



Authors/Autori
Kelly Carluccio,
Catherine Vitale
MÜNZING



Innovative solutions: replacing PFAS in coatings for a sustainable future

PFAS, which stands for per- and polyfluoroalkyl substances, are a class of man-made chemicals that are widely used for their water, stain and grease-resistant properties.

Since their introduction to industry and consumer products in the 1940s, PFAS can now be found almost everywhere as treatments and additives for coatings and other products for diverse applications including architectural coatings, textiles, non-stick cookware, food packaging, and cosmetics. Because of their unique chemical structure, PFAS have extremely high thermal, chemical, and biological stability. This also results in high resistance to degradation, which is why PFAS are often referred to as "Forever Chemicals".¹

In human and animal studies, certain PFAS are now linked to a growing range of serious health risks, including cancer, even at low levels.²

In response to these alarming study results, new restrictions and regulations continue to be placed on PFAS chemicals. Depending on where you are located in the world, PFAS can be defined in multiple different ways.

The definition of PFAS differs depending on the region or country. For example, the European Commission recognizes the 2021 OECD definition of PFAS.³ Some PFAS are already categorized as Substances of Very High Concern (SVHC) under REACH⁴, and the European Chemicals Agency (ECHA) has recently published a proposal under the EU chemicals regulation REACH to restrict their manufacture, use and placing on the market, including import.⁵

In the United States, PFAS are defined by the EPA working definition.⁶ Currently in the U.S. on the federal level, many PFAS are subject to restrictive SNURs that limit their use. At the state level, PFAS are being increasingly prohibited for use in many applications. As an example, at least 11 states have started to regulate PFAS by banning or restricting their use in food packaging. Private ecolabel organizations are also reviewing their certification protocol, such as Green Seal, who has stated they will stop certifying any paints, coatings, floor care products, adhesives, or degreasers that contain PFAS.⁷

It is clear from regulations and restrictions in both Europe and the United States that PFAS will continue to be banned,

Soluzioni innovative: sostituire il PFAS nei rivestimenti per un futuro più sostenibile

L'acronimo PFAS, che sta per sostanze per- e polifluoroalchiliche è rappresentata da una classe di sostanze chimiche prodotte dall'uomo, ampiamente utilizzate per le loro proprietà di resistenza all'acqua, alle macchie e ai lubrificanti. Da quando sono state introdotte nell'industria e nei prodotti di utilizzo finale negli anni 40, i PFAS si sono diffusi ovunque come prodotti per il trattamento e additivi per rivestimenti e altri prodotti per numerose applicazioni, fra cui quella del rivestimento decorativo, dei prodotti tessili, delle pentole non aderenti, delle confezioni alimentari e dei cosmetici. Per la loro struttura chimica unica, i PFAS presentano una eccellente stabilità termica, chimica e biologica. Tutto questo determina anche una elevata resistenza alla degradazione e questo è il motivo per cui i PFAS sono spesso definiti anche "Prodotti Chimici permanenti".¹

Negli studi sugli esseri umani e sugli animali, certi PFAS sono ormai correlati ad una serie crescente di seri rischi per la salute, fra cui il cancro, anche se in quantità molto limitate.² In risposta a questi esiti allarmanti della ricerca, continuano ad essere poste nuove restrizioni e norme sulle sostanze chimiche PFAS. In base al luogo in cui ci si trova nel mondo, i PFAS possono essere definiti in molti modi differenti. La definizione di PFAS differisce in base all'area geografica o paese. Ad esempio, la Commissione Europea riconosce la definizione OECD del 2021 di PFAS.³ Alcuni PFAS sono già stati catalogati come Sostanze ad Altissimo Rischio (SVHC) in base a REACH⁴ e l'Agenzia Chimica Europea (ECHA) ha pubblicato recentemente una proposta collegata alla normativa EU sui prodotti chimici REACH per limitarne la produzione, l'uso e la distribuzione sul mercato, compresa l'importazione.⁵

Negli Stati Uniti, i PFAS sono definiti in base alla norma operativa EPA.⁶ Attualmente, negli USA, a livello federale, molti PFAS sono soggetti a SNUR restrittivi che ne limitano l'uso. A livello statale, i PFAS sono sempre più proibiti per molte applicazioni. Ad esempio, almeno 11 stati hanno iniziato a regolamentare i PFAS mettendo al bando o limitandone l'uso nel confezionamento alimentare. Le organizzazioni di private ecolabel stanno anch'esse riesaminando il loro protocollo di certificazione, ad esempio il Green Seal, che ha infine decretato la sospensione delle certificazioni di pitture, rivestimenti, prodotti per l'igiene del pavimento, adesivi o sgrassanti che contengono PFAS⁷. Risulta evidente dalle normative e dalle restrizioni sia in Europa



and that many industries will be in need of quick and efficient alternatives to preserve all of the performance benefits that PFAS materials can bring.

