

Different families of plasticizers for utilization in paint products

Differenti famiglie di plastificanti per l'utilizzo in prodotti vernicianti

Massimo Pion - Krahn Italia Spa

The use of plasticizers in paint and varnishes has been well known for a long time, especially in solvent-dilutable thermoplastic resins. Historically, in fact, enamels and clear nitrocellulose-based lacquers provided the use of plasticizers to have better film formation and less fragility. Mainly plasticizers reduce the T_g of thermoplastic resins thus increasing their flexibility and elastic modulus. Today however plasticizers can be used either as non-reactive diluents in 100% two-component systems to reduce their viscosity or in water systems, where their emulsifiability is given by the surfactants of the emulsion binders. Most plasticizers today are synthesized through an esterification reaction between an alcohol and an acid (or anhydride). If the alcohol used is mono-functional in combination with multi-functional acid (generally bi-functional), the product obtained is a monomeric plasticizer. If both the alcohol and the acid are polyfunctional, the products obtained are polymeric plasticizers. As the length of the chain of synthetic alcohol increases, the permanence of the plasticizer (monomeric) in the film increases but at the same time the efficiency of the plasticizer decreases (at equal dosage). As the percentage of aromaticity of the acid or anhydride increases, the compatibility of the plasticizer (monomeric) with the main paint resins and the emulsifiability characteristics increases. The plasticizers are also divided in primary plasticizers (which increases the softness and flexibility of the polymer) and secondary plasticizers (used in combination with the primary to increase performances). Let's now see the main families of plasticizers utilized in Coatings.

PHthalates

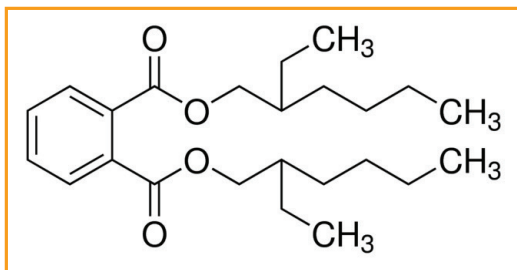
Historically they are the best known and most utilized plasticizers. They are obtained by a reaction between an alcohol and phthalic anhydride. The best known phthalic plasticizers, DBP-DIBP-DOP have been progressively abandoned over the years first for their hazard labeling and then because they are listed on the SVHC list. Today, phthalic plasticizers condensed with long chain alcohols (C9-C13) are still used both because they are not labeled

Da lungo tempo è ben conosciuto l'utilizzo di plastificanti in prodotti vernicianti, soprattutto nelle resine termoplastiche diluibili a solvente. Storicamente infatti smalti e vernici trasparenti a base di nitrocellulosa prevedevano l'utilizzo di plastificanti per rendere più filmogeno e meno fragile il film. Principalmente i plastificanti riducono la T_g delle resine termoplastiche aumentandone così flessibilità e modulo elastico. Oggi come oggi però i plastificanti possono essere utilizzati o come diluenti non reattivi in sistemi bi-componenti al 100% per ridurre la viscosità o in sistemi all'acqua utilizzando l'emulsionabilità degli stessi da parte dei tensioattivi della emulsione. La maggior parte dei plastificanti oggi è ottenuta tramite reazione di esterificazione tra un alcool e un acido (o un anidride). Se l'alcool utilizzato è mono-funzionale e l'acido pluri-funzionale (in genere bi-funzionale), il prodotto di sintesi ottenuto è un plastificante monomero. Se sia l'alcool che l'acido sono polifunzionali il prodotto di sintesi ottenuto è un plastificante polimerico. Man mano aumenta la lunghezza della catena dell'alcool di sintesi, man mano aumenta la permanenza del plastificante (monomero) nel film ma contemporaneamente diminuisce l'efficacia plastificante (a pari dosaggio). Man mano aumenta la percentuale di aromaticità dell'acido o anidride, man mano aumenta la compatibilità del plastificante (monomero) con le principali resine per vernici e le caratteristiche di emulsionabilità. I plastificanti inoltre si dividono tra primari (che aumentano la morbidezza e la flessibilità del polimero) e secondari (usati in combinazione con i primari per aumentarne le performances). Vediamo ora le principali famiglie di plastificanti utilizzati nelle vernici.

