

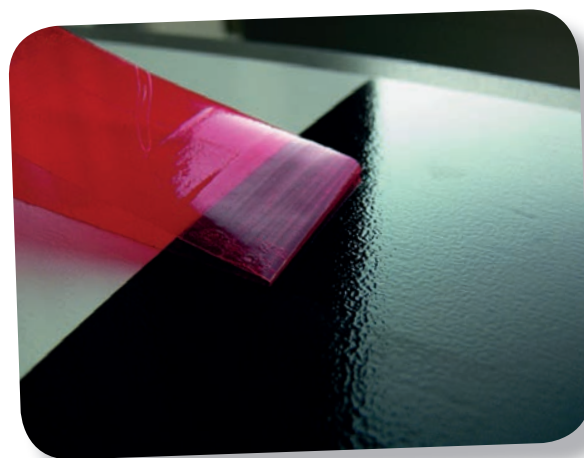
Exploring the chemistry behind silicone-based release additives

Esplorando la chimica degli additivi siliconici con effetto release

Thorsten Schierle - EVONIK RESOURCE EFFICIENCY GmbH - Germany



The need for certain release properties can be found in numerous everyday-life applications, as well as in industrial applications¹. Depending on the nature of these applications, different levels of the release effect are desired and demands regarding durability of the release effect vary substantially. Therefore, it makes sense to take a closer look at the specialty additives, which create this effect. In the first section of this article, the chemical background of this additive class is explained. The second section explains the mode of action in typical release additive applications and the basic effects of different types of silicone-based release additives. Finally, the basic formulation principles are explained.



Picture 1 - Test of the release effect
Test dell'effetto release

L'utilizzo di proprietà distaccanti si trova in svariate applicazioni di uso quotidiano come pure in molte applicazioni industriali¹. In base alla natura di queste applicazioni, al diverso grado di effetto distaccante desiderato e alla durata richiesta, le proprietà variano notevolmente. Pertanto, consideriamo molto interessante osservare più da vicino gli speciali additivi, che producono questo particolare effetto.

Nella prima parte dell'articolo vi sarà illustrato il background chimico di questi additivi, nella seconda la funzionalità ottenuta dall'uso dei differenti tipi di additivi a base siliconica, concludendo poi con alcuni principi formulativi.

BACKGROUND CHIMICO

La via più semplice per sintetizzare un additivo siliconico con effetto release è quello di ottenere un polidimetilsilossano (PDMS) da un dicloro-dimetilsilano (facilmente ottenibile su scala industriale tramite la sintesi Müller-Rochow²), mediante una reazione di idrolisi e condensazione³.

Il PDMS così ottenuto consiste tipicamente di 30-50 unità monomeriche ripetute. Per l'ulteriore messa a punto del polimero, sono utilizzati processi di ottimizzazione. Attraverso l'impiego di specifici catalizzatori, i polimeri PDMS sono indotti in una reazione di condensazione (con

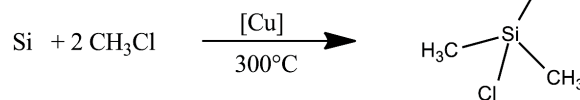


Fig. 1 - Synthesis of dichlorodimethylsilane via the Müller-Rochow synthesis
Sintesi del dicloro stimetilsilano tramite la sintesi Müller-Rochow

CHEMICAL BACKGROUND

The most simple route to a silicone-based release additive is to obtain polydimethylsiloxane (PDMS) from dichlorodimethylsilane (which is readily available via the Müller-Rochow synthesis² on industrial scale) via a hydrolysis-condensation reaction³. The obtained PDMS typically

consists of 30-50 repeating units. For further fine-tuning of the polymer, equilibration processes are utilized. Under the influence of catalysts, the PDMS polymers are forced into a condensation (water removal) reaction; this yields a PDMS polymer with a higher number of repeating units⁴.

The condensation reaction is terminated by the addition of "end cappers," such as $(H_3C)_3Si-O-Si(CH_3)_3$. Thus, the number of repeating units and the molecular weight of the PDMS are controlled.

Alternatively, the termination of the condensation may also be established with mono-functional chloroalkylsilanes⁵. The PDMS obtained via these synthesis routes are non-crosslinkable.