MÜNZING's expert personnel are available to address the growing concerns surrounding PFAS compounds with a portfolio of PFAS-free alternatives including waxes, wax dispersions and emulsions, and wetting and leveling agents. The two categories of PFAS materials with the most urgent need for replacement in coatings are polytetrafluoroethylene (PTFE) and fluorosurfactants. In both cases, the greatest challenge to replacement is matching the performance attributes that these fluorochemicals bring to a formulation. The keys to successful replacement are prioritizing the most critical properties that must be reproduced and that a combination of PFAS-free additives may be required to achieve these performance attributes.

WAX ALTERNATIVES TO PTFE

In response to the demand for elimination of PFAS, advanced PFAS-free polymer blends have been developed that can replace PTFE by providing reduced surface friction and improving scratch and abrasion resistance and maintaining gloss.

Coefficient of Friction (COF)

Lowering the coefficient of friction of a coating increases its surface slip and can also improve its rub and abrasion resistance.

When tested in a water-based printing ink as seen in Figure 1, PTFE-free waxes Ceretan® MX 9510, MX 3110, MX 9815, and MX 9820 all show a strong reduction of static and dynamic coefficient of friction compared to the ink without wax, and all match the excellent performance of the PTFE-modified waxes that were also tested.

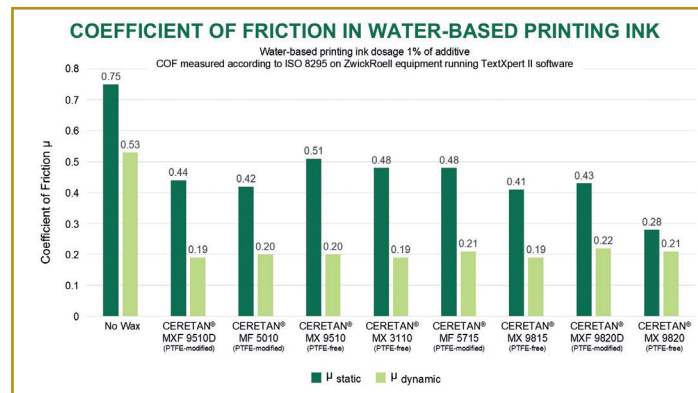


Fig. 1

che negli Stati Uniti che i PFAS continueranno ad essere messi al bando e che molte industrie dovranno trovare alternative veloci ed efficaci per preservare tutti i vantaggi prestazionali arrecati dai materiali PFAS.

Il personale esperto di MÜNZING è disponibile per considerare le crescenti preoccupazioni suscitate dai composti PFAS con un portafoglio di prodotti alternativi esenti PFAS che includono cere, dispersioni di cera ed emulsioni, agenti bagnanti e livellanti. Le due categorie di materiali PFAS che maggiormente necessitano di essere sostituite nei rivestimenti sono il politetrafluoroetilene (PTFE) e i fluorotensioattivi. In entrambi i casi, la principale sfida da affrontare nella sostituzione è determinata dall'esigenza di ottenere le qualità prestazionali offerte da questi prodotti fluorochimici alla formulazione.

La chiave per una sostituzione ottimale consiste nel dare priorità alle proprietà più importanti che devono essere riprodotte e la combinazione di additivi privi di PFAS che potrebbe essere richiesta per ottenere queste qualità prestazionali.

