

Oligomeric photoinitiators for LED curing

Fotoiniziatori oligomerici per la reticolazione LED

Marika Morone*, Gabriele Norcini, Vincenzo Razzano and Stephen R. Postle
IGM Resins Italy and IGM Resins USA Inc.



M. Morone

INTRODUCTION

In our previous work, we developed a new 3-ketocoumarin (Esacure3644) highly soluble and highly reactive at LED wavelengths, one of its main characteristic was the low yellowing compared to ITX. Together with a high reactivity and low yellowing, Esacure 3644 showed also a low migration profile in all preliminary tests even if its molecular weight was close to 500 Da.

Currently, the class of molecules known to give the best performances in migration conditions are the polymeric photoinitiators and the acrylated photoinitiators, these two classes were extensively explored in the last years.

At the moment, the only polymeric/oligomeric photoinitiators for LED at 395 nm are the polymeric thioxanthone (e.g. Omnipol TX) and the polymeric acylphosphine oxide (Omnipol TP), while in the acrylated class there is only the acrylated thioxanthone (Omnipol 3TX).

Company's efforts in the last years were in developing a novel class of oligomeric 3-ketocoumarins able to reach the limit of zero migration.

In this article IGM Resins decided to explore both classes, oligomeric 3-ketocoumarins and oligomeric acrylated 3-ketocoumarins.

The novel 3-ketocoumarins are especially suited in graphic arts (e.g. inkjet, offset, flexo and screen inks, overprint varnishes), 3D printing, medical applications, wood coatings, glass coatings, adhesives and electronics.

INTRODUZIONE

Recentemente abbiamo sviluppato una nuova chetocumarina (Esacure3644) con elevata solubilità e reattività alle lunghezze d'onda LED.

Una delle sue principali caratteristiche è il basso ingiallimento rispetto all'ITX. Oltre all'elevata reattività e al basso ingiallimento, Esacure 3644 ha mostrato una bassa tendenza alla migrazione nonostante il suo peso molecolare sia vicino a 500 Da.

Allo stato dell'arte, le classi di molecole che mostrano le migliori performance in termini di migrazione sono i fotoiniziatori polimerici e quelli acrilati: entrambe sono state ampiamente studiate negli anni passati.

Fra questi, gli unici fotoiniziatori polimerici/oligomerici per reticolazioni con lampada LED 395 nm sono i tioxantoni polimerici (come Omnipol TX) e l'acilfosfinossido polimerico (Omnipol TP), mentre nella classe dei fotoiniziatori acrilati compare solo il tioxantone acrilato (Omnipol 3TX).

Negli ultimi anni l'azienda ha concentrato i suoi sforzi sullo sviluppo di una nuova classe di molecole, le 3-chetocumarine oligomeriche, in grado di raggiungere il limite di migrazione zero.

Nel corso di questo lavoro sono state esplorate le seguenti classi: 3-chetocumarine oligomeriche e 3-chetocumarine oligomeriche acrilate.

Queste nuove molecole sono particolarmente adatte per l'utilizzo nelle arti grafiche (ad es. inkjet, offset, flexo e screen inks, overprint varnishes), nel 3D printing, per



RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis

The novel 3-ketocoumarins were synthesized in a multistep synthesis, the key intermediate (1) was prepared by the



applicazioni medicali, per la verniciatura di legno e vetro, nel settore degli adesivi e nell'elettronica.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Sintesi