This results in a migration tendency mainly influenced by the molecular weight of the molecule, the compatibility of the PDMS with the coating formulation, and the coating formulation itself.

The most basic way to modify the molecular weight was described in the previous section. The compatibility of silicone release additives can be modified by changing two parameters: the length of the siloxane chain and the degree of organic modification. Regarding the former, the release effect increases as the length of the siloxane chain increases. At the same time, the compatibility decreases. Regarding the latter, the compatibility increases as the degree of organic modification increases.

Furthermore, the better the polarity of the organic modification matches the polarity of the coating formulation, the higher the compatibility.

To obtain crosslinkable siloxanes, acrylate functionalities

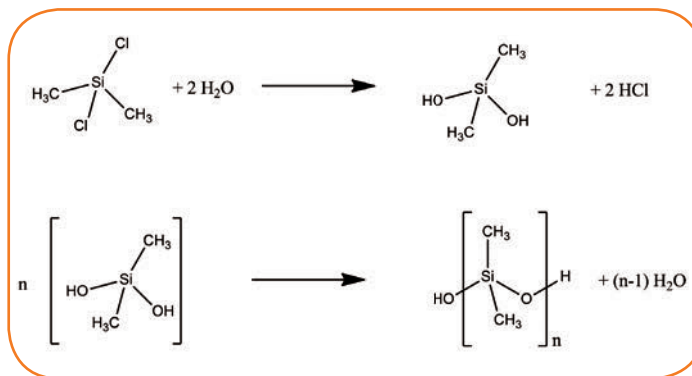


Fig. 2 - Synthesis of polydimethylsiloxane via a hydrolysis-condensation reaction
Sintesi del polidimetilsilossano via reazione di condensazione ad idrolisi

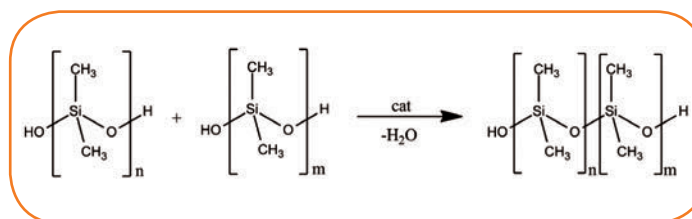


Fig. 3 - Condensation reaction of polydimethylsiloxanes
Reazione di condensazione del polidimetilsilossano

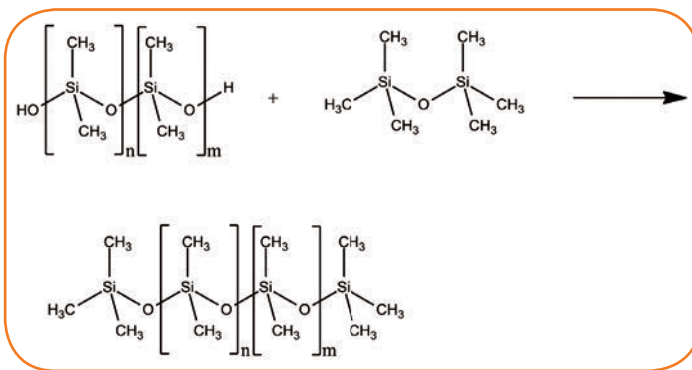


Fig. 4 - Termination of the condensation reaction of polydimethylsiloxanes via "end cappers"
Conclusione della reazione di condensazione dei polidimetilsilossani

conseguente rimozione dell'acqua presente), producendo così un polimero PDMS con un maggior numero di unità monomeriche ripetute⁴.

La reazione di condensazione viene completata dall'inserimento di "gruppi terminali", come $(H_3C)_3Si-O-Si(CH_3)_3$. In questo modo il numero di unità monomeriche ripetute ed il peso molecolare dei PDMS sono statisticamente controllati.

In alternativa, la reazione di condensazione si completa anche utilizzando silani mono-funzionali cloro-alchilici⁵.

I PDMS ottenuti tramite questi metodi di sintesi non sono però reticolabili. Ciò si traduce in una loro marcata tendenza alla migrazione, comportamento influenzato dal peso molecolare della molecola ottenuta e dalla compatibilità dei PDMS con la formulazione in cui è inserito. Vi abbiamo già descritto nel paragrafo precedente il modo più semplice per variare il peso molecolare.