FTalati

Sono storicamente i plastificanti più conosciuti e i più utilizzati. Sono ottenuti per reazione di sintesi tra un alcool e l'anidride ftalica. I plastificanti ftalici più conosciuti, DBP-DIBP-DOP sono stati progressivamente abbandonati nel corso degli anni prima per la loro etichettatura di pericolosità e poi perché inseriti nella lista SVHC. Oggi vengono ancora utilizzati i plastificanti di natura

and because they are cheap and of broad utilization (diisononyl phthalate, isodecyl phthalate), or because they are very permanent in the film (dioundecyl phthalate, diisotridecyl phthalate). Another important category is the category of benzyl phthalates, phthalates in which one of the 2 condensing alcohols is benzyl alcohol; benzyl phthalates find application in two-component systems, as non-reactive diluents to improve compatibility when part A has significantly different polarity than part B or in water based products, due to their good emulsifiability given by the surfactants present in the aqueous emulsion of binder.



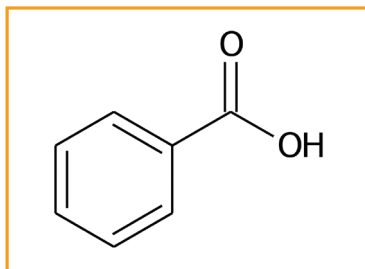
Phthalates / Ftalati

ftalica condensati con alcoli a catena lunga (C9-C13) sia perché non sono etichettati sia perché economici e universali (diisononil ftalato, diisodecilftalato), sia perché molto permanenti nel film (dioundecil ftalato, diisotridecil ftalato). Esiste inoltre la categoria dei benzilftalati, cioè ftalati in cui uno dei 2

alcoli di condensazione e' alcool benzilico che vengono impiegati nei sistemi bicomponenti, come diluenti non reattivi per compatibilizzare quando la parte A presenta polarità sensibilmente differente rispetto alla parte B o in prodotti a base acquosa, data la loro buona auto-emulsionabilità sfruttando i tensioattivi presenti nell'emulsione acquosa di legante.

BENZOATES

Benzoates are condensation esters between benzoic acid and aliphatic alcohols. If the condensation alcohol is monofunctional (e.g. isodecyl alcohol) we obtain the so-called monobenzoates (e.g. isodecyl monobenzoate); if the condensation alcohols are bifunctional (e.g. ethylene glycol, propylene glycol) we obtain the so-called dibenzoates (e.g. dipropylene glycol dibenzoate). Monobenzoates are generally considered the most close alternatives to short molecular chain phthalates (e.g. C4) and therefore have had good diffusion as substitutes for DBP (dibutyl phthalate) and DIBP (disobutyl phthalate) which have become SVHC. The more permanent dibenzoates, on the other hand, have better coalescent power in binders in aqueous emulsion and greater wetting affinity with pigments that are difficult to disperse.



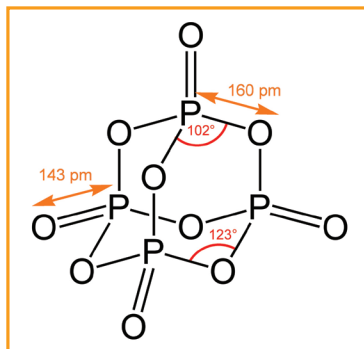
Benzoates Acid / Acido Benzoico

BENZOATI

I benzoati sono esteri di condensazione tra acido benzoico e alcoli alifatici. Se l'alcool di condensazione e' monofunzionale (es. alcool isodecilico) otteniamo i cosiddetti monobenzoati (es. isodecil monobenzoato) se gli alcoli di condensazione sono bifunzionali (es. glicol etilenico, glicol propilenico) otteniamo i cosiddetti dibenzoati (es. dipropilenglicole dibenzoato). I monobenzoati sono considerati generalmente le alternative piu' simili agli ftalati a catena molecolare corta (es. C4) e pertanto hanno avuto buona diffusione come sostituti del DBP (dibutil ftalato) e del DIBP (disobutil ftalato) diventati SVHC. I dibenzoati invece, piu' permanenti, hanno miglior potere coalescente in leganti in emulsione acquosa e maggiore affinità bagnante con pigmenti di difficile dispersione.

