1,000 rounds at 500 g pressure at each side, and the Wazau abrasion test is evaluated at the maximum paper length that the coating can withstand. In addition, each sample is evaluated optically upon exceeding a paper length of 300 cm. The results show that all new PTFE-free products perform very well in the tests. They lower the Taber abrasion from 25 mg in the control sample to 4 mg loss with the new wax additives. The results are highly comparable to both PTFE-based standard wax additives. The Wazau abrasion shows that all new PTFE-free products can withstand mechanical stress as good as PTFE-based products. In particular, the pictures including

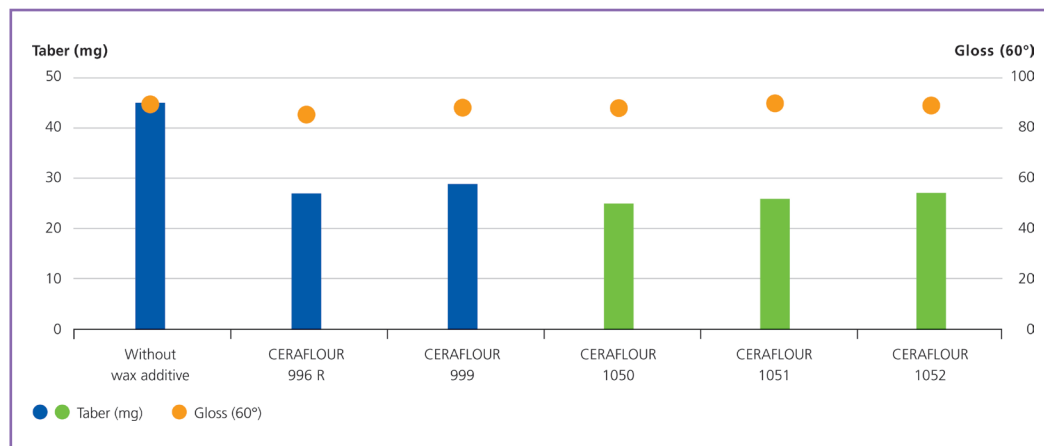


Fig. 5 - Comparison of Taber abrasion and gloss in polyester/melamine coil coating
Confronto fra l'abrasione Taber e la brillantezza nei coil coating poliestere/melamminici

per l'analisi comparata con il sistema coil coating a base solvente poliestere/melamminico. Tutti gli additivi di cera sono utilizzati con l'1% di cera solida sulla formulazione totale. Ciò dimostra che i nuovi additivi di cera Ceraflour 1050, 1051 e 1052 possono offrire una resistenza all'abrasione che è altamente comparabile con gli standard a base PTFE.

Un'altra area di applicazione particolarmente importante degli additivi di cera a base di PTFE è l'ampia area dei rivestimenti d'uso industriale che variano dai rivestimenti per computer o elettronica di consumo fino agli aerosol DIY e ai rivestimenti per barili ed ancora in campo agricolo, per attrezzature agricole e interni di automobili. Possono essere a base solvente, esenti da solvente o a base acquosa, ma un aspetto che questi rivestimenti hanno in comune è che devono necessariamente essere resistenti alla scalfittura e all'abrasione. Un metodo di test aggiuntivo in questa area di applicazione è il test dell'abrasione in base a Wazau SN 27650. Il dispositivo determina la resistenza all'abrasione dei rivestimenti. È idoneo a superfici esposte a sollecitazioni meccaniche minime come l'attrito sui prodotti tessili o la carta. Un nastro di carta viene tirato su una piastra rivestita ad una velocità costante. La misura della resistenza all'abrasione è la lunghezza del nastro di carta nei centimetri necessari per rendere il materiale veicolo visibile. Inoltre, è possibile stabilire un valore desiderato in centimetri, richiesto perché la carta si muova sul campione.⁽¹⁴⁾

I nuovi prodotti esenti da PTFE sono valutati in un'emulsione acrilica monocomponente con contenuto di cosolvente organico al 10% per compiere il test dell'abrasione Wazau e dell'abrasione Taber.

Ogni additivo di cera viene utilizzato con il 2% di cera

abrasion after the paper length of 300 cm show less damage to the coating and a more homogenous behavior. After the evaluation of dozens of samples and assessing them in a wide variety of areas of application, coating systems, it can be concluded that the newly introduced PTFE-free wax additives have the potential to replace PTFE-based PE/PTFE wax additives (Fig. 6).

They can match well-known properties such as abrasion and scratch resistance without the use of PTFE. They represent an alternative to PTFE-based wax additives without the downsides of the harmful impact on human health or the pollution of the environment. The results presented are selected highlights from a wide range of extended testing and development processes and offer an overview of the potential that these new products offer.