E' possibile modificare la compatibilità degli additivi siliconici con effetto release agendo direttamente su due distinti parametri: la lunghezza della cate-

na silossanica e il grado di modificazione organica. Per quanto riguarda il primo aspetto, si evidenzia che l'effetto distaccante aumenta all'aumentare della lunghezza della catena silossanica, riducendone però nel contempo la compatibilità.

Per quanto riguarda il secondo parametro, si ottiene maggiore compatibilità incrementandone il grado di modifica organica. Inoltre, quanto maggiore è la corrispondenza

are introduced into the polymer⁶.

In principle, two main options for the modification are possible:

- modification at the backbone of the polymer chain, which yields comb-like structures
- modification at the ends of the polymer chain, which leads to a α,ω -modification

The influence of adequate organic modification on the compatibility is quite apparent when comparing mixtures of modified PDMS/water and pure PDMS/water. The mixture of water with pure PDMS looks turbid, while mixtures of water with adequately modified PDMS remain clear. Picture 2 illustrates this effect.

MODE OF ACTION

As explained in the first section, silicone release additives can be separated into two groups: noncrosslinkable and crosslinkable release additives. In a standard release coating, the non-crosslinkable release

additive is partially at the top of the coating surface. When, for example, a label is placed on this coating, the non-crosslinkable release additive migrates (over time) into the glue layer; thus, the release effect is influenced negatively. If a crosslinkable release additive is used, most of the additive molecules will be permanently anchored due to the crosslinking of the double-bonds of the attached acrylate groups.

When, for example, a label is placed on this coating, the crosslinked release-additive molecules remain in place and do not migrate into the glue layer; thus, the release effect maintains a high level of performance for a prolonged time.

FORMULATION APPROACH

Crosslinkable release additives are important when long-lasting release effects are required in printing applications.

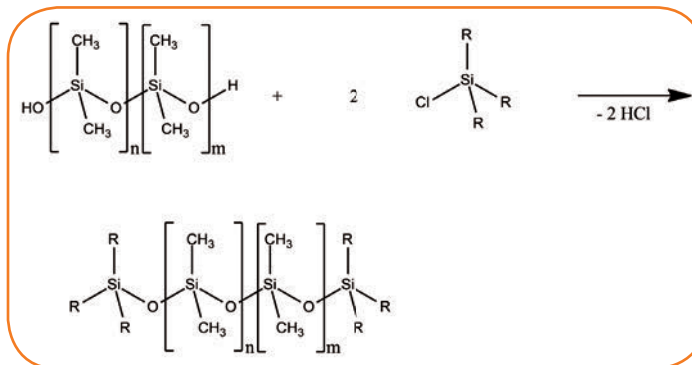


Fig. 5 - Termination of the condensation reaction of polydimethylsiloxanes via mono-functional chloroalkylsilanes
 Conclusione della reazione di condensazione dei polidimetilsilossani per mezzo dei silani mono-funzionali cloro-alchidici

della polarità della modifica organica alla polarità della formulazione della vernice in cui si inserirà l'additivo, elevata sarà la compatibilità risultante.

Per ottenere silossani reticolabili, si devono aggiungere funzionalità acriliche al polimero⁶.

In linea di principio sono possibili principalmente due diverse opzioni per la modifica:

- modifiche alla struttura portante della catena polimerica, che produce

strutture a pettine (comb)

- modifica alle estremità della catena polimerica, che porta ad una modifica α, ω

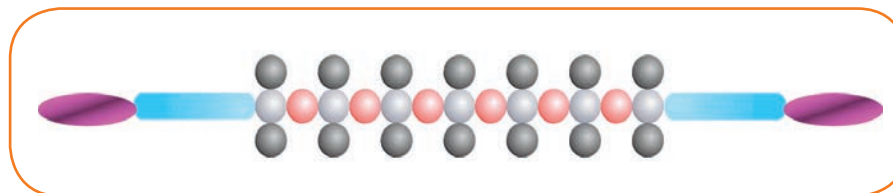


Fig. 6 - Polydimethylsiloxane with α, ω -modification (organic modification in blue, acrylate groups in purple)
 Polidimetilsilossano con modifica α, ω (in blu modifica organica, in viola gruppi acrilati)

L'influenza di una adeguata modifica organica sulla compatibilità è abbastanza evidente quando si confrontano le miscele di PDMS modificato/acqua e PDMS/acqua.