PHOSPHATE ESTHERS

They are plasticizers that derive from the condensation of alcohols (phenol, 2-ethylhexyl, isodecyl) with phosphorus pentoxide. Historically, phosphates have been utilized in plastics to develop compounds with high fire resistance and for the same reason they are used in the formulation of flame retardant paints. Furthermore, a grade (2-ethylhexyl diphenyl phosphate) has approvals for food contact, which together with its characteristics that allow to improve the adhesion of a paint on aluminum, have made it the ideal plasticizer for primer on this metal. The phosphoric

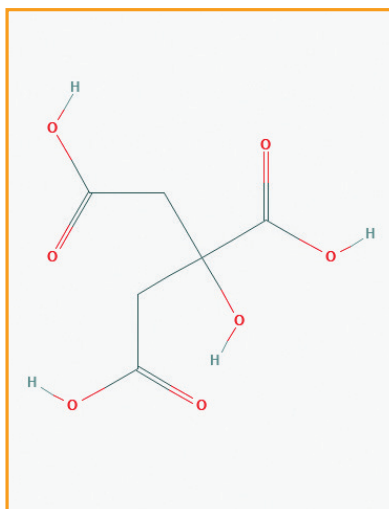


Phosphoric anhydride / Anidride fosforica

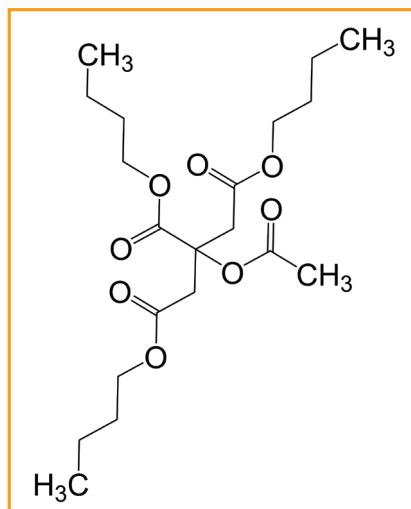
FOSFATI

Sono plastificanti che derivano dalla condensazione di alcoli (Fenolo, 2-etilesilico, isodecilico) con anidride fosforica. Storicamente i fosfati sono stati usati nelle materie plastiche per sviluppare compound con elevata resistenza al fuoco e per la stessa ragione vengono utilizzati nella formulazione di vernici antifiamma. Inoltre un grado (2-etilesil difenil fosfato) possiede approvazioni per contatto alimentare, che unite alle sue caratteristiche che permettono di migliorare l'adesione di una vernice su alluminio, ne hanno fatto il plastificante ideale per primer su tale metallo. Gli esteri fosforici inoltre presentano buone caratteristiche di auto-emulsionabilità che ne hanno fatto i plastificanti ideali in prodotti di difficile emulsionabilità.

developed in the early 2000s following restrictions on DOP and have found utilization mainly in products where food approval is required. In such applications citrates combine good general plasticization properties with a relatively low price. On the contrary, in coating products, the use is more limited since the general characteristics (effectiveness, volatility etc.) can be achieved and improved by using other families of plasticizers.



Citric acid / Acido Citrico



Acetyltributyl citrate / Acetil tributil citrato

2000 in seguito alle restrizioni sul DOP e hanno trovato impiego nei prodotti in cui è richiesta approvazione alimentare. In tali applicazioni i citrati combinano buone caratteristiche generali di plastificazione ad un prezzo relativamente contenuto. Al contrario nei prodotti vernicianti l'utilizzo è più limitato in quanto le caratteristiche

generali (efficacia, volatilità ecc.) possono venire raggiunte e migliorate utilizzando altre famiglie di plastificanti.

TOLUEN-SOLFONAMIDES

Toluen-sulfonamides are usually solid at room temperature and therefore find their main application in plastics where they

TOLUEN-SOLFONAMIDI

Le toluen-solfonamidi solitamente sono solide a temperatura ambiente e pertanto trovano principalmente applicazione nelle materie

esters also have good self-emulsifiability characteristics which have made them the ideal plasticizers in coatings which are difficult to be emulsified.

ADIPATES

Adipates are esters based on aliphatic alcohols (C8, C9, C10) and an aliphatic dicarboxylic acid (adipic acid). The utilization of an aliphatic acid allows to obtain better flexibility properties at low temperatures but at the same time it worsens the compatibility characteristics with some resins and increases the migration of the plasticizer itself in contact with oils. In painting products, adipates are well known and used for a long time, especially in combination with thermoplastic resins. However, they have poor compatibility with acrylic resins.

SEBACATES

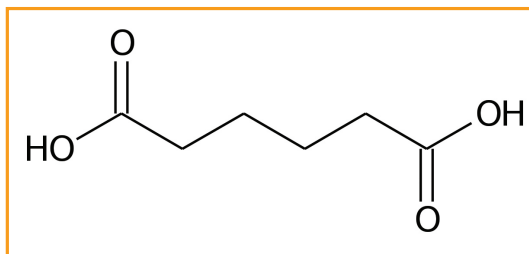
As the adipates are esters based on aliphatic alcohols mainly C4 and C8 and a long chain aliphatic dicarboxylic acid (sebacic acid, naturally derived). Sebacates improve the characteristics of flexibility of the adipates at already low temperatures, also increasing the resistance to extraction. For these reasons, they are mainly utilized in applications where food contact approvals are required. The limitation on their diffusion is given by the fairly high price and the sensitivity of sebacic acid fluctuations both in terms of cost and of NIAS (Non Intentionally Added Substances) present.

