

UV/LED photoinitiator and cure study

Studio sui fotoiniziatori UV/LED e relativo processo di reticolazione



Michael L. Gould



Volker Petry

RAHN Usa/RAHN AG

INTRODUZIONE

Le lampade al mercurio tradizionali a pressione media producono un irraggiamento ad ampio spettro con emissioni significative nella regione dei raggi ultravioletti, nella fattispecie UVC, UVB, UVA ed UVV. Questa ampiezza dello spettro consente di selezionare i fotoiniziatori e di ottimizzare il processo di reticolazione degli inchiostri, rivestimenti, adesivi, sigillanti e compositi a base di acrilate in base al tipo e all'intensità della sorgente luminosa oltre ad individuare le specie all'interno della formulazione che bloccano e/o assorbono la luce ultravioletta (ad es. pigmenti e riempitivi).

Queste lampade al mercurio tradizionali producono una radiazione per il 70-75% nelle lunghezze d'onda non utili, con particolare riferimento ai raggi infrarossi ad alta energia che generano un calore significativo. L'esigenza di mantenere fresche le lampade al mercurio Hg tipiche richiede un flusso d'aria considerevole e, di conseguenza, un apporto di energia supplementare. Questo flusso di aria elevato rimuove la pratica usuale di utilizzare il gas inerte per migliorare la reticolazione superficiale (il costoso gas inerte si esaurirebbe progressivamente con l'aria refrigerante).

La scienza che permette di produrre un flusso opportunamente elevato di fotoni UV ad alta intensità con i diodi ad emissione di luce è molto progredita in questi ultimi dieci anni. Attualmente esistono molte applicazioni commerciali della tecnologia UV/LED, che permettono un ampio utilizzo dei substrati termosensibili e che determinano una reticolazione a UV nel complesso più economica eliminando enormi strutture per il trattamento dell'aria e i relativi costi. (Ad una stima dei sistemi di raffreddamento ad acqua ad alta resa produttiva [$> 4 \text{ W/cm}^2$], i risparmi energetici risultano pari al 50% rispetto ad un sistema di irraggiamento con lampada Hg)^[1,5]. Ulteriori vantaggi comprendono un processo più organico e compatto con funzionalità istantanee on/off e minori rischi per l'ambiente (vale a dire nessuno scarto di mercurio o di ozono) e fonti luminose a UV di durata superiore (20.000 ore contro 2000 ore).

Come l'importante mercato della reticolazione a UV, il processo a UV/LED si è sviluppato in modo sorprendente dal suo primo esordio, crescendo più del 50% all'anno dal 2009, principalmente sui mercati internazionali^[2].

Con il progredire della potenza e dell'efficienza dei dispositivi a UV/LED, il loro impiego è stato esteso a nuovi processi, ad esempio le applicazioni di piattaforme digitali. Nelle arti grafiche, i sistemi a UV/LED si sono affermati in due segmenti, vale a dire i sistemi a potenza limitata con raffreddamento ad aria e i sistemi ad alta potenza, raffreddati ad acqua. I sistemi a potenza ridotta si addicono in particolare alle applicazioni di scansione a getto di inchiostro e quelli ad alta potenza si stanno facendo strada nel campo delle attrezzature per la stampa tradizionale ad alta velocità.

Nonostante ciò, nell'industria della stampa flessografica, in cui è necessaria un'erogazione notevole e a costi contenuti di UV ad alta potenza, le lampade

INTRODUCTION

Traditional medium pressure mercury lamps produce a wide spectrum of radiation, including significant emissions in the ultra violet region, specifically UVC, UVB, UVA and UVV. This spectral breadth allows for the selection of photoinitiator(s) to optimize the cure of acrylate-based inks, coatings, adhesives, sealants and composites according to the type and intensity of the light source as well as accounting for species within the formulation that block and/or absorb UV light (e.g. pigments and fillers). These traditional mercury lamps yield 70-75% radiation in non-useful wavelengths, most notably high energy infrared light that produces significant heat. The need to keep typical Hg lamps cool requires voluminous airflow, and, thus, additional energy. Such high air flow eliminates the practicality of using inert gas to improve surface cure. (Costly inert gas would be constantly exhausted along with cooling air).

The science of producing a suitably high flux of intense UV photons with light emitting diodes has made remarkable progress in the past ten years. There are now many commercial applications for UV/LED technology, allowing for the wider use of heat-sensitive substrates and providing for more economical overall UV-cure by eliminating huge air handling structure and cost. (When water cooling in high output [$>4 \text{ W/cm}^2$] systems is figured in, energy savings estimates are as high as 50% versus a typical Hg lamp system^[1,5]. Ancillary benefits include a compact, quieter process with "instant on/off" capability, fewer environmental concerns (i.e. no waste mercury or ozone) and much longer-lasting UV light sources (20,000 hr. vs. 2000 hr.).