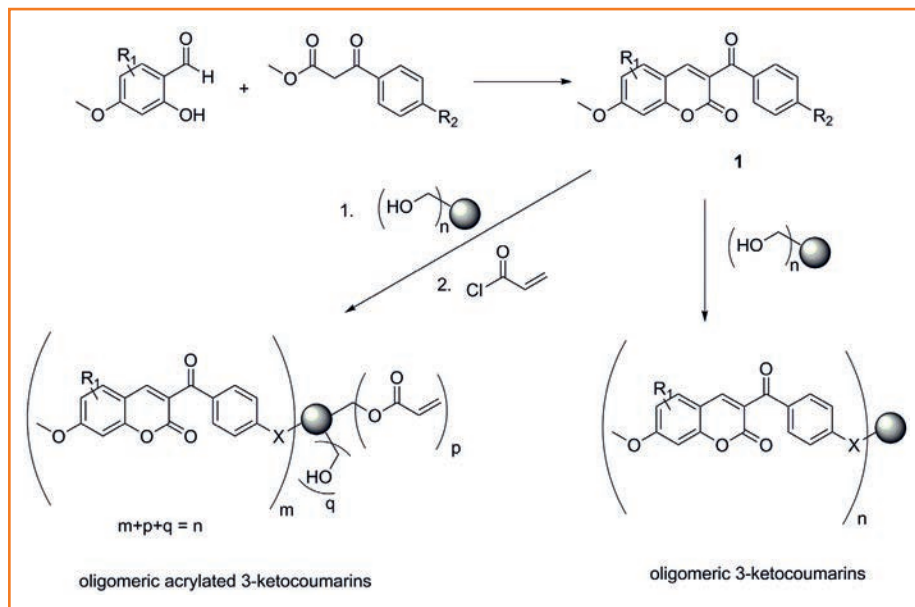
Le nuove 3-chetocumarine sono state preparate con una sintesi "multistep", l'intermedio chiave 1 è stato preparato tramite condensazione tra la corrispondente salicilaldeide e il β -chetoestere.

L'intermedio 1 può essere legato a diversi polioli al fine di ottenere una serie di 3-chetocumarine oligomeriche con peso molecolare compreso tra 1000 Da e 3000 Da e con una quantità di PI differente in base alla struttura del poliolo utilizzato (Tab. 1). Le 3-chetocumarine oligomeriche acrilate sono state sintetizzate partendo dall'intermedio 1, successiva reazione con diversi polioli e infine con l'acriloloil cloruro, la carica di PI ed il numero di doppi legami sono mostrati in Tabella 1.

Spettri UV-Vis

Le nuove 3-chetocumarine oligomeriche

Scheme 1 - Intermediate 1



Scheme 1 - Intermedio 1

condensation of the corresponding salicylaldehyde with the β -ketoester. The intermediate 1 can be linked to different polyols to give a series of oligomeric 3-ketocoumarins with MW ranging from about 1000 Da to 3000 Da and with different PI loading, depending on the polyol structure (Tab.1).

The oligomeric acrylated 3-ketocoumarins were synthesized starting from the same intermediate (1) by reaction with different polyols, then with the acryloyl chloride, the PI loading and double bond content are shown in Table 1.

UV-Vis Spectra

The novel oligomeric and oligomeric acrylated 3-ketocoumarins showed absorption spectra with a maximum at about 360 nm in acetonitrile, comparable to Esacure 3644.

Tab. 1 - Oligomeric 3-ketocoumarins

Compound Composto	Number of core functionalities Numero di funzionalità principali	% acrylic function % funzione acrilica	% 3-ketocoumarin
LFC06	3	0	100
LFC09	3	0	100
LFC11	6	0	100
LFC12	4	0	100
LFC13	3	0	100
LFC10	3	40	40
LFC12	4	3	6
LFC16	6	28	6
LFC17	4	8	25
LFC19	3	27	6
LFC8	3	6	6

Tab. 1 - 3-chetocumarine oligomeriche



The ϵ values at 395 nm were comprised between 3000 $M^{-1} cm^{-1}$ to 11000 $M^{-1} cm^{-1}$ that confirms that the novel PIs perfectly fit with LED wavelengths (365 nm, 385 nm and 395 nm).