RUB RESISTANCE IN WATER-BASED PRINTING INK RESISTENZA ALLO SFREGAMENTO NEGLI INCHIOSTRI DA STAMPA A BASE ACQUOSA

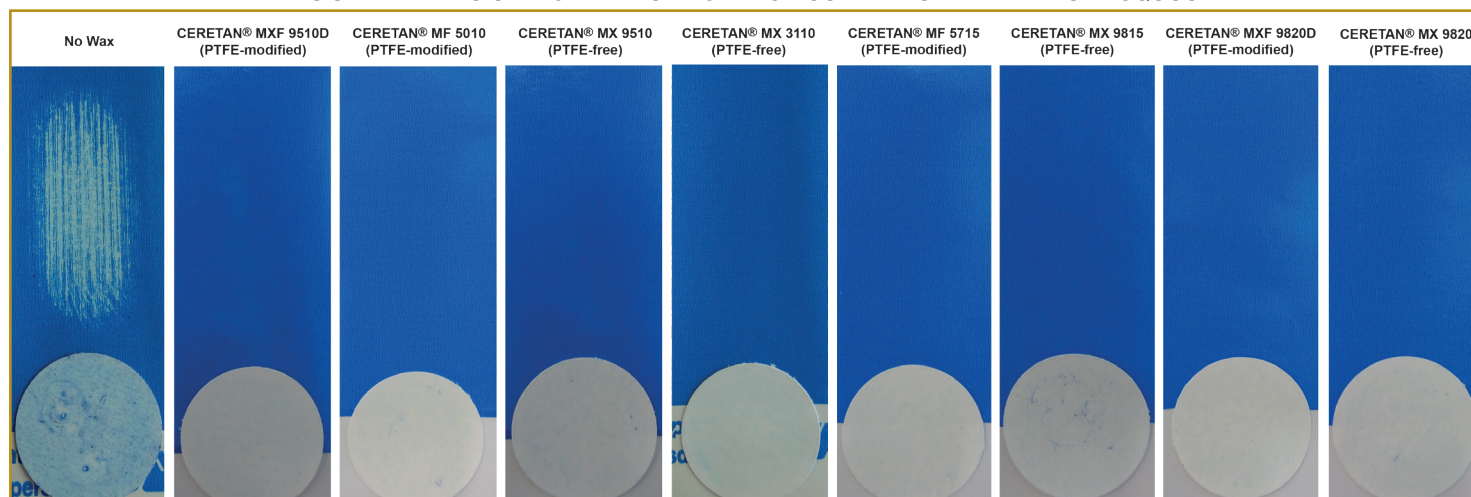


Fig. 2



Rub resistance

As with the COF testing, the PTFE-free micronized waxes in Figure 2 show similar rub resistance compared to the ones containing PTFE, and all of the tested Ceretan® waxes show a strong improvement in the rub resistance of the water-based printing ink compared to the sample without wax.

PFAS-free fluorosurfactant alternatives

Fluorosurfactants provide a variety of desired performance features in coatings. Even at exceptionally low usage levels, they can lower surface tension to help coatings wet, level, and spread more effectively, improve dirt pickup and resistance to chemicals, oils, and moisture, and improve block resistance. In order to find a suitable fluorosurfactant alternative, formulators may need to use a combination of PFAS-free additives to achieve their coating performance targets.

Anti-block testing

Anti-block testing was conducted in two water-based architectural paints to measure the tendency of painted surfaces to stick together or stick to another object when placed in contact with each other. After drawdowns are dried for 24 hours, 1 x 1-inch squares are cut, arranged face-to-face, and weighted with a 1,000-gram weight at ambient temperature and in a 120 °F (approximately 50° C) oven for 24 hours.

The weight is then removed, and the samples are slowly peeled apart and rated on a scale of 0 to 10, where 10 equals perfect separation with no tack, sticking, or tearing and 0 equals complete adhesion of the two samples to each other with paper tear when separated.

As seen in Tables 1 and 2 in both paints, the non-PFAS wetting additive Metolat® 1299 showed similar anti-block performance compared to the fluorosurfactant after 24 hours at both ambient temperature and at 120 °F. Both the fluorosurfactant and Metolat® 1299 show significantly improved block resistance compared to the blank paint sample with no additive.

Dirt pickup resistance

Dirt pickup resistance was tested in a water-based floor coating with a fluorosurfactant and with several PFAS-free MÜNZING wetting agents and wax additives. Dirt is rubbed into each dried

CERE ALTERNATIVE AL PTFE

In risposta alla richiesta di eliminare i PFAS, miscele polimeriche avanzate sono state sviluppate, esenti da PFAS che possono sostituire i PTFE fornendo attrito superficiale ridotto oltre a migliorare la resistenza alla scalfittura e all'abrasione mantenendo la brillantezza.

Coefficiente di attrito (COF)

Riducendo il coefficiente di attrito di un rivestimento si ottiene un aumento dello slittamento migliorando anche la sua resistenza allo sfregamento e all'abrasione. Quando vengono analizzate in un inchiostro da stampa a base acquosa, le cere esenti da PTFE Ceretan® MX 9510, MX 3110, MX 9815 e MX 9820 presentano tutte una forte riduzione del coefficiente di attrito statico e dinamico, rispetto all'inchiostro esente da cera e tutte forniscono la stessa eccellente prestazione delle cere con modificazione PTFE anch'esse testate.

Resistenza allo sfregamento

Come nel caso dell'analisi COF, le cere micronizzate prive di PTFE in Figura 2 presentano una resistenza allo sfregamento simile rispetto a quelle contenenti PTFE e tutte le cere Ceretan® analizzate presentano le stesse miglie della resistenza allo sfregamento degli inchiostri da stampa a base acquosa rispetto al campione privo di cera.