Like the larger UV-cure market, UV/LED curing has seen tremendous growth since its inception, growing 50%+ per year since 2009, with the majority being in international markets^[2].

As power and efficiency of UV/LED devices have improved, they are being used in more processes, such as digital flatbed applications. In graphic arts, UV/LED systems are diverging into two segments: low-power, air-cooled systems and high-power, water-cooled systems. The low-power systems are typically fitted to inkjet scanning applications and the high-power systems are slowly finding their way into traditional high speed printing equipment.

However, in the flexographic printing industry, where a consistent output of high-power UV needs to be delivered cost-effectively, arc lamps remain the solution of choice due to UV/LED's high total cost of ownership, limited ink choices and low production speeds^[2]. A key challenge in UV/LED curing is finding a cost-effective way of ensuring that all inks are fully and safely cured.

Inks employed today for UV/LED printing are extremely well-defined and tuned to the narrow band or wavelengths of light emitted by UV/LEDs. Improvement, either in (cost-effective) broadening output choices and power, or by tailoring photoinitiator efficiency to the most practical UV/LED outputs could enable geometric growth in the adoption of this new curing technology.

In an effort to better define what state-of-the-art UV/LED lamps (specifically, water-cooled Phoseon 8W/395 nm, Hönle 365/395 nm and Excelitas 9W/385-395 nm and 6W/365 nm) could do within the practical limits of conventional UV-curing formulations, two studies were undertaken by RadLab in 2009 and 2011^[3,4]. Building on the findings of those studies, two follow-up DOE (design of experiments) studies were conducted in 2012 and 2013 to provide a more quantitative understanding of UV/LED cure for the purposes of making proper customer raw material recommendations. The following is a summary of critical findings from those studies.

BENEFIT · VANTAGGIO	FEATURE · PROPRIETÀ
<p>Economic <i>Economico</i></p> 	<p>Energy Efficient Long Lifetime Low Maintenance Low Operating Temperatures</p> <p><i>Efficacia energetica Lunga durata Limitata manutenzione Basse temperature di esercizio</i></p>
<p>Environmental <i>Ambientale</i></p> 	<p>Ozone Free Workplace Safety UV-A Wavelength Range</p> <p><i>No ozono Sicurezza sul lavoro Range lunghezze d'onda UV-A</i></p>
<p>Advanced Capabilities <i>Funzionalità avanzate</i></p> 	<p>Heat Sensitive Substrates Deep, Through Cure Small, Compact Machines Controlled Curing Intensity</p> <p><i>Substrati termosensibili Reticolazione in profondità Dispositivi piccoli e compatti Intensità di reticolazione controllata</i></p>

EXPERIMENTAL

Experimental Study #1: Baseline Properties and Simple Pigmented Systems

Scope of Project: The first study was aimed at quantifying some of the basic characteristics of UV/LED cure versus curing with a “standard” medium pressure mercury lamp. This work was done to better understand what differences would be encountered by end users seeking to move toward UV/LED from traditional lamps. As much of our customer base is focused on inks and coatings, significant focus on pigmented systems is included in this first study.

PART I: BASELINE EXAMINATION OF CLEAR COATINGS

Photoinitiator

Most photoinitiators have a primary absorbance range below the 365/395 nm peak LED lamp wavelengths. However, UV/LED lamps do not have a purely monochromatic spectrum and most photoinitiators have broad absorption bands, which are often overlooked when only the maxima are considered. Several photoinitiators do absorb in areas of the spectrum around and above 365 and/or 395 nm. BDMM is shown as an example from 200 nm to 500 nm (Fig. 1).

ad arco rimangono la soluzione privilegiata, conseguentemente agli alti costi di gestione degli UV/LED, la scelta limitata dell'inchiostro e la ridotta velocità del processo produttivo^[2]. Il vero banco di prova della reticolazione a UV/LED è reperire una modalità ad efficacia di costi che garantisca la reticolazione completa e sicura di tutti gli inchiostri.

