

# Plasticizer migration in adhesives and coatings for food contact: evaluating new additives



W.D. Arendt



M. Conner



E. McBride

## Migrazione nei plastificanti in adesivi e coatings a contatto con alimenti: valutare i nuovi additivi

William D. Arendt, Marianne Conner and Emily McBride - Emerald Kalama Chemical, LLC Kalama

### BACKGROUND

Plasticizers are an important component in formulators' toolkits, used in applications such as coatings, adhesives, and sealants. The effects of plasticizers can vary – from acting as a coalescent in paint to softening in adhesives or sealants.

Some polymer manufacturers suggest copolymer adhesive formulations may not require a plasticizer at all; they are certainly soft enough without one. However, plasticizers do more than soften in a copolymer. Beyond this basic functionality, the plasticizer also tailors the formulation for the end-use environment and provides enhancements in key areas of performance – set and open times, tack, scrub resistance, and more. In waterborne adhesives, formulations based on polyvinyl acetate and various copolymers – all polar polymers – have relied on polar plasticizers (dibenzoates in particular). While formulators relied on certain general purpose plasticizers for many years, a market demand for new plasticizer technologies was created not only by the need to address new applications and upgrade performance, but also to satisfy the requirements of changing regulatory environments.

This is especially true in applications related to direct food contact. In recent years, industry concerns about food contamination have expanded to include the potential migration of materials from packaging, such as additives from ink, coatings, and adhesives into the food. Standards and procedures to evaluate and address migration vary, and the EU in particular is reevaluating this issue. In the EU, concerns about “migratories” have led to regulations such as EC 10/2011, which concerns plastic used in the preparation of packaging. Within this regulation, there are limits set for applications and use conditions. Extraction methods and test conditions are also described. However, this regulation is not designed for adhesives or coatings used in the packaging industry. Nevertheless, many manufacturers of adhesives and coatings used in food packaging still desire that coverage as a benchmark of best management practices.

All of these food contact European regulations and requirements are additional to doing everything required for REACH registrations of a new product, which amounts to a sizeable barrier to introducing a new product in the EU.

In truth, the regulatory environment is not very different in the United States. If a chemical is new, it still must be listed with the EPA to get on the TSCA list,

### PREMESSA

*I plastificanti rappresentano un componente importante del kit di strumenti del formulatore, utilizzati in applicazioni come rivestimenti, adesivi e sigillanti. Gli effetti esercitati dai plastificanti possono variare: dalla funzione di coalescente nelle pitture a quella di agente di rammollimento negli adesivi o nei sigillanti. Alcuni produttori di polimeri suggeriscono che le formulazioni di adesivi a base di copolimeri potrebbero non richiedere minimamente l'uso di un plastificante; esse infatti sono sufficientemente molli. Tuttavia, i plastificanti non hanno soltanto la funzione di rammollire il copolimero. Oltre a queste funzionalità di base, il plastificante può caratterizzare la formulazione a seconda dell'applicazione finale, fornendo miglie in aree prestazionali chiave come il tempo aperto e chiuso, la collosità e la resistenza al graffio. Negli adesivi a base acquosa, le formulazioni a base di polivinil acetato e vari copolimeri – tutti polimeri polari – sono state sviluppate con l'ausilio di plastificanti polari (dibenzoati in particolare). Se è vero che per molti anni i formulatori si sono affidati a plastificanti di uso generale, la domanda del mercato di nuove tecnologie di plastificazione si è sviluppata non soltanto per la necessità di sperimentare nuove applicazioni e migliorare le prestazioni, ma anche per soddisfare i requisiti delle nuove tendenze normative.*

