

🇬🇧 Liquid BAPO derivatives for use as photoinitiators in 100% solids and waterbased UV curing

🇮🇹 Analoghi liquidi del BAPO per l'utilizzo come fotoiniziatori in formulazioni a base acqua o 100% solido



G. Casaluca

Elena Bellotti, Gianni Casaluca, Angelo Casiraghi, Marika Morone, Gabriele Norcini, Stephen R Postle - IGM RESINS



INTRODUCTION

Bis (2,4,6-trimethylbenzoyl) phenylphosphine oxide (Omnirad 819 or BAPO) is a very efficient and versatile photoinitiator (PI) for UV light-induced radical polymerization of unsaturated resins. The absorption band at 350-420 nm makes it suitable for depth curing also with LED lamps operating at 385/395 nm as well as 365 nm. For this reason Omnirad 819 is one of the best choice for thick films, highly pigmented formulations as well as other sectors of the inks and coatings market. The use of the solid photoinitiators is sometimes associated with undesired crystallization effect which in the final coating can results in optical clarity and reactivity loss.

Liquid photoinitiators, on the other hand, could provide much better dispersion properties and are easier to handle and dissolve in formulations.

With the aim to improve the physical characteristics of Omnirad 819 and to maintain at the same time a comparable reactivity, a series of focused structural changes has been made on the parent compound in order to obtain liquid analogues of BAPO. Moreover a great effort is being made in order to design new water soluble or water compatible efficient product derivatives*.

Waterborne UV curable finishes have found wide acceptance in the wood furniture market and they are becoming popular choices for plastic, soft-feel paper and wood floor coatings¹⁻². WB UV chemistry is gaining market share because it enables the end user to increase production efficiency and to lower solvent emissions.



INTRODUZIONE

Il bis-(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfin ossido (Omnirad 819 o BAPO) è un fotoiniziatore molto efficiente e versatile per la polimerizzazione radicalica di resine acriliche indotta dalla luce UV.

La banda di assorbimento a 350-420 nm lo rende particolarmente adatto alla reticolazione in profondità anche con lampade UV-LED che lavorano a 385/395 nm così come a 365 nm. Per questo motivo Omnirad 819 è un prodotto di punta per la reticolazione di film ad alto spessore, inchiostri, e trova larga applicazione in altri settori della polimerizzazione UV.


L'utilizzo di fotoiniziatori solidi è talvolta associato ad un effetto indesiderato di ricristallizzazione che, nella formulazione finale, si traduce spesso in una perdita di reattività.

I fotoiniziatori liquidi, invece, si disperdono meglio in soluzione, sono più maneggevoli e più semplici da sciogliere all'interno delle formulazioni.

Con l'intento di migliorare le caratteristiche fisiche di Omnirad 819, cercando allo stesso tempo di mantenere una reattività paragonabile, sono stati effettuati una serie di cambiamenti strutturali mirati allo scopo di ottenere degli analoghi liquidi del BAPO. Sono stati inoltre sintetizzati dei derivati* del prodotto solubili o compatibili con sistemi acquosi.

Le finiture UV a base acqua sono da tempo utilizzate nel settore dell'arredamento e stanno iniziando a prendere piede anche nel settore della plastica, della carta "effetto morbido" e nelle pavimentazioni in legno¹⁻².

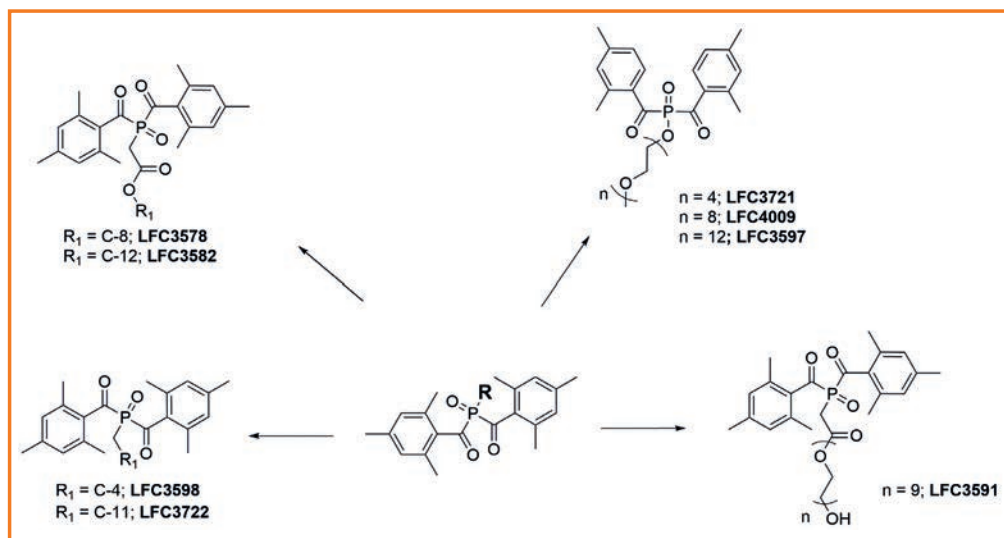
Il mondo della chimica UV a base acqua sta guadagnando