Gli inchiostri utilizzati allo stato attuale per la stampa a UV/LED sono ben definiti e adeguati alla banda stretta o lunghezze d'onda della luce emessa dagli UV/LEDs. I progressi, sia in termini di ampiezza della scelta della resa produttiva e della potenza (efficacia dei costi) o di personalizzazione dell'efficacia del fotoiniziatore in base alla resa pratica degli UV/LED possono consentire uno sviluppo geometrico nell'adozione di questa nuova tecnologia del processo di reticolazione. Nel tentativo di definire lo stato dell'arte delle lampade UV/LED (specificatamente, Phoseon 8W/395 raffreddata ad acqua, Honle 365/395 nm ed Excelitas 9W/385-395 nm e 6W/365 nm) entro i limiti pratici delle formulazioni convenzionali reticolate a UV, nel 2009 e 2011, RadLab ha compiuto due studi^[3,4]. In base ai dati emersi da questi studi, hanno fatto seguito nel 2012 e nel 2013 due studi di follow-up DOE (design of experiment) ai fini di un'analisi quantitativa approfondita del processo di reticolazione a UV/LED e per fornire alla clientela i suggerimenti idonei sulle materie prime. Nel paragrafo seguente si descrivono i dati critici rilevati da questi studi.

PARTE SPERIMENTALE

Caso sperimentale #1: proprietà di base e sistemi pigmentati semplici

Finalità del progetto: Eseguendo il primo studio, è stato perseguito l'obiettivo di quantificare alcune delle proprietà di base del processo di reticolazione a UV/LED contro quello sviluppato da una lampada al mercurio “standard” a pressione media. Questo lavoro è stato compiuto al fine di comprendere meglio quali differenze l'utilizzatore avrebbe riscontrato nel passaggio dalle lampade tradizionali al sistema a UV/LED. Dal momento che la maggior parte della clientela interessata opera nel mondo degli inchiostri e dei rivestimenti, in questo primo studio è stata posta un'attenzione particolare ai sistemi pigmentati.

PARTE 1: FONDAMENTI DELL'ANALISI DEI RIVESTIMENTI TRASPARENTI

Fotoiniziatore

La maggior parte dei fotoiniziatori presenta un range di assorbanza primaria al di sotto del valore massimo di 365/395 della lunghezza d'onda della lampada LED. Tuttavia, le lampade UV/LED non hanno uno spettro puramente monocromatico e la maggior parte dei fotoiniziatori presenta una banda larga di assorbimento, spesso sottovalutata nell'analisi dei valori massimi. Diversi fotoiniziatori hanno la funzionalità adsorbente nelle regioni dello spettro intorno e al di sopra dei 365 e/o 395 nm. BDMM è dato come esempio del range da 200 nm a 500 nm (Fig. 1).

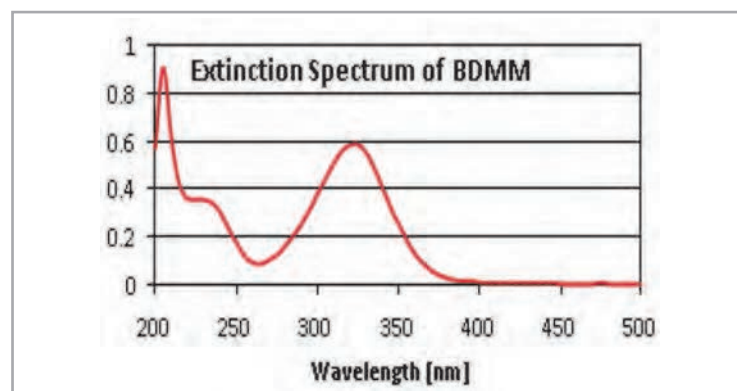


Fig. 1

In Fig. 2 [5] è riportata schematicamente la quantità di luce disponibile rispettivamente con i valori 365 e 395 nm delle lampade a UV/LED, contro la lampada al mercurio tradizionale a bulbo "H". Si osservi che una lampada a UV/Led da 395 nm produce 10 volte il potere/area (irraggiamento massimo) di quello di una lampada a 365 nm. Si osservi inoltre che la lampada a 395 nm fornisce un irraggiamento massimo notevolmente superiore a quello della lampada tradizionale Hg. Se si considera la sovrapposizione potenziale della banda, è possibile reperire uno o più fotoiniziatori (o più verosimilmente, una combinazione di fotoiniziatori) che fornisca un flusso di radicali liberi sufficiente ad avviare un'efficace polimerizzazione, anche nei sistemi pigmentati. In base al radiometro EIT "Power Puck II", calibrato per eseguire le letture delle lampade a UV/LED, la resa specifica della lampada in questo esperimento ha fornito i dati riportati in Tab. 1. Nota: i radiometri a UV progettati per l'uso con le lampade al mercurio a banda larga e a microonde UV non misurano precisamente la resa UV fornita dai LED UV [5] (Tab. 2).