Fluorotensioattivi alternativi esenti da PFAS

I fluorotensioattivi forniscono ai rivestimenti una serie di varie caratteristiche prestazionali desiderate. Anche quando vengono utilizzati in quantità molto limitate, essi possono ridurre la tensione superficiale per migliorare la bagnabilità, il livellamento e la diffusione in modo efficace, apportando miglie all'assorbimento delle impurità e alla resistenza ai prodotti chimici, agli oli e all'umidità e ancora migliorando la resistenza al blocking. Al fine di trovare un'alternativa idonea al fluorotensioattivo, i

Additive Additivo	Dosage in % Dosaggio in %	Wetting 1-10 10 = Best Bagnatura 1-10 10 = Migliore	Block Score 24 hours ambient 1-10 10 = Best Punteggio test Blocking a 24 h a temperatura ambiente 1-10 10 = Migliore	Block Score 24 hours at 120° F 1-10 10 = Best Punteggio test Blocking a 24 h a 120° F 1-10 10 = Migliore
Blank Vuoto	--	10	3	4
Fluorosurfactant Fluorotensioattivo	*	10	10	9
METOLAT® 1299	0.50	10	10	9

Tab. 1 - Block resistance in architectural paint 1
Resistenza al blocking in pittura decorativa 1
* The amount used was not disclosed, but typical additive dosage is <0,5%
La quantità utilizzata non è stata divulgata, ma il dosaggio tipico dell'additivo è <0,5%



Additive Additivo	Dosage in % Dosaggio in %	Wetting 1-10 10 = Best Bagnatura 1-10 10 = Migliore	Block Score 24 hours ambient 1-10 10 = Best Punteggio test Blocking a 24 h a temperatura ambiente 1-10 10 = Migliore	Block Score 24 Hours at 120° F 1-10 10 = Best Punteggio test Blocking a 24 h a 120° F 1-10 10 = Migliore
Blank Vuoto	--	10	3	4
Fluorosurfactant Fluorotensioattivo	*	10	10	10
METOLAT® 1299	0.50	10	10	10

Tab. 2 - Block resistance in architectural paint 2
Resistenza al blocking in pittura decorativa 2

* The amount used was not disclosed, but typical additive dosage is <0,5%
La quantità utilizzata non è stata divulgata, ma il dosaggio tipico dell'additivo è <0,5%

coated piece then tested for ease of removal.
The pieces are rated for dirt removal on a scale of 1 to 10, where 10 equals no staining or dirt residue. As seen in Table 3, in this coating, the PTFE-free wax dispersion LUBA-print® 942/P shows better dirt pickup resistance in both

ad una separazione perfetta senza collosità, adesione o strappi e 0 equivale ad una adesione completa dei due campioni l'uno all'altro con strappo di carta al momento della separazione. Come si vede nelle Tabelle 1 e 2, in entrambe le pitture, l'additivo bagnante non-PFAS Metolat® 1299 ha offerto una prestazione anti blocking

formulatori, per raggiungere i loro obiettivi prestazionali nel rivestimento, potrebbero richiedere l'utilizzo di una combinazione di additivi esenti da PFAS.

Analisi anti-blocking

L'analisi anti-blocking è stata eseguita in due pitture decorative a base acquosa per misurare la tendenza delle superfici verniciate ad incollarsi le une alle altre oppure di incollarsi a un altro oggetto quando poste a contatto le une con le altre. Dopo aver essiccato per 24 ore il prodotto applicato, si tagliano quadrati di 1 pollice x 1 pollice, disposti uno di fronte all'altro e pesati con un peso da 1000 gram a temperatura ambiente e in un forno a 120° F (circa 50° C) per 24 ore. Il peso viene poi rimosso e i campioni vengono pelati lentamente e classificati secondo una scala da 0 a 10, dove 10 equivale

BRILLANTEZZA SOSTENIBILE PER L'INDUSTRIA DEI PRODOTTI VERNICIANTI

La nostra gamma di prodotti AL-II è basata su alluminio riciclato e consente una notevole riduzione dell'impronta di carbonio del prodotto. Stiamo stabilendo nuovi standard nell'industria dei prodotti vernicianti, offrendo soluzioni ecologiche senza compromettere brillantezza e qualità.



ECKART Italia Srl a Socio unico · Strada Caifango 3 · 27055 Rivanazzano · Italia
Tel. +39 038 394 50-11 · info.eckart.italia@altana.com
ECKART GmbH · Guentersthal 4 · 91235 Hartenstein · Germania
Tel. +49 9152 77-0 · info.eckart@altana.com · www.eckart.net





the knock off and wipe off tests compared to the fluorosurfactant, and less discoloration as measured on a spectrophotometer.