REFERENCES

- ¹Streitberger, G. Lackiertechnik. 2002.
- ²Nanetti, P. Lackrohstoffkunde. 2009.
- ³ECHA. (2023, January). <https://echa.europa.eu/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas>.
- ⁴EPA. (2023, January). <https://www.epa.gov/pfas>.
- ⁵OECD. (2023, January). <https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals>.
- ⁶BYK Regulatory. (2023, January). <https://www.byk.com/en/service/regulatory-affairs/food-contact>.
- ⁷ICS. (2023, January). <https://chemsec.org/>.
- ⁸Siliconexpert. (2023, January). <https://www.siliconexpert.com/pfas-usa/>.
- ⁹Industrial Physics. (2023, January). <https://industrialphysics.com/product/mechanised-scratch-tester-705/>.
- ¹⁰Altek. (2023, January). <http://www.altekcompany.com/tech/productspecs/9505AE.pdf>.
- ¹²Sander, J. Coil Coating. 2014.
- ¹³Taber. (2023, January). <https://www.taberindustries.com/taber-rotary-abraser>.
- ¹⁴Wazau. (2023, January). <http://www.wazau.com/en/products/materialtesting/tribology/surface-testing/abrasion-testing-device-apg-sn-27650.html>.

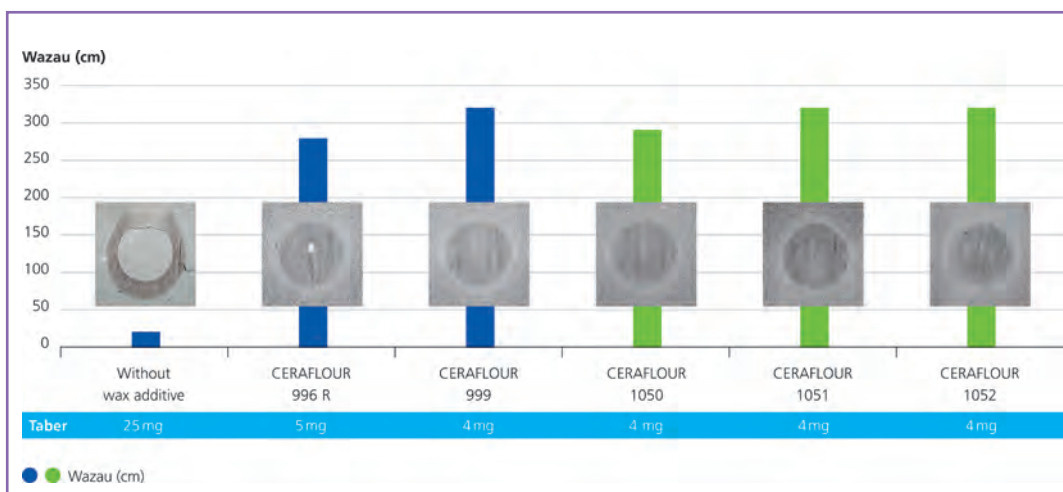


Fig. 6 - Comparison of Taber abrasion and Wazau abrasion in aqueous GI coating
Analisi comparata dell'abrasione Taber e Wazau nei rivestimenti GI a base acquosa

solida sulla formulazione totale. Il test Taber utilizza le ruote di macinazione CS10 per 1000 cicli a 500 grammi di pressione su ogni lato mentre il test dell'abrasione Wazau viene valutato con la lunghezza massima della carta che il rivestimento può tenere. Inoltre, ogni campione viene valutato visivamente superando la lunghezza della carta di 300 cm. I risultati mostrano che tutti i nuovi prodotti esenti da PTFE offrono una buona prestazione nei test. Riducono l'abrasione Taber da 25 mg nel campione di controllo fino ad arrivare a 4 mg di perdita con i nuovi additivi di cera. I risultati possono essere comparati con entrambi gli additivi di cera standard a base di PTFE. Il test dell'abrasione Wazau mostra che tutti i nuovi prodotti esenti da PTFE possono resistere alle sollecitazioni meccaniche esattamente come i prodotti a base di PTFE. In particolare, le figure che comprendono l'abrasione dopo una lunghezza della carta di 300 cm mostrano un danno inferiore del rivestimento e una risposta più omogenea. Dopo aver valutato dozzine di campioni in una vasta serie di aree di applicazione, sistemi di rivestimento, si è concluso che gli additivi di cera di recente produzione esenti da PTFE possono potenzialmente sostituire gli additivi di cera a base di PTFE PE/PTFE. (Fig. 6). Essi soddisfano proprietà note quali la resistenza all'abrasione e alla scalfittura senza dover utilizzare i PTFE. Essi rappresentano un'alternativa agli additivi di cera a base di PTFE senza produrre gli inconvenienti di un impatto pericoloso sulla salute dell'essere umano o sull'inquinamento dell'ambiente.

I risultati presentati sono i punti di forza selezionati da una vasta serie di test e di processi di sviluppo e offrono un quadro generale delle potenzialità di questi nuovi prodotti.