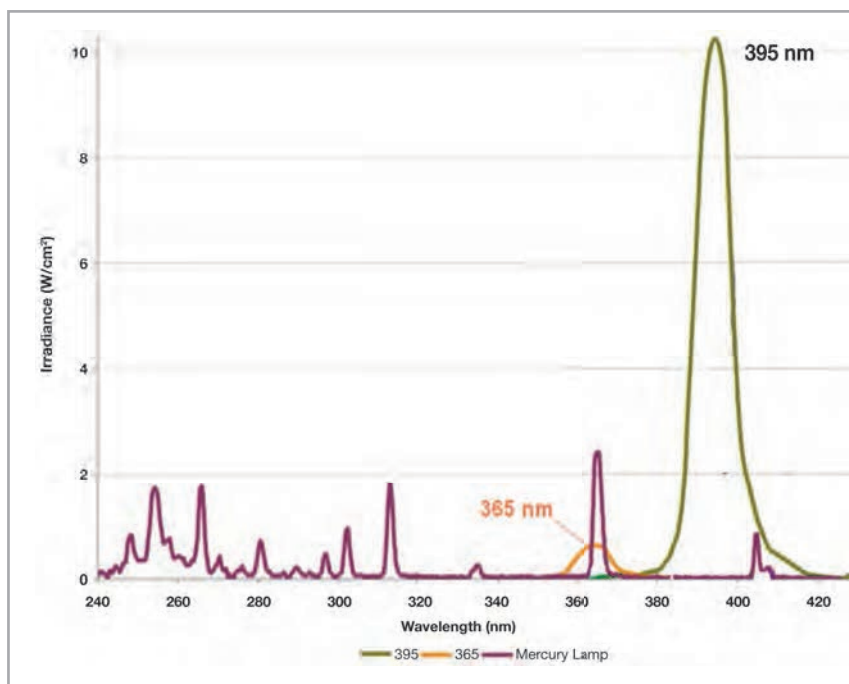


Fig. 2

Figure 2 [5] shows roughly how much light is available from 365 and 395 nm UV/LED lamps, respectively, versus a traditional mercury lamp with "H" bulb. Note that a 395 nm UV/LED lamp produces 10X the power/area (peak irradiance) than that produced by a 365 nm lamp. Also note that the 395 nm lamp provides much greater peak irradiance than the traditional Hg lamp, as well. Considering the band overlap potential, it should be possible to find one or more photoinitiators (or, more likely, a combination of photoinitiators) that can provide sufficient free radical

flux to initiate an efficient polymerization, even in pigmented systems. Based on an EIT "Power Puck II" radiometer calibrated to read UV/LED lamps, specific lamp output in this experiment corresponded to Tab.1. Note: UV radiometers designed for use with broad band mercury arc and microwave UV systems will NOT correctly measure the UV output generated by UV LEDs [5] (Tab. 2). Judging strictly from absorbance maxima, the best photoinitiator candidates are:

Tab. 1	Unit	Supplier	Power of Lamp	# of LED "Lines"	Dose (mJ/cm²) @ 10 m/min & 2 mm distance			Total Dose	45 m/min
	Unità	Fornitore	Potenza lampada	# Linee di LED	UV-A	UV-A2	UV-V		
			(W/cm²)	in esposizione	320-390 nm	380-410 nm	395-445nm	Dose totale	(mJ/cm²)
	LED 365 nm	Hönle	0.9	1	84	27	60	171	38
	LED 395 nm	Hönle	6	1	50	400	740	1190	264
	LED 395 nm	Phoseon	8	3	120	1200	2200	3520	782
	Hg "H" (240 W/CM)	Fusion	240 [W/cm]	N/A	490	170	480	1140	253

Tab. 2	PI	Max Absorbance [nm]	PI	Max Absorbance [nm]
		Massima assorbenza [nm]		Massima assorbenza [nm]
	BDMM	230/325	BDK	252
	BAPO	365	PMP	307
	TPO	380	DMHA	247/277
	TPO-L	275/370	ITX	259/383
	LTM	253/368	EHA	228/311
	MBF	257	DETX	261/384
	EMK	205/375	CQ	470

Selected Photoinitiators / Fotoiniziatori selezionati

Type 1: BDMM, BAPO, TPO, TPO-L, LTM, PMP; Type 2: ITX, DETX, EHA, EMK and polymeric Type IIs.