TRIMELLITATES

These plasticizers are widely used in the formulation of plastic materials but have found little success in the formulation of paint and varnishes. They derive from the condensation of alcohols generally C8-C10 with trimellitic anhydride (trifunctional). Trimellitates, being among the monomeric plasticizers those with the greatest molecular weight, have excellent characteristics of resistance to high temperatures and for this reason they are used in some applications where the film of paint product remains in contact with high temperature materials for prolonged periods (90 ° C-120 ° C).

CITRATES

They are esters acquired by esterification of citric acid. Most widely utilized plasticizer is acetyltributyl citrate. Citrates have been



Adipic Acid / Acido adipico

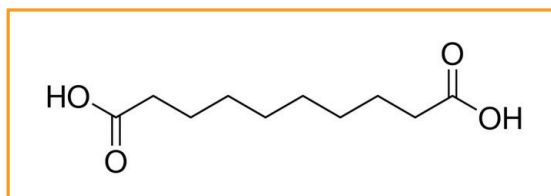
ADIPATI

Gli adipati sono esteri basati su alcoli alifatici (C8, C9, C10) e un acido bicarbossilico alifatico (acido adipico). L'utilizzo di un acido dicarbossilico alifatico consente di ottenere

migliori caratteristiche di flessibilità a basse temperature ma nel contempo peggiora le caratteristiche di compatibilità con alcune resine e aumenta la migrazione del plastificante stesso a contatto con oli. Nei prodotti vernicianti gli adipati sono ben conosciuti e utilizzati da lungo tempo soprattutto in combinazione con resine termoplastiche. Presentano però scarsa compatibilità con resine acriliche.

SEBACATI

Come gli adipati sono esteri basati su alcoli alifatici principalmente C4 e C8 e un acido bicarbossilico alifatico a catena lunga (acido



Sebacic acid / Acido sebacico

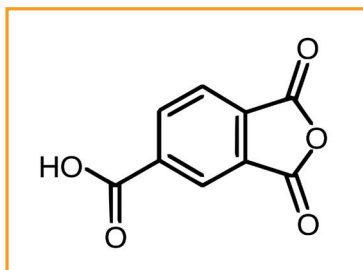
sebacico, di derivazione naturale). I sebacati migliorano le caratteristiche di flessibilità a basse temperature già buone degli adipati incrementando inoltre la resistenza all'estrazione. Per tali ragioni vengono utilizzati soprattutto in applicazioni in cui sono necessarie approvazioni per contatto alimentare. La limitazione alla loro dif-

fusione è data dal prezzo abbastanza elevato e dalla sensibilità alle oscillazioni dell'acido sebacico sia a livello di costo che di NIAS (Non Intentionally Added Substances) presenti.

TRIMELLITATI

Tali tipi di plastificanti sono diffusamente usati nella formulazione di materie plastiche ma hanno trovato poco successo nella formulazione di prodotti vernicianti. Derivano dalla condensazione di alcoli generalmente C8-C10 con anidride trimellitica (trifunzionale). I trimellitati, essendo tra i plastificanti monomerici quelli a maggior peso molecolare, presentano ottime caratteristiche di

resistenza alle alte temperature e per tale ragione trovano impiego in alcune applicazioni in cui il film di prodotto verniciante rimane in contatto con materiali ad alta temperatura per periodi prolungati (90°C-120°C).

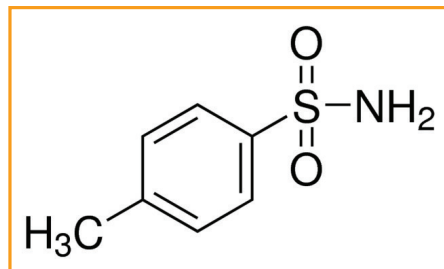


Trimellitic anhydride / Anidride Trimmellitica

CITRATI

Sono esteri ottenuti da esterificazione dell'acido citrico. Il plastificante più utilizzato nei prodotti vernicianti è l'acetiltributyl citrato. I citrati si sono sviluppati all'inizio degli anni

should work at higher temperatures. The replacement of a hydrogen radical of the amino group with an alkyl radical (e.g. ethyl) leads to the formation of a liquid plasticizer at room temperature, which is also used in Coatings applications where adhesions on plastics has to be increased, in combination with thermoplastic resins and at low dry film thickness. The limitation to the use of toluen-sulfonamides is given by the very high cost.