*Quanto detto è particolarmente vero nelle applicazioni in cui vi è un contatto diretto con i prodotti alimentari. Recentemente, la particolare attenzione posta dall'industria alla contaminazione degli alimenti ha incluso anche la migrazione potenziale dei materiali dagli imballaggi, come ad esempio la possibile migrazione di additivi da inchiostri, rivestimenti ed adesivi nel cibo. Gli standard e le procedure per valutare e affrontare la problematica della migrazione variano e in particolare gli stati dell'UE stanno riesaminando questa tematica. Negli stati dell'UE la sensibilità alla problematica della “migrazione” ha dato luogo a norme quali EC 10/2011, che riguarda la plastica utilizzata per la preparazione degli imballaggi. Nella normativa sono presenti delle limitazioni nelle condizioni d'uso e di applicazione. I metodi di estrazione e le condizioni dei test sono anch'essi descritti. Tuttavia, questa normativa non è nata per gli adesivi e i rivestimenti utilizzati dall'industria degli imballaggi. Nonostante ciò, molti produttori di adesivi e di rivestimenti utilizzati negli imballaggi di prodotti alimentari continuano a richiedere la rispondenza a questa normativa.*

Alcuni produttori di polimeri suggeriscono formulazioni di adesivi a base di copolimeri senza plastificanti; esse infatti sono sufficientemente morbide. Tuttavia, i plastificanti fanno ben più che solo rammollire il polimero. Tutte le norme europee sul contatto con i prodotti alimentari sono aggiuntive a tutto quanto richiesto ai fini delle registrazioni REACH di un nuovo prodotto, e rappresentano un significativo ostacolo all'introduzione di un nuovo prodotto negli stati dell'EU.

In realtà, le normative non sono molto diverse negli Stati Uniti. Se un prodotto chimico è nuovo, esso deve essere elencato con EPA per entrare a far parte dell'elenco TSCA e non si tratta di un processo semplice per i fornitori di agenti chimici. Eppure anche per i plastificanti esistenti, potrebbero esistere delle restrizioni legislative. Diversamente dai paesi dell'UE, FDA US prevede dei requisiti ben definiti per gli adesivi utilizzati negli imballaggi. Nella fattispecie, un additivo come un plastificante deve essere elencato in 21 CFR 175.105. Ciò riguarda gli adesivi utilizzati negli imballaggi in cui il contatto è presente soltanto lungo la linea di incollaggio. Esistono altre prescrizioni FDA che sono imposte ad alcuni produttori di adesivi, 21 CFR 176.170 che riguarda i rivestimenti su carta e cartone a contatto diretto con gli alimenti. La parola chiave è "rivestimento" e non "adesivo", ma questa copertura consolida la garanzia di sicurezza per il produttore.

Per via di tutte queste richieste normative in materia di sostanze a contatto con gli alimenti, è stato eseguito uno studio di fattibilità di estrazione su una nuova miscela plastificante di tre dibenzoati recentemente sviluppati per l'industria produttrice di adesivi. Tutti i componenti sono elencati in 21 CFR 175.105, ma soltanto due di questi sono presenti in 21 CFR 176.170. Prima di compiere l'investimento richiesto per eseguire la valutazione completa dell'estrazione ai fini dell'elaborazione di FCN (Food Contact Notification), questo studio di fattibilità è stato compiuto su estrazioni in linea con il livello d'uso della miscela. La finalità di questo articolo è presentare e discutere i risultati di questo studio e le sue implicazioni.

## INTRODUZIONE

La FDA ha modificato le procedure di compilazione e i contenuti da prendere in considerazione, ma alcuni di questi test sono simili a quelli del passato. Come indicato sopra, i plastificanti utilizzati negli adesivi per imballaggi di prodotti alimentari devono avere la copertura 21 CFR 175.105. I requisiti di questa copertura non comprendono l'estrazione, ma è prevista solo l'esposizione attraverso la linea di incollaggio. Tuttavia, alcuni produttori di adesivi per imballaggi esigono 21 CFR 176.170 (contatto diretto con alimenti grassi e acquosi) e 21 CFR 176.180 (contatto diretto con alimenti essiccati) perché questi standard danno garanzia di sicurezza. È importante che il fornitore di materie prime sappia esattamente quale copertura è richiesta e ciò dipende dalla formulazione, dalla quantità di plastificante in uso, dalla tipologia di alimento e dalle condizioni d'uso. Le simulazioni dell'alimento e le condizioni sono elencati in 21 CFR 176.170. Quindi è essenziale comprendere quali devono essere le condizioni d'uso dettate dai requisiti. Da ciò può essere ricavato il protocollo per gestire il test di estrazione.