 Total or partial replacement of the reactive diluents by water offers several advantages over “100% solid” systems ³⁻⁴:

- viscosity can be easily controlled to obtain good surface levelling;
- application techniques requiring low viscosity, such as spraying, are possible without using monomers or organic solvents;
- reduction of the amount of reactive double bonds and shrinkage after curing;
- better rheological control;
- better control of layer thickness, especially for coating very thin films;
- better and easy cleaning of coating equipment.

Omnirad 819 WD, BAPO water-based dispersion, represents a valid solution to combine the excellent curing properties of BAPO with the advantages of using

Scheme 1 General scheme of liquid BAPOs




Scheme 1 Schema generale dei BAPO liquidi sintetizzati

a WB UV curable system. To overcome issues of solid dispersion, new water compatible derivatives were prepared introducing structural modifications to improve water solubility.

The novel BAPO analogues are especially suited in graphic arts (especially ink jet and flexography, 3D printing, medical applications, wood coatings, glass coatings, adhesives and electronics.

CHEMISTRY

The synthetic strategies to obtain the new bisacylphosphine oxides were already reported in different patents ⁷. New

 nuovi spazi di mercato perché permette di incrementare la produzione e di avere basse emissioni di solventi organici.

La sostituzione globale o parziale di componenti della formulazione con l'acqua offre molti vantaggi rispetto all'utilizzo dei sistemi “100% solidi” ³⁻⁴:

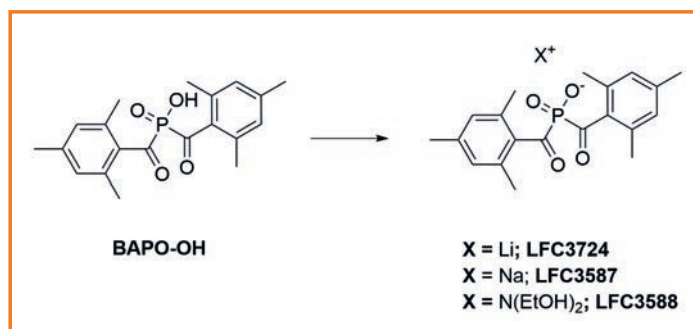
- la viscosità può essere facilmente controllata;
- le tecniche applicative che richiedono una bassa viscosità, come la tecnica spray, risultano possibili senza la necessità di utilizzare monomeri o solventi organici;
- riduzione del numero di doppi legami reattivi ed effetto di restringimento successivo alla polimerizzazione;
- miglior controllo reologico;
- miglior controllo dello spessore dello strato applicato, specialmente in presenza di film molto sottili;
- pulizia semplice degli equipaggiamenti.

La dispersione acquosa del BAPO (Omnirad 819 WD) rappresenta una valida soluzione per combinare le eccellenti proprietà di reticolazione del BAPO con i vantaggi dei sistemi UV a base acqua. Per superare i problemi legati all'utilizzo di solidi in dispersione, sono stati preparati nuovi derivati che presentano delle modifiche strutturali che ne migliorano la solubilità in acqua. I nuovi analoghi di BAPO sono particolarmente adatti nell'utilizzo delle arti grafiche, (in particolare ink-jet e stampa flexografica), stampa 3D, applicazioni mediche, rivestimenti di legno e vetro, adesivi ed elettronica.

CHIMICA

La strategia di sintesi per ottenere i nuovi bis-acilfosfinossidi sono

Scheme 2 Phosphinic acid salts derivatives of BAPO



Scheme 2 Sali dell'acido fosfinico analoghi del BAPO



liquid BAPO with different R substituents were synthesized (Scheme 1).

On the basis of structural characteristics and the predicted logP value, LFC3721 has been selected for further investigation also in WB UV curable systems, together with phosphinic acid salts (Scheme 2).



riportate in diversi brevetti ⁷.

Sono stati sintetizzati nuovi BAPO liquidi caratterizzati da diversi sostituenti legati direttamente al fosforo (Scheme 1).