Toluen-sulfonamide / Toluenesulfonamidi

plastiche in cui si lavora a temperature più elevate. Ma la sostituzione di un idrogeno del gruppo amminico con un radicale alchilico (es. etile) porta alla formazione di un plastificante liquido a temperatura ambiente, che trova utilizzo anche nei PV in applicazioni in cui si vogliono incrementare le adesioni su materie plastiche in combinazione con resine termoplastiche e a basso spessore del film secco. La limitazione

all'uso delle toluen-solfonamidi è data dal costo molto elevato.

POLYMERIC PLASTICIZERS

Until now we have discussed about monomeric plasticizers but in the world of paint products the use of long chain plasticizers with molecular weights generally above 1000 Daltons is also well known. They are polymeric plasticizers, obtained, as mentioned, from the use of bifunctional alcohols (NPG, Butanediol, propanediol) and dicarboxylic acids or their anhydrides (mainly adipic acid or phthalic anhydride).

Molecular weight or termination (alcoholic or carboxylic depending on the component used in excess of the stoichiometric ratio) can be modified by means of synthesis. In general, an increase in molecular weight increases the viscosity of the plasticizer and its permanence in the film and resistance to extraction. Alcoholic or carboxylic terminations influence the lipophilic / hydrophilic properties of plasticizers as well as their affinity for some pigments. Depending on the starting monomers, the polymeric plasticizers can be registered in the positive lists of the materials suitable for coming into contact with food. The most popular characteristics of polymeric plasticizers are permanence, low migration and resistance to extraction. On the other side, the limiting aspects to their use are above all the high costs and their bad cold performances.

SECONDARY PLASTICIZERS

A product commonly called plasticizer but working as secondary is epoxidized soybean oil (also known as OSE or ESBO). This plasticizer, of vegetable origin and with a high molecular weight is not really intended as primary because the performances both in terms of efficiency and compatibility are not exceptional.

CONCLUSIONS

We have analyzed the various types of plasticizers showing their physical and chemical properties and their use. With the correct choice of one plasticizer over another, formulators of Coatings and Inks are therefore able to improve the performances of the end-coating by adjusting them according to their needs, especially in combination with thermoplastic resins.

PLASTIFICANTI POLIMERICI

Fino ad ora abbiamo parlato di plastificanti monomerici ma nel mondo dei prodotti vernicianti e' ben conosciuto anche l'impiego di plastificanti a catena lunga con pesi molecolari generalmente sopra i 1000 Dalton. Sono i plastificanti polimerici, ottenuti, come detto, dall'utilizzo di alcoli bifunzionali (NPG, Butandiolo, propan-diolo) e acidi bicarbossilici o le loro anidridi (principalmente acido adipico o anidride ftalica). Tramite accorgimenti in fase di sintesi si possono modificare il peso molecolare o la terminazione (alcolica o carbossilica a seconda del componente utilizzato in eccesso rispetto al rapporto stechiometrico). In genere un aumento del peso molecolare aumenta la viscosità del plastificante e la sua permanenza nel film e la resistenza all'estrazione. Terminazioni alcoliche o carbossiliche influenzano le caratteristiche di lipofilia/idrofilia dei plastificanti nonché la loro affinità verso alcuni pigmenti. A seconda dei monomeri di partenza i plastificanti polimerici possono essere registrati nelle liste positive dei materiali idonei per venire a contatto con alimenti. Le caratteristiche più apprezzate dei plastificanti polimerici sono come detto permanenza, bassa migrazione e resistenza all'estrazione. Viceversa gli aspetti limitanti al loro utilizzo sono soprattutto i costi elevati e le cattive prestazioni a freddo.

PLASTIFICANTI SECONDARI

Un prodotto comunamente definito plastificante ma da intendersi secondario è l'olio di soia epossidato (conosciuto anche come OSE o ESBO). Tale plastificante, di derivazione vegetale e ad elevato peso molecolare in realtà non è da intendersi primario in quanto le performance sia in termini di efficienza che di compatibilità non sono eccezionali.

CONCLUSIONI

Abbiamo analizzato le varie tipologie di plastificanti mostrando le loro caratteristiche fisico-chimiche e il loro utilizzo. Con la corretta scelta di un plastificante rispetto ad un altro il formulatore di prodotti vernicianti e inchiostri è perciò in grado di migliorare le performances del Coating finale aggiustandole secondo le proprie esigenze soprattutto in combinazione con resine termoplastiche.