In base ai risultati dell'estrazione è possibile eseguire il calcolo di EDI (Estimated Daily Intake, cioè somministrazione quotidiana stimata ad un adulto medio di 68 kg). Esistono poi altri aspetti da prendere in considerazione in questi calcoli relativi all'utilizzo previsto. Una volta che questa informazione viene accolta, si stila un FCN con FDA. I calcoli reali su EDI e le altre fasi richieste non sono oggetto di discussione in questa sede dal momento che lo scopo del progetto era solo quello di determinare la fattibilità.

and that is not an easy process for chemical providers. But, even for existing plasticizers, regulatory hurdles can still exist. Unlike the EU, the US FDA has well defined coverage requirements for adhesives used in packaging. Specifically, an additive like a plasticizer must be listed in 21 CFR 175.105. This covers adhesives used in food packaging where the contact is only through a glue line. There is another FDA listing that is required by some adhesive manufacturers, 21 CFR 176.170, which covers coatings on paper and paperboard that comes in direct contact with food. The key word there is "coating," not "adhesive," but this coverage creates an additional layer of safety assurance for the manufacturer. Because of all of these desired regulatory clearances for food contact substances, an extraction feasibility study was performed on a new plasticizer blend of three dibenzoates recently developed for the adhesive industry. All the components are listed in 21 CFR 175.105, but only two are listed under 21 CFR 176.170. Prior to the investment required to conduct the full extraction evaluation required to file an FCN (Food Contact Notification), this feasibility study was conducted on extraction in line with the level of use in the blend. The purpose of this paper is to present and discuss the results of this study and its implications.

## INTRODUCTION

The FDA changed how filing is completed and what must be considered, but some of the tests are similar to how they were run in the past. As indicated above, plasticizers used in food packaging adhesives must have 21 CFR 175.105 coverage. The requirements for this coverage do not include extraction; exposure through a glue line is all that is expected. However, some food packaging adhesive producers want 21 CFR 176.170 (direct contact with fatty and aqueous food) and 21 CFR 176.180 (direct contact with dry food), as those demonstrate safety. It is important that the raw material supplier knows exactly what coverage is desired; this is dependent on formulation, level of plasticizer use, food types and use conditions. The food simulants and conditions are listed in 21 CFR 176.170. So, it is essential to understand what the conditions of use requirements need to be. From this, the protocol can be designed to handle the extraction testing.

Based on the extraction results, a calculation of the EDI (Estimated Daily Intake of an average adult of 150 lbs [68 kg]) can be performed. There are other factors to consider in these calculations related to expected use. Once this information is collected, an FCN can be filed with the FDA. The actual calculations on EDI and the other required steps will not be discussed here, as the project scope was just to determine feasibility.

The plasticizer of focus is propylene glycol dibenzoate (PG). PG does have 21 CFR 175.105, but not 21 CFR 176.170. It is part of a blend called K-FLEX 975P (975P); the other plasticizers in the blend are dipropylene glycol dibenzoate (DP) and diethylene glycol dibenzoate (DE), both of which have 21 CFR 176.170 with limitations as listed.

For the current feasibility evaluation, the plan was to use the same testing methodology originally used to develop the data on DP and DE to see if it would be feasible to use PG in combination with DP and DE for 21 CFR 176.170 coverage on the 975P blend.