La semplice miscela di acqua con PDMS appare

turbida, mentre le miscele di acqua con PDMS adeguatamente modificato rimane trasparente.

Come evidenziato nella figura 2.

FUNZIONALITÀ

Come spiegato nella prima parte, gli additivi con effetto release sono classificati in due diversi gruppi: reticolabili e non. In una normale vernice con effetto distaccante, l'additivo release non reticolante è parzialmente concentrato nella superficie del film.

Ipotizzando di applicare su questo rivestimento una etichetta adesiva, l'additivo non reticolante nel tempo migrerà nello strato dell'adesivo e le proprietà release della vernice ne saranno negativamente influenzate.

Utilizzando invece un additivo release reticolabile, la maggior parte delle molecole di additivo rimane ancorata in

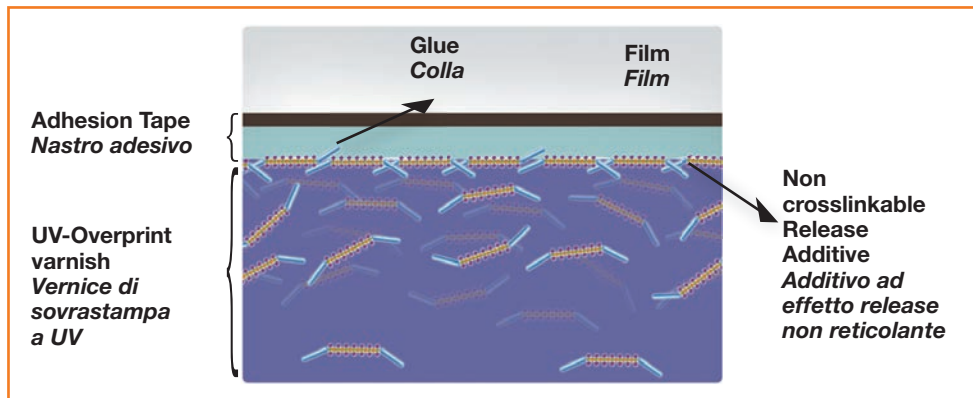


Fig. 7 - Coating film with non-crosslinkable release additive, covered by adhesive tape
Film del rivestimento con additivo a release non reticolante, ricoperto da nastro adesivo

As explained in the previous section, the ability to incorporate the release additive permanently into the coating or ink layer via the crosslinkable acrylate groups offers a major benefit when durability is desired.

Come sopra citato, la capacità di incorporare in modo permanente l'additivo release nello strato di rivestimento o inchiostro tramite la reticolazione dei gruppi acrilati offre un grande vantaggio quando un effetto duraturo è necessario.

modo permanente al film ottenuto grazie alla reticolazione dei doppi legami dei gruppi acrilati.

Ponendo un'etichetta su questo rivestimento, le molecole dell'additivo reticolate restano al loro posto e non migrano nello strato di colla; pertanto, l'effetto release mantiene elevate prestazioni per un tempo prolungato.

CRITERIO FORMULATIVO

Gli additivi release reticolabili sono utilizzati nella stampa quando sono richiesti effetti distaccanti di lunga durata.

The acrylate groups form a network with the binder upon radiation curing, thus minimizing the tendency of the additive to migrate. In this way, longer-lasting surface effects can be achieved.

Typical applications for crosslinkable release additives:

- Wipe-off applications (such as the scratch-off section of a lottery ticket)
- Peel-off application (such as label release or easy-opening packaging)
- Anti-blocking applications (such as blocking prevention in stacked packaging)

In a formulation, the main goal is to level out release properties and maintain a smooth surface. A common approach includes using a combination of radiation-curing additives.

Typically, additives that yield good leveling properties are combined with additives that yield excellent release properties.

Depending on the formulation and on the polarity of the system, different combinations and ratios of the radiation-curing additives are necessary. The most common approach is to first choose the appropriate release additive, then choose the appropriate combination partner to achieve the desired leveling.

Figure 9 illustrates the release effect of various additives. Therefore, if maximal release is desired, Rad 2800 is the product of choice.