Fig. 1 - FT-IR at 400 nm in cyan inkjet ink. Conditions: PE substrate, 12 μm thickness, under air

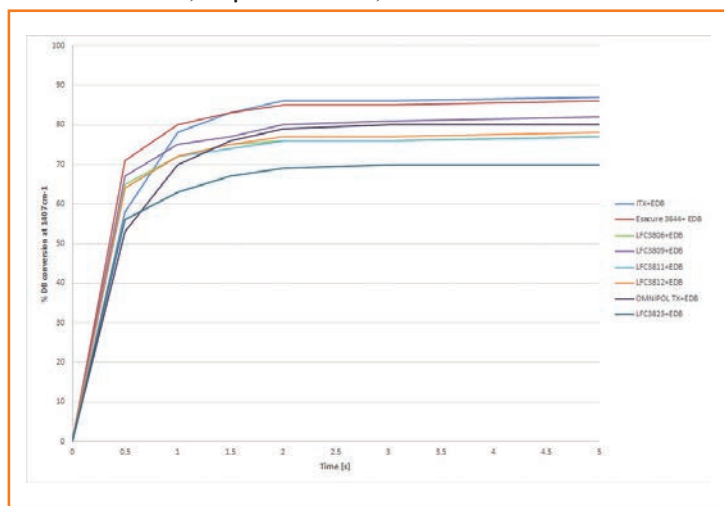


Fig. 1 - FT-IR a 400 nm in un inchiostro ciano per inkjet. Condizioni: substrato PE, spessore 12 μm , all'aria

UV-LED Curing Tests

The first test for the evaluation of the new oligomeric 3-ketocoumarins reactivity was performed by the measure of the double bonds conversion (1407 and 810 cm^{-1}) by FT-IR in a clear coating with an LED lamp at 400nm. Isopropyl Thioxanthone (ITX), Esacure 3644 and Omnipol TX were used as reference, while EDB, Ethyl-4-dimethylamino benzoate, was used as coinitiator.

The reactivity of LFC3806, LFC3809 and LFC3812 was found very close to that of ITX and superior to Omnipol TX.

We also measured the reactivity of these molecules in a cyan inkjet ink, the concentration of the photoinitiator and the coinitiator was 5% by weight each, the trifunctional oligomeric 3-ketocoumarins (LFC3806 and LFC3809) showed a reactivity comparable to Omnipol TX, but lower than Esacure 3644 and ITX (Fig. 1).

The same screening tests were performed on the oligomeric acrylated 3-ketocoumarins (Fig. 2).

In both clear and pigmented system, the reactivity of the novel oligomeric acrylated 3-ketocoumarins was superior to Omnipol 3TX, although lower than Esacure 3644 and ITX. The best performances were obtained with LFC3820 and LFC3822.



e le oligomeriche acrilate mostrano uno spettro con un massimo di assorbimento a circa 360 nm in acetonitrile, paragonabile a Esacure 3644. Il valore di ϵ a 395 nm è compreso tra 3000 $M^{-1} cm^{-1}$ e 11000 $M^{-1} cm^{-1}$, ciò conferma che i nuovi fotoiniziatori si adattano perfettamente con le lunghezze d'onda dei LED (365 nm, 385 nm e 395 nm).

Test di reticolazione UV-LED

Il primo test per la valutazione della reattività delle nuove 3-chetocumarine oligomeriche è stato la misurazione della conversione dei doppi legami (1407 e 810 cm^{-1}) tramite FT-IR in una vernice trasparente con una lampada LED a 400 nm.

Isopropiltioxantone (ITX), Esacure 3644 e Omnipol TX sono stati usati come riferimenti ed EDB, etil 4-dimetilamminobenzoato, come coiniziatore. In queste condizioni, la reattività di LFC806 LFC809 e LFC812 è risultata molto vicina a quella di ITX e superiore a quella di Omnipol TX.

E' stata inoltre misurata la reattività di queste molecole in un inchiostro inkjet ciano (blu) con fotoinziatore e coiniziatore dosati al 5% in peso, le 3-chetocumarine oligomeriche trifunzionali (LFC3806 e LFC3809) mostrano una reattività paragonabile a quella di Omnipol TX, ma più bassa rispetto a quella di Esacure 3644 e ITX (Fig. 1).