For this feasibility study, commercial grade polyvinyl acetate homopolymer (PVA, polyvinyl alcohol protected) and ethylene vinyl acetate copolymer (VAE, 0°C T<sub>g</sub>, polyvinyl alcohol protected) were selected. In the PVA, the PG plasticizer loading was evaluated at 2% by dry weight; the plasticizer loading in the VAE based on wet weight was evaluated at 2%. A blank adhesive emulsion was also included for a total of four formulations. Adhesives were applied to stainless steel foil at a specified film thickness, dried, then exposed to food simulant

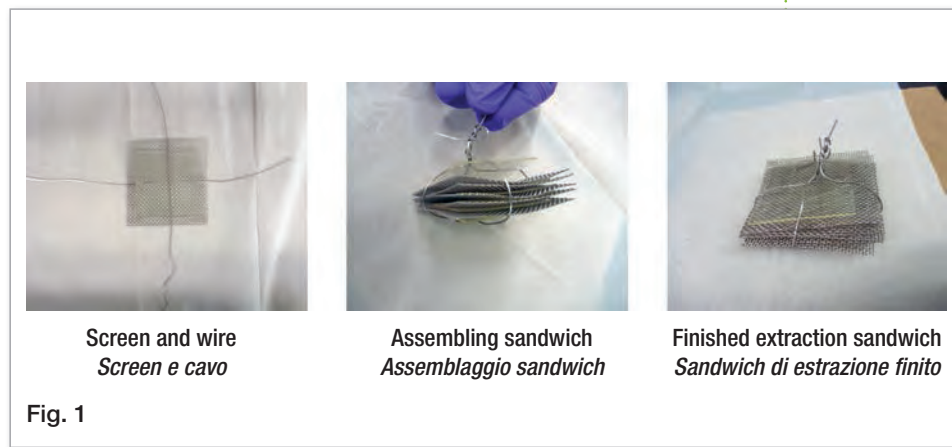
extraction. Gravimetric and gas chromatographic analytical methods were used to measure the total extractives from the film. Extractions, time, and temperature representing food simulant conditions for refrigeration included: heptane (30 minutes, 70°F), water (24 hours, 120°F), 8% ethanol/water (24 hours, 120°F), and 50% ethanol/water (24 hours, 120°F).

To obtain the proper film to conduct extraction testing of the required 100 square inches, the foil was cut to 2" X 2" (5 cm) squares, and sandwiches of the adhesive coated squares were assembled by alternating the coated square with a mesh screen.

This construct was then fastened to form the extraction sandwich shown in Fig. 1. These sandwiches were then placed into the extraction media.

**RESULTS**

The results of the testing are listed in Figures 2 through 5.



*Il plastificante in questione è il propilene glicole dibenzoato (PG). PG ha 21.CFR 175.105, ma non 21 CFR 176.170. È parte di una miscela denominata K-FLEX 975P (975P); gli altri plastificanti della miscela sono il dipropilene glicole dibenzoato (DP) e il dietilene glicole dibenzoato (DE), entrambi con 21 CFR 176.170.*

*Per quanto riguarda la valutazione della fattibilità, il piano di azione prevedeva di adottare la stessa metodologia di test utilizzata in origine per ottenere i dati su DP e DE e verificare la possibilità di usare PG in combinazione con DP e DE per la copertura 21CFR 176.170 sulla miscela 975P.*

*Per questo studio di fattibilità sono stati utilizzati due gradi commerciali di omopolimero polivinil acetato (PVA, polivinil alcol protetto) e di copolimero etilene vinil acetato (VAE, 0°C T<sub>g</sub>, polivinil alcol protetto), con rispettivamente il 2% di peso secco di plastificante PG nel PVA e di 2% di peso umido sul VAE. È stata inclusa anche una emulsione di riferimento senza plastificante (sia per PVA che per VAE), per un totale di quattro formulazioni. Gli adesivi sono stati applicati su fogli di acciaio inossidabile con uno spessore specifico predefinito, essiccati e poi esposti all'estrazione dell'alimento simulato. I metodi analitici gravimetrici e la gascromatografia sono stati adottati per misurare i materiali estratti dal film. Le estrazioni, la durata e la temperatura che rappresentavano le condizioni dell'alimento simulato per la refrigerazione includevano: eptano (30 minuti, 70°F), acqua (24 ore, 120°F), miscela all'8% di etanolo/acqua (24 ore, 120°F) e al 50% di etanolo/acqua (24 ore, 120°F).*