To test this principle, a simple clear formulation (50% epoxy acrylate, 50% IBOA) was blended and photoinitiators were added at percentage levels. 25 micron films were drawn down on Lanetta card stock and passed under the lamp at 45 m/min. Reactivity was determined by ethanol double rubs after 45 m/min passes beneath 395 and 365 nm UV/LED lamps in series. (It was determined that the “best” results were obtained by exposure of test films to long wave 395 nm light first, followed by shorter wave 365 nm UV light to facilitate surface cure.)

Results Summary:

Overall reactivity of Type 1: BDMM = TPO > BAPO > PMP > LTM

- TPO is as fast as BDMM, but has much lower yellowing
- MBF alone yields very poor cure
- No cure was obtained using DMHA or BDK alone
- Type 2 PIs and EMK (Ethyl Micheler's Ketone) were not tested individually in this screen.

Note: Although MBF gave a poor result by itself it does have excellent solvency for other PIs and possibly some synergy in cure response.

THE INFLUENCE OF PHOTOINITIATOR CONCENTRATION ON REACTIVITY

A concentration curve up to 15% PI was created for BDMM in the same clear formula and tested for cure as a function of line speed (= dose). Twenty or more solvent double rubs was chosen to be the cure threshold. The conclusion is that PI improves cure to a maximum; 5.0- 7.5% is sufficient and higher concentrations can actually inhibit cure. TPO was found to have less concentration sensitivity than other Type I PIs. (Fig. 3)

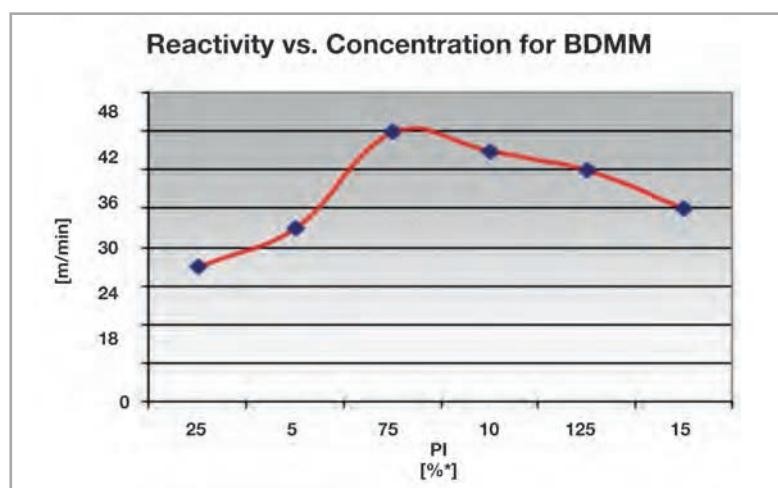


Fig. 3

INFLUENCE OF UV/LED LAMP DISTANCE FROM SUBSTRATE

UV/LED lamps are described as non-focused systems and tests were carried out to investigate lamp distance to substrate and its influence on “reactivity” (extrapolated from solvent rubs). A difference could be seen between 4 and 8 mm to the substrate, but a longer distance showed no further decrease in reactivity. The improved cure at 4 mm could possibly be attributed to higher

In base alla valutazione pura dei valori massimi di assorbanza, i fotoiniziatori migliori sono: tipo 1 BDMM, BAPO, TPO, TPO-L, LTM, PMP; Tipo 2: ITX, DETX, EHA, EMK e la variante polimerica IIs.

Per verificare questo principio, è stata miscelata una semplice formulazione di vernice trasparente (50% epossiacrilata, 50% IBOA) con l'aggiunta dei fotoiniziatori in quantità percentuali idonee. I film con spessore pari a 25 micron sono stati applicati su schede Lanetta e sottoposte ad irraggiamento a 45 m/min. La reattività è stata determinata mediante sfregamenti doppi con etanolo dopo cicli di 45 m/min sotto le lampade UV/LED in serie. (si è appurato che i risultati “migliori” sono ottenibili con l'esposizione dei film del test a onde lunghe di 395 nm, seguite dall'irraggiamento dei raggi UV ad onda corta di 365 nm così da facilitare la reticolazione superficiale)

I risultati in breve:

Reattività globale del tipo 1: BDMM = TPO > BAPO > PMP > LTM

- TPO è veloce tanto quanto BDMM, ma l'ingiallimento è meno pronunciato
- MBF da solo causa un indurimento incompleto
- Usando soltanto DMHA o BDK non si ottiene nessuna reticolazione
- In questo studio la variante 2 PIs ed EMK (etil-chetone Micheler) non sono stati esaminati individualmente.

Nota: sebbene MBF abbia fornito un risultato poco incoraggiante in sé, esso dà un eccellente potere solvente per altri PIs oltre ad effetti sinergici nella risposta alla reticolazione.