ABOUT RADIATION-CURING ADDITIVES

The radiation-curing additives are a range of modified silicone-based additives with organic modification.

They bear acrylate groups, thus they are crosslinkable, which equips them with unique properties. Depending on silicone character and on the degree of organic modification, they improve slip, substrate wetting and anti-cratering, scratch resistance, and leveling. Furthermore, some of them have release and defoaming properties.

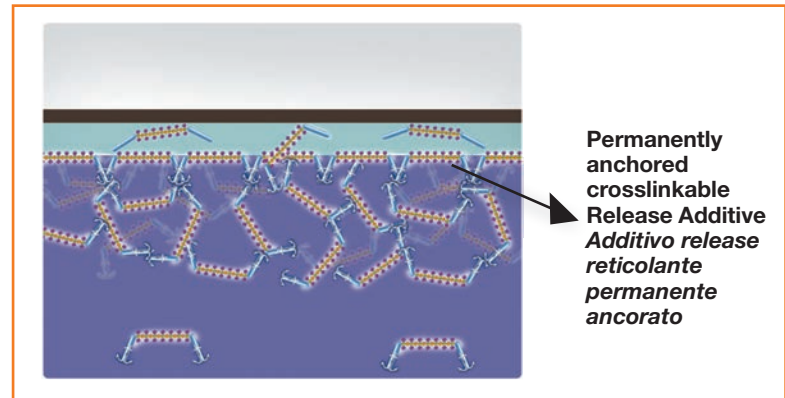


Fig. 8 - Coating film with anchored crosslinkable release additive, covered by adhesive tape
Film del rivestimento con additivo a release reticolante ancorato, ricoperto da nastro adesivo

I gruppi acrilati, tramite la foto-reticolazione, si fondono con il legante, minimizzando così la tendenza dell'additivo a migrare, ottenendo così effetti perduranti.

APPLICAZIONI TIPICHE PER GLI ADDITIVI RELEASE RETICOLABILI

- applicazioni wipe-off (ad esempio la sezione scratch-off dei biglietti della lotteria)
- applicazioni Peel-off (ad esempio etichette distaccanti o confezioni con chiusura facilitata)
- applicazioni Anti-blocking (per prevenire fenomeni di contro stampa o incollaggio di imballi impilati)

In una formulazione, l'obiettivo principale è quello di

combinare proprietà release e mantenere una superficie liscia. Obiettivo raggiungibile utilizzando additivi reticolabili UV.

Generalmente si combinano additivi con buone proprietà livellanti con altri con eccellenti proprietà distaccanti.

In base alla formulazione e alla polarità del sistema, sono generalmente necessarie combinazioni di diversi additivi.

L'approccio più comune è quello di scegliere prima l'additivo release, quindi selezionare il partner più

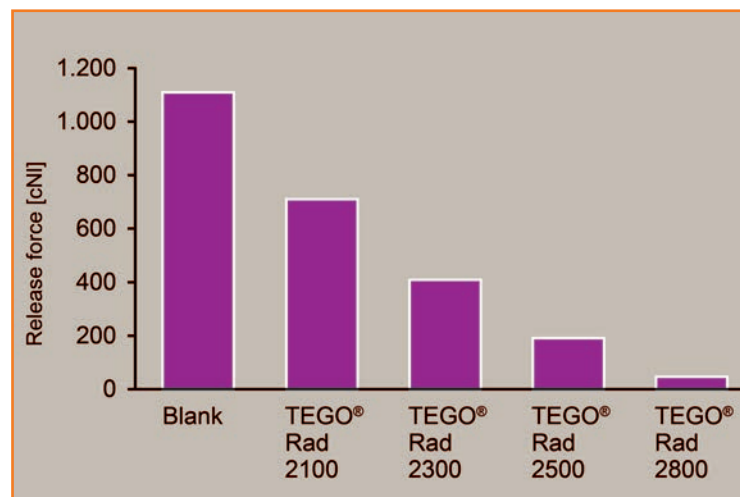


Fig. 9 - Comparison of the release effect of different TEGO® Rad additives
Paragone dell'effetto release di diversi additivi TEGO® Rad

SUMMARY

Rad 2800 is the first-choice release additive for printing inks and varnishes. This product displays the highest release effect. Rad 2800 has pronounced silicone character, combining strong hydrophobing properties with optimal system compatibility.