Gli stessi test sono stati condotti sulle 3-chetocumarine oligomeriche acrilate (Fig. 2).

Fig. 2 - FT-IR at 400 nm in cyan inkjet ink. Conditions: PE substrate, 12 μm thickness, under air

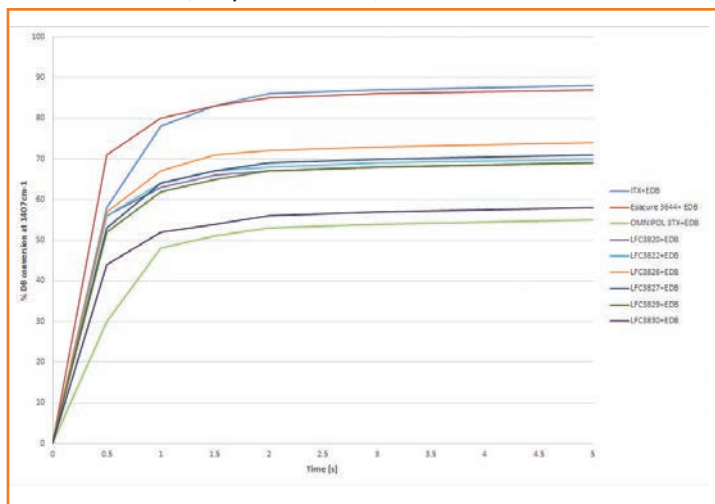


Fig. 2 - FT-IR a 400 nm in un inchiostro ciano per inkjet. Condizioni: substrato PE, spessore 12 μm , all'aria



Therefore, the oligomeric 3-ketocoumarins LFC3806, LFC3809, LFC3820 and LFC3822 were further evaluated.

Tack-free measurement in a clear system were performed using an LED lamp at 395 nm (Fig. 3), the concentration of PI and coinitiator was 3% each by weight. Three coinitiators were used in order to evaluate the differences in reactivity and yellowing.

The best performances were obtained with aromatic amines. The reactivity depends on coinitiator structure: aromatic amine-single molecule (Esacure A198) > polymeric aromatic amine (Omnipol ASA) > acrylated amine (Photomer 4250).

At 395nm the reactivity of the oligomeric 3-ketocoumarins (LFC3806 and LFC3809) was very close to Omnipol TX, while the reactivity of all acrylated compounds was very poor.

The color stability was evaluated by a color guide BYK 45/0. The results are summarized in Figure 4.

All 3-ketocoumarin compounds showed a Yellow Index lower than Omnipol TX with all coinitiators. The best results were reached when the acrylated coinitiator (Photomer 4250) was used; in this case, the Yellow Index was more than 50% lower.

Through cure was performed at 395nm (16W and 4W) in industrial cyan offset ink and in cyan inkjet ink (Fig. 5 and 6).

Photoinitiator and coinitiator solutions were prepared at a concentration of 3% (offset ink) and 6% (inkjet ink) by

Fig. 4 - Yellow Index in clear coating (LED 395 nm 16W cm).
Conditions: cardboard, 6 µm thickness, under air

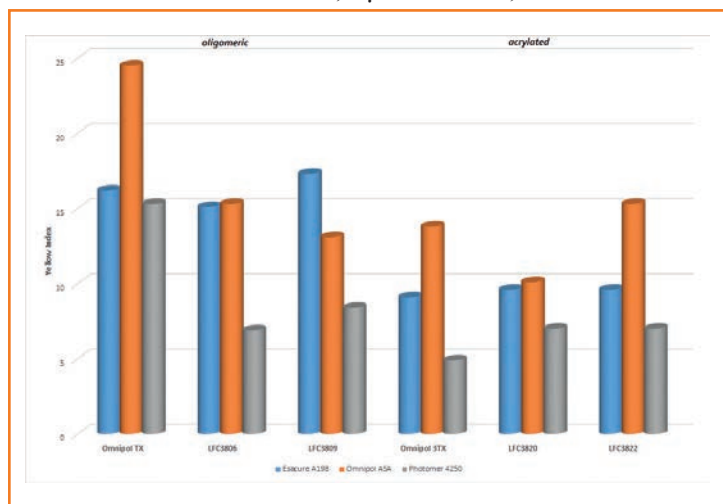


Fig. 4 - Indice di Giallo, vernice trasparente (LED 395 nm 16W/cm).
Condizioni: cartoncino patinato, spessore 6 µm, all'aria