CONCLUSION

Additives containing PFAS have many unique properties that make them challenging to replace in coatings, but rapidly evolving regulations and restrictions across the globe are making their replacement increasingly necessary. With prudent selection and extensive testing, MÜNZING has identified PTFE- and PFAS-free alternatives that can match or even exceed many of the high-performance standards set by these fluorochemicals.

In addition to the waxes, wax emulsions and dispersions, and wetting additives mentioned here, work is ongoing to identify and create innovative solutions to this and other urgent compliance, performance and sustainability issues.

REFERENCES

1. Peritore et al., “Current Review of Increasing Animal Health Threat of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): Harms, Limitations, and Alternatives to Manage Their Toxicity”, Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 11707. <https://doi.org/10.3390/ijms241411707>.
2. PFAS Explained [PDF], EPA Website <https://www.epa.gov/system/files/documents/2023-10/final-virtual-pfas-explainer-508.pdf>.
3. OECD (2021). Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance, OECD Series on Risk Management, No. 61, OECD Publishing, Paris.
4. Candidate List of substances of very high concern for Authorization, ECHA Website <https://echa.europa.eu/candidate-list-table>.
5. Registry of restriction intentions until outcome; Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), ECHA Website <https://echa.europa.eu/registry-of-restriction-intentions/-/dislist/details/0b0236e18663449b>.
6. Assessing and Managing Chemicals under TSCA, EPA Website <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/tsca-section-8a7-reporting-and-recordkeeping>.
7. Revisions in progress – PFAS Prohibition, Multi-Standard – Criteria Revision, Green Seal Standard Projects Website <https://greenseal.org/green-seal-standards/standard-projects/>.

DIRT PICKUP RESISTANCE IN FLOOR COATING
RESISTENZA ALLA PRESA DI SPORCO NEL RIVESTIMENTO DELLA PAVIMENTAZIONE

Additive Additivo	Dosage in % Dosaggio in %	Dirt knock off 1-10 10 = No dirt Rimozione impurità per distacco 1-10 10 = Nessuna impurità	Dirt wipe off 1-10 10 = No dirt Rimozione impurità con un panno 1-10 10 = Nessuna impurità	Color Difference ΔE Differenza cromatica ΔE
Blank Vuoto	--	5	6	2.74
Fluorosurfactant Fluorotensioattivo	0.03	8	8	1.89
LUBA-print® 942/P Wax Dispersion LUBA-print® 942/P dispersione di cera	0.30	8.5	9	1.40

Tab. 3

simile nel confronto con il fluorotensioattivo dopo 24 ore sia a temperatura ambiente che a 120° F. Sia il fluorotensioattivo che Metolat® 1299 presentano una superiore resistenza al blocking rispetto al campione di pittura bianca priva di additivo.

Resistenza all’assorbimento di impurità

La resistenza all’assorbimento di impurità è stata analizzata in un rivestimento per pavimenti a base acquosa con un fluorotensioattivo e con diversi agenti bagnanti e additivi cera privi di PFAS MÜNZING. Le impurità vengono strofinate in ogni pezzo rivestito e essiccato per poi essere analizzate per verificarne la facilità di rimozione. I pezzi sono stati classificati in base alla rimozione delle impurità su una scala da 1 a 10 dove 10 è uguale a nessuna presenza di macchie o di residui di impurità. In questo rivestimento, come si vede in Tabella 3, la cera in dispersione priva di PTFE LUBA-print® 942/P presenta una maggiore resistenza all’assorbimento di impurità nei test dell’eliminazione che in quelli di pulitura rispetto ai fluorotensioattivi ed una decolorazione meno accentuata, come da misura con spettrofotometro.

CONCLUSIONI

Gli additivi che contengono PFAS presentano molte proprietà uniche tali da renderli problematici nella sostituzione nel rivestimento, ma le normative che cambiano rapidamente e le restrizioni in tutto il globo stanno rendendo la loro sostituzione sempre più necessaria. Con una selezione attenta e una serie estesa di test, MÜNZING ha individuato le alternative contenenti PTFE e non, che possono eguagliare se non superare molti degli standard di alta prestazione forniti da questi prodotti chimici a base di fluoro. Oltre alle cere, alle emulsioni e alle dispersioni di cera e agli additivi bagnanti menzionati, il lavoro è in corso, per individuare e sviluppare soluzioni innovative a questo e altri problemi urgenti come la conformità, le prestazioni e la sostenibilità.