INFLUSSO DELLA CONCENTRAZIONE DEL FOTOINIZIATORE SULLA REATTIVITÀ

È stata creata una curva della concentrazione pari al 15% PI per BDMM, riferita alla stessa formula trasparente, poi analizzata in funzione della velocità di linea (= dose). Come soglia massima del processo di reticolazione è stato scelto un ciclo di venti o più sfregamenti doppi. La conclusione a cui si è giunti è che PI accelera al massimo la reticolazione; è sufficiente il 5.0-7.5% laddove concentrazioni superiori potrebbero inibire il processo di indurimento. Per quanto riguarda il TPO, si ritiene che esso presenti una inferiore sensibilità alla concentrazione rispetto ad altre varianti I Pis. (Fig. 3)

INFLUSSO ESERCITATO DALLA DISTANZA DELLA LAMPADA A UV/LED DAL SUBSTRATO

Le lampade a UV/LED sono descritte come sistemi non mirati e sono stati eseguiti test per compiere uno studio sulla distanza della lampada dal substrato e il suo influsso sulla “reattività” (estrapolata dagli sfregamenti). Si potrebbe rilevare una differenza fra i 4 e 8 mm dal substrato, ma una distanza superiore non ha dimostrato ulteriori decrementi della reattività. La migliore reticolazione a 4 mm potrebbe essere attribuita alle temperature più elevate a questa distanza, misurata a 110°C rispetto ai 60°C a 8 mm. È risultata impossibile una distanza inferiore a causa della “rifrazione” nel rullo del sistema di irraggiamento.

Nota: gli UV/LEDs possono bruciare i substrati sensibili quando il rullo si arresta oppure se il substrato viene trattenuto sotto la fila di lampade (Fig. 4).

Gli altri parametri presi in considerazione sono stati l'influsso esercitato dallo spessore/peso del film e dallo stabilizzante sulla reattività. I rivestimenti sono stati esaminati con spessori variabili da 6 a 80 micron i quali hanno presentato una leggera differenza nel processo di reticolazione. Una spiegazione potrebbe essere che le elevate quantità di PI richieste per raggiungere una reticolazione sufficiente, unite alla maggiore penetrazione della luce a lunghezza d'onda di 395 nm risolvono il problema dell'inibizione dell'indurimento superficiale,

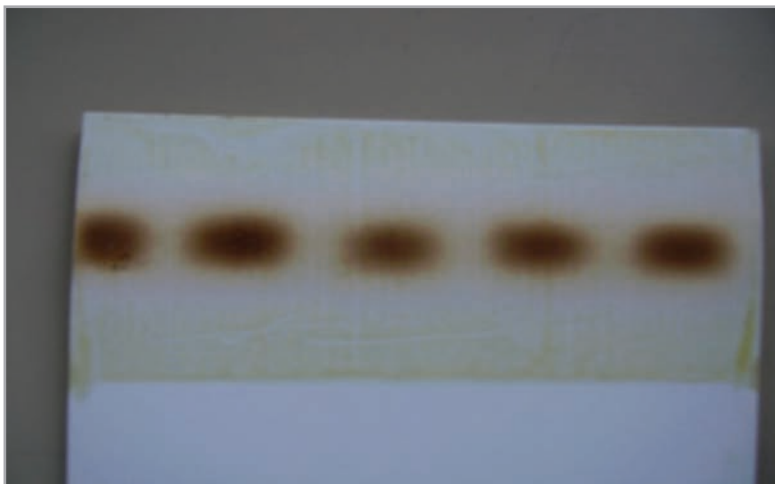


Fig. 4

comunemente riscontrato nei sistemi tradizionali. I film con spessore inferiore ai 6 micron mostrano una scarsa reticolazione superficiale. Nella formulazione di vernice trasparente sono stati poi analizzati gli “stabilizzatori in barattolo” in quantità pari al 4% dimostrando che essi non influiscono sulla velocità di reticolazione.

RIEPILOGO DEI RISULTATI E DELLE RACCOMANDAZIONI: I SISTEMI TRASPARENTI

I rivestimenti trasparenti possono essere reticolati con il 5% di TPO a velocità di 45 m/min quando lo spessore del film supera i 6 micron. Al di sotto di questo spessore, i rivestimenti mostrano una grave inibizione del processo a causa dell'ossigeno. BAPO è più soggetto a questo inconveniente di TPO. BDMM e PMP sono leggermente migliori di TPO ma il loro ingiallimento dopo la reticolazione li escluderebbe come Pls idonei per vernici trasparenti. Parimenti, EMK produrrebbe un ingiallimento significativo.