*Considerata la natura di un adesivo, per ottenere il film adeguato per il test di estrazione di 100 pollici quadrati, il foglio è stato tagliato in quadrati 2" x 2" (5 cm) per poi assemblare dei sandwich alternando i quadrati rivestiti con sezioni di maglia. L'assemblato è stato poi chiuso per creare il sandwich di*

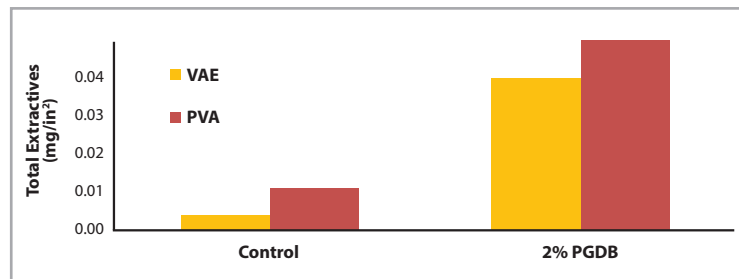


Fig. 2 - Heptane extraction results, 70°F (21°C) for 30 minutes  
*Risultati dell'estrazione di eptano, 70°F (21°C) per 30 minuti*

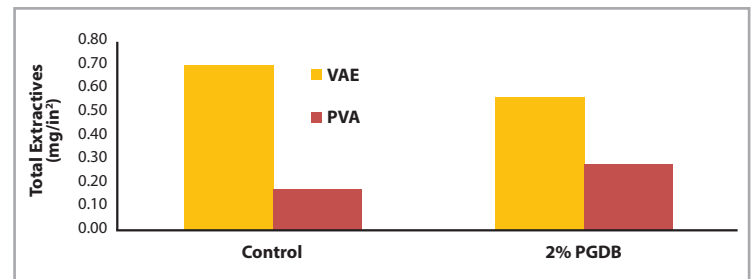


Fig. 3 - Water extraction results, 120°F (49°C) for 24 hours  
*Risultati dell'estrazione dell'acqua, 120°F (49°C) per 24 ore*

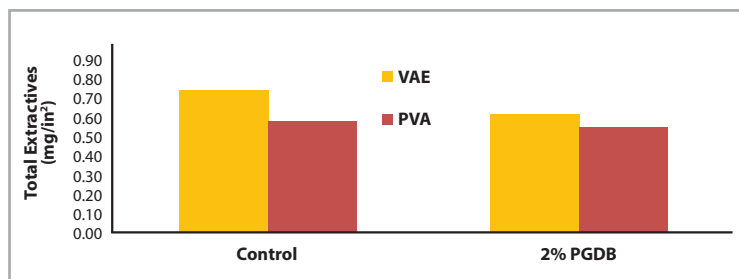


Fig. 4 - Extraction by 8% ethanol solution results, 120°F (49°C) for 24 hours  
*Risultati estrazione di etanolo all'8%, 120°F (49°C) per 24 ore*

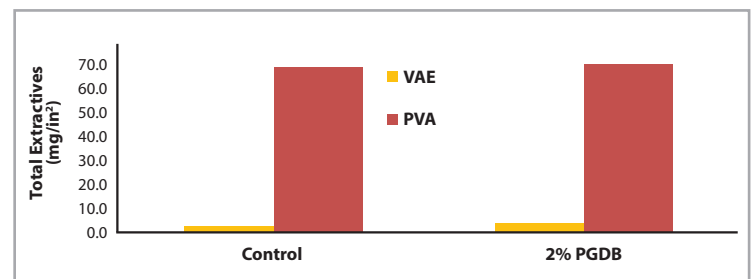


Fig. 5 - Extraction by 50% ethanol results, 120°F (49°C) for 24 hours  
*Risultati estrazione di etanolo al 50%, 120°F (49°C) per 24 ore*



estrazione mostrato in fig. 1. Questi sandwich sono stati in seguito collocati nel veicolo di estrazione.