The radiation-curing additives are unique because they can be crosslinked into the coating; the resulting glide and release effects are particularly durable.

With conventional additives, the release effect is markedly weaker and less permanent because the additives are not crosslinked into the coating.

The use of Rad 2200 N, 2250, and 2300 allows formulators to achieve good slip and flow in print varnishes, resulting in defined surface smoothness and good haptic qualities. Because of their outstanding compatibility, their use does not impair transparency.

Rad 2500, Rad 2650, and Rad 2800 distinguish themselves particularly by their good release effect, so adhesive strips can be easily detached without leaving residue.

REFERENCE

- 1 See: Glöckner et. Al.: Radiation Curing Coatings and Printing Inks; Hannover: Vincentz Network, 2008 (1), p. 142ff.
- 2 See: Koerner et. al. : Silicones; Essen: Vulkan Verlag, 1991 (1) p. 9-15.
- 3 See: Brook: Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry; New York: Wiley & Sons, 2000 (1), p. 258ff.
- 4 See: Brook: Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry; New York: Wiley & Sons, 2000 (1), p. 261ff.
- 5 See: Klotzenburg; et al.: Polymere; Berlin: Springer, 2014 (1), p. 204f.
- 6 Glöckner et. Al.: Radiation Curing Coatings and Printing Inks; Hannover: Vincentz Network, 2008 (1), p. 98f.

appropriato per ottenere il livellamento desiderato.

La figura 9 mostra l'effetto release di diversi additivi. Ne consegue che se si desidera incrementare l'effetto distaccante, il Rad 2800 è il prodotto da scegliere.

GLI ADDITIVI RETICOLANTI UV

Gli additivi reticolanti UV sono una serie di additivi a base di silicone con modifica organica. Il gruppo acrilico di cui sono dotati li rende reticolabili, conferendo loro speciali proprietà.

In base al grado di modificazione organica e alle caratteristiche del silicone utilizzato conferiscono scivolosità, distensione e bagnatura del substrato con effetto anti-crattere, resistenza al graffio e livellamento ed in alcuni casi aggiungendo anche proprietà release ed antischiuma.

SOMMARIO

Come prima scelta per inchiostri da stampa e vernici consigliamo l'additivo con effetto release Rad 2800. Questo prodotto mostra il più alto effetto distaccante. Rad 2800 ha un pronunciato carattere silicico, unendo elevate proprietà idrofobizzanti con la ottimale compatibilità.

La particolarità degli additivi reticolanti è quella di restare ancorati nel film di vernice, ne consegue che gli effetti di scivolosità e di distacco permangono a lungo. Utilizzando additivi tradizionali non reticolanti, l'effetto release ottenuto è più debole e meno persistente.

L'utilizzo di Rad 2200 N, 2250, e 2300 permette ai formulatori di ottenere una buona scivolosità e distensione nelle vernici di stampa, con conseguente eccezionale livellamento superficiale abbinate ad ottime qualità tattili. Grazie alla loro eccezionale compatibilità la trasparenza finale del film non è compromessa.

Rad 2500, Rad 2650, e Rad 2800 si distinguono particolarmente per il loro buon effetto distaccante, consentendo così di rimuovere facilmente ed accuratamente eventuali etichette adesive applicate senza lasciare indesiderati residui.

about the author

Thorsten Schierle, is the director for applied technology inks, digital, and new applications at Evonik Resource Efficiency GmbH, Germany. Prior to joining Evonik in 2011, he worked for more than 11 years at the liquid printing inks site of Sun Chemical/DIC in Niederhausen, Germany, where he mainly dealt with water-based packaging inks and inks for decorative applications (wallpaper, furniture, etc.). He studied chemistry in Mainz,

Germany and Toronto, Canada.

Thorsten Schierle, è il direttore della Applied Technology di "Evonik Resource Efficiency GmbH per il settore inchiostri (tradizionali, digitali e nuove applicazioni). Lavora in Evonik dal 2011 ed ha maturato una precedente esperienza negli inchiostri presso Sun Chemical / DIC in Niederhausen (D) per 11 anni. Ha studiato chimica a Mainz (D) e Toronto (CAN).