L'aggiunta degli iniziatori della tipologia II può ridurre l'inibizione dell'ossigeno, ma, anche in questo caso, persiste un grave ingiallimento. Gli iniziatori della tipologia II reagiscono in misura molto limitata alle lunghezze d'onda dei LED analizzati e ITX contribuisce in modo sostanziale al fenomeno dell'ingiallimento. Sebbene non siano stati analizzati in questo studio, i film bianchi opachi di basso peso non verrebbero reticolati in modo completo senza l'accelerante del PI di tipologia II, ma con l'aggiunta di questo, si produrrebbe l'ingiallimento.

PARTE II: ESAME PRELIMINARE DEI SISTEMI PIGMENTATI

È stato preparato un masterbatch nero per sperimentare miscele PI e la loro risposta alla reticolazione adottando la stessa tecnica (Tab. 3). La formula del masterbatch è stata diluita con 60 pbw DPGDA per essere esaminata con diverse gamme di PI sotto il profilo del processo di reticolazione. L'inchiostro è stato applicato con un tester meccanico da laboratorio “Little Joe” in modo da ottenere film di stampa con peso medio. La velocità di reticolazione è stata determinata mediante cicli uguali di sfregamenti al solvente contro un sistema pigmentato reticolato con il sistema a UV Fusion (bulbo 240 w/cm “H”). Le miscele più efficaci sono presentate in Tab. 4.

RIEPILOGO DEI RISULTATI E DELLE RACCOMANDAZIONI: SISTEMI PIGMENTATI

I PI della tipologia II sono stati usati per sistemi da test pigmentati ed è stato possibile reticolare film con peso relativamente basso ad una velocità di 45 m/min. Tuttavia, con la quantità di pigmento richiesto per ottenere le densità

temperatures at this distance, measured at 110°C compared to 60°C at 8 mm. A shorter distance could not be achieved, because of “deflection” in the web belt. Note: UV/LEDs are capable of burning sensitive substrates when the belt stops or if substrate is caught under the lamp array (Fig. 4).

Other parameters considered were the influence of film thickness/weight and stabilizer on reactivity. Coatings were tested between 6 and 80 micron thicknesses and demonstrated little difference in cure. One explanation might be that the high levels of PI required to achieve sufficient cure combined with the greater penetration of the 395 nm wavelength light overcomes surface cure inhibition common in traditional systems. Films below 6 microns in thickness exhibited poor surface cure.

Up to 4% of “in-can stabilizers” were tested in the clear formula and found to have no influence on the cure speed.

SUMMARY OF RESULTS AND RECOMMENDATIONS: CLEAR SYSTEMS

Clear coats can be cured with 5% TPO up to speeds of 45 m/min when film thickness is greater than 6 microns. Below this thickness, coatings exhibited severe cure inhibition from oxygen. BAPO suffers this problem to an even greater extent than TPO. BDMM and PMP are slightly better than TPO but their high yellowing after cure would normally rule them out as suitable Pls for clear coats. Likewise, EMK would be expected to yellow significantly.

The addition of Type II initiators could be considered to reduce oxygen inhibition, but, again, yellowing can be quite severe. Type II initiators show very little reaction at the LED wavelengths tested and ITX contributes substantially to yellowing. Although not specifically tested in this study, low film weight opaque whites would likely suffer from insufficient cure without a boost from Type II PI, but yellowing with its inclusion.

PART II: BASELINE EXAMINATION OF PIGMENTED SYSTEMS

A master batch “black” was prepared to enable multiple PI mixes to be tested for cure response by the same method (Tab. 3).

The master batch formula was diluted with 60 pbw DPGDA and tested with

several PI packages to achieve reasonable cure. The ink was applied by a “Little Joe” mechanical lab proofer to achieve average printing film weights. Cure speed was determined when equal solvent rubs were achieved in comparison to the pigmented system cured with the Fusion UV system (240 w/cm “H” bulb). The most efficient mixes are shown in Tab. 4.