### RISULTATI

I risultati del test sono elencati nelle fig. da 2 a 5.

### DISCUSSIONE

Nei test dell'acqua, eptano e etanolo all'8%, i film si sono mantenuti in buone condizioni ed è stata notata una estrazione minima o nulla di plastificante. Invece, nel test dell'etanolo al 50%, i film di adesivo hanno subito un deterioramento perché non erano stati formulati per resistere a questo tipo di esposizione. Sarebbe quindi preferibile usare un'emulsione sviluppata per questo ambiente piuttosto che un adesivo formulato per resistere solo nei punti di giunzione: questo darebbe un risultato più realistico.

### CONCLUSIONI

I risultati sono promettenti e indicano che PG può effettivamente ottenere la copertura 21 CFR 176.170 e 180. Da questi dati è possibile progettare un esperimento per adeguare gli alimenti simulati e le condizioni ai requisiti e alle possibilità. In base a questo lavoro, si considererà una selezione completa per l'uso nel test FCN.

### DISCUSSION

For the water, heptane and 8% ethanol tests, the films held up reasonably well to the testing and little to no plasticizer extraction was noted. However, for the 50% ethanol test, the adhesive films experienced major breakdown as they were not formulated to withstand this type of exposure. It would therefore be preferable to use a coating emulsion designed for such an environment rather than an adhesive intended to have exposure only at seams, as this would give more realistic results.

### CONCLUSION AND RECOMMENDATION

The results are promising and indicate that PG has a reasonable opportunity to attain 21 CFR 176.170 and 180 coverage. From this data, an experiment can be designed to tailor the food simulants and conditions to individual requirements and possibilities. Based on this work, it is quite likely a full screen will be considered for use in submitting a FCN.

### ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Ed Gotch, CEO, and Shamsi Gravel, Vice President, Global Key Account of Emerald Kalama Chemical, LLC. We would also like to thank the Applications Research Group for preparation of the data.

**William D. Arendt**, Research Fellow at Emerald Kalama Chemical, has a distinguished career in the research and development of plasticizers for adhesives, coatings and vinyl applications, with 19 patents in this field. He is a frequent speaker at industry conferences globally. Mr. Arendt obtained a B.S. in Chemistry from University of Illinois- Chicago.

**William D. Arendt**, Research Fellow presso Emerald Kalama Chemical, ha una brillante carriera nella ricerca e nello sviluppo di plastificanti per adesivi, rivestimenti e applicazioni in vinile, con 19 brevetti in questo campo. È spesso invitato come relatore a conferenze di settore a livello globale. Il signor Arendt ha ottenuto un B.S. in Chimica presso l'Università dell'Illinois di Chicago.

**Emily L. McBride**, is Applications Lab Supervisor at Emerald Kalama Chemical, focused on the development and optimization of performance of plasticizers. Ms. McBride is co-inventor of 3 patent applications and has presented at several industry conferences. She obtained a B.S. in Chemistry at the California State University - Sacramento and an M.S. in Polymer Chemistry from the University of Oregon.

**Emily L. McBride**, è Supervisor del Laboratorio di applicazione presso Emerald Kalama Chemical, impegnata nello sviluppo e l'ottimizzazione delle prestazioni dei plastificanti. Ms McBride è co-inventore di 3 applicazioni di brevetto e ha presentato relazioni in diverse conferenze di settore. Ha ottenuto un B.S. in Chimica presso la California

State University - Sacramento e un MS in Chimica dei Polimeri presso la University of Oregon.

**Marianne M. Conner** is formerly an Applications Chemist at Emerald Kalama Chemical, focused on the development of dibenzoate esters, following her tenure in R&D in the coatings industry. She obtained a B.S. in Chemistry from Eastern Washington University.

**Marianne M. Conner** è un chimico per Applicazioni a Emerald Kalama Chemical, impegnata nello sviluppo degli esteri dibenzoato, seguendo il suo mandato in R&S nel settore dei rivestimenti. Ha ottenuto un B.S. in Chimica presso la Eastern Washington University.