Sulla base delle caratteristiche strutturali e dei valori di logP calcolati, la molecola LFC3721 è stata selezionata

Fig. 1 and 2 FT-IR in clear coating. Conditions: PE substrate, 6 mm thickness, under air.

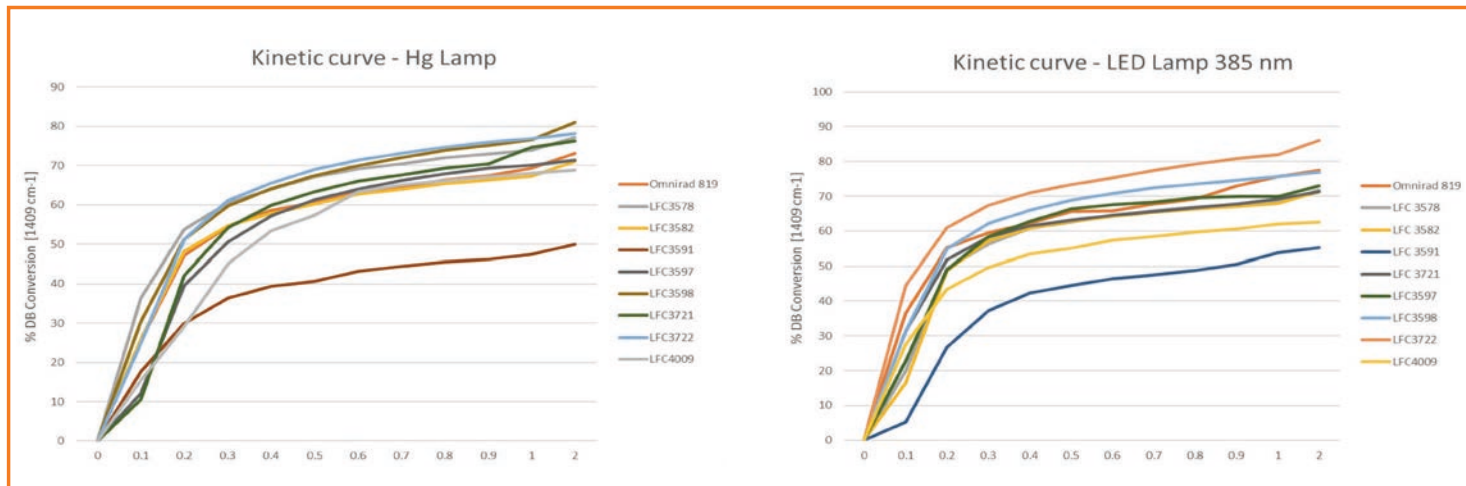


Fig. 1 e 2 FT-IR in formulazione trasparente. Condizioni: substrato PE, 6 mm di spessore, in aria

TESTS: FT-IR

To evaluate the reactivity of the selected liquid BAPOs, the double bond conversion was measured by FT-IR (1408 cm⁻¹) in a clear coating using both a Hg or a LED lamp as irradiation source.

Omnirad 819 was used as reference. The best reactivity was observed with the derivatives bearing an aliphatic chain on the phosphorous atom like LFC3578, LFC3582 and LFC3722 (Fig. 1 and 2). When the phosphorous atom is substituted with an ethoxylated chain, a lower reactivity is observed. This behavior is more evident when the Hg lamp is used, in particular for LFC3591 that shows a significant decrease with both Hg and LED lamps.

REACTIVITY COMPARISON

Tack free and through cure experiments were measured with both UV-Hg and UV-LED 395nm lamp.

per ulteriori prove anche su sistemi a base acqua, assieme ai sali dell'acido fosfinico (Scheme 2).

TEST EFFETTUATI: FT-IR

Per valutare la reattività dei BAPO liquidi selezionati, è stata misurata la conversione dei doppi legami in una formulazione trasparente tramite FT-IR (1408 cm⁻¹) utilizzando come fonti di irraggiamento sia una lampada a mercurio che una lampada LED. Omnirad 819 è stato utilizzato come riferimento. I derivati LFC3578, LFC3582 e LFC3722 con una catena alifatica legata all'atomo di fosforo (Figura 1 e 2), hanno mostrato una migliore reattività rispetto alle altre molecole testate. Quando il sostituito sull'atomo di fosforo è sostituito da una catena etossilata si registra un peggioramento della reattività. Questo comportamento risulta più

Tab. 1 Hardness and solvent resistance

Compound Prodotto	Hardness Durezza	MEK
OMNIRAD 819	185	>300
LFC3578	166	>300
LFC3582	166	>300
LFC3598	184	>300
LFC3722	182	>300
LFC4009	169	>300

Tab. 1 Durezza e resistenza al solvente