Tab. 3	[w/w]
Epoxy Acrylate Epossiacrilata	45
DPGDA Diluent Monomer Diluyente monomero DPGDA	19
Special Black 250 Pigment Pigmento speciale Black 250	35
In-Can Stabilizer Stabilizzatore in barattolo	1
	100

Master Batch Recipe
Formulazione master batch

SUMMARY OF RESULTS AND RECOMMENDATIONS: PIGMENTED SYSTEMS

In pigmented test systems, Type II Pls were used and relatively low film weights could be cured up to a speed of 45 m/min. However, with the level of pigment required to achieve graphic art print densities, the amount of photoinitiator required was near 20%. The lower the pigmentation the lower the amount of PI

Tab. 4	Formulation Breakdown <i>Scomposizione della formulazione</i>	1015-1	1015-2	1015-3
Special Black 250 pigment <i>Pigmento speciale Black 250</i>	12	12	12	
Epoxy Acrylate <i>Epossiacrilata</i>	15	15	15	
DPGDA	53	53	53	
In-Can Stabilizer <i>Stabilizzatore in barattolo</i>	0.7	0.7	0.7	
BDMM	4	4.8		
EHA	4	6.5	6.5	
ITX	3.2	3.2	3.2	
PMP	2.5	4.8	4.8	
BAPO			4.8	
TPO	5.6			
	100	100	100	
Results <i>Risultati</i>				
Film Weight [mg] <i>Peso del film [mg]</i>	10.2	9.9	10	
dft [microns]	1.2	1.1	1.2	
Speed [m/min] <i>Velocità [m/min]</i>	45	45	45	
# Passes <i># Cicli</i>	2	1	1	
TOTAL PHOTOINITIATOR (%) <i>Quantità totale di fotoiniziatore (%)</i>	19.3	19.3	19.3	
Temperature at substrate [C°] <i>Temperatura del substrato [C°]</i>	21	21	22	
Gloss 60° <i>Brillantezza 60°</i>	80	68	74	
Color Density <i>Densità della tinta</i>	2.34	2.23	2.33	
Remarks <i>Note</i>	Eutectic mix at room temperature <i>Miscela eutettica a temperatura ambiente</i>	Not eutectic mixtures a room temperature <i>No miscele eutettiche a temperatura ambiente</i>		

desiderate di stampa per le arti grafiche, la quantità di fotoiniziatore richiesta è stata quasi del 20%. Quanto più è ridotta la pigmentazione tanto minore la quantità di PI richiesta. (La concentrazione di pigmento tipica di una formula di inchiostro richiederebbe quantità di fotoiniziatore nel range variabile dal 5 all'8%).

CONCLUSIONI

Gli UV/LED sono adatti alla reticolazione degli inchiostri da stampa, in particolare per film di alto spessore, a bassa quantità di pigmento e a reticolazione lenta. Gli inchiostri per stampa serigrafica e altri film poco pigmentati con spessore e i sistemi decorativi a velocità ridotta possono essere reticolati in modo adeguato, come gli inchiostri a getto. Gli inchiostri per stampa flessografica e litografica, con film di basso spessore e molto pigmentati richiedono velocità di reticolazione relativamente contenute.

RINGRAZIAMENTI

Sean Des Roches, Eileen Jaranilla, RAHN USA Corp., USA
David Helsby, Terry Dale Reed, RadLab AG, Switzerland.

that was required. (The typical pigment concentration of an inkjet formula would require in the range of 5 to 8% photoinitiator.)

CONCLUSIONS

UV/LEDs are well-suited to the curing of inkjet inks, typically high film thickness, low pigment and slow curing systems. Screen inks and other similar low pigmented, thick film and slow speed decorative systems could be cured adequately, similar to inkjet. Flexographic and lithographic inks that are thin films and highly pigmented require relatively slow running speeds.

REFERENCES

- ^[1] David Savastano, "UV LED Curing Technologies are Poised for Growth", INK World Magazine, November 2010.
- ^[2] Catherine Diamond, "Thanks in part to a rise in eco-friendly manufacturing processes, UV curing technology has steadily grown in popularity", Label & Narrow Web Magazine, September 2012.
- ^[3] RadLab AG, AWT1015_LED_Screening_Report, 30.01.2009.
- ^[4] RadLab AG, AWT1015_LED_Screening_Report, 30.08.201.
- ^[5] Jennifer Heathcote, UV LED Basics Part I – Operation and Measurement, Integration Technology White Paper, www.uvintegration.com, 15.03.2010.
- ^[6] Photoinitiator selection in this study was done purely based on research / efficiency criteria. Results and recommendations were not evaluated for potential conflicts with existing application patents. In real life, formulators will need to assess their individual formulations for compliance with any existing intellectual property restrictions.
- ^[7] W. Arthur Green, Industrial Photoinitiators: A Technical Guide, CRC Press, Boca Raton, 2010.

ACKNOWLEDGEMENTS

Sean Des Roches, Eileen Jaranilla, RAHN USA Corp., USA
David Helsby, Terry Dale Reed, RadLab AG, Switzerland.