In entrambi i sistemi, trasparente e pigmentato, la reattività delle nuove 3-chetocumarine oligomeriche acrilate è sempre maggiore di quella di Omnipol TX e minore di quella di Esacure 3644 e ITX.

Fig. 3 - Tack-free in clear coating (LED 395 nm 16W cm).
Conditions: cardboard, 6 µm thickness, under air

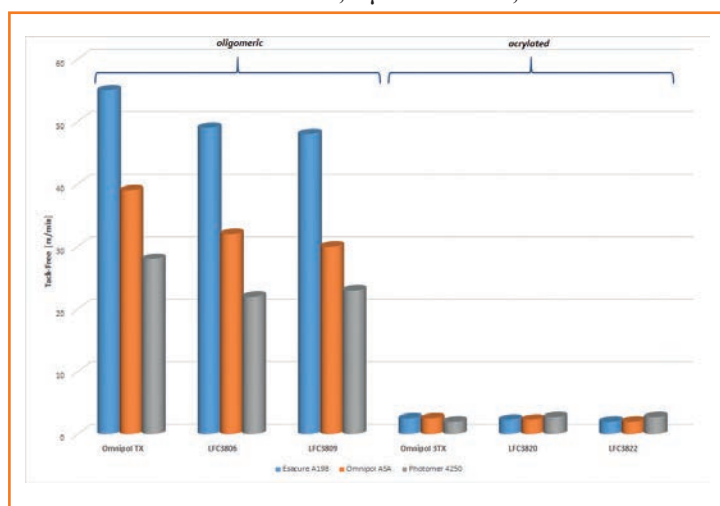


Fig. 3 - Tack free vernice trasparente (LED 395 nm 16W/cm).
Condizioni: cartoncino patinato, spessore 6 µm, all'aria

I risultati migliori sono stati ottenuti con LFC3820 e LFC3822.

Per questo motivo si è deciso di proseguire con la valutazione delle 3-chetocumarine oligomeriche LFC3806, LFC3809, LFC3820 e LFC3822.

Sono state effettuate le misure di tack-free in un sistema trasparente con una lampada LED 395 nm (Fig. 3), dosando il PI ed il coinitiatore al 3% in peso. Sono stati utilizzati tre diversi coinitiatori per valutare le differenze di reattività e l'ingiallimento.

Le migliori performance sono ottenute con le ammine aromatiche e la reattività dipende dalla struttura del coinitiatore: ammina aromatica difunzionale (Esacure A198) > ammine aromatiche polimeriche (Omnipol ASA) > ammina acrilata (Photomer 4250).

A 395 nm, la reattività delle 3-chetocumarine oligomeriche (LFC3806 e LFC3809) è molto simile a quella di Omnipol TX, mentre quella di tutti i composti acrilati è molto bassa. E' stata inoltre valutata la stabilità colore tramite lo strumento "BYK 45/0 color guide". I risultati sono riportati in Figura 4.

Tutti i nuovi composti mostrano un ingiallimento minore di quello di Omnipol TX con qualsiasi coinitiatore. I migliori risultati si ottengono con l'ammina acrilata (Photomer



weight each.

In the industrial offset ink, with the 395nm LED lamp at 16W the novel oligomeric and acrylated 3-ketocoumarins show the same reactivity of Omnipol

Fig. 5 - Through cure measurement at 395 nm in industrial cyan offset ink. Conditions: cartonboard, 1.5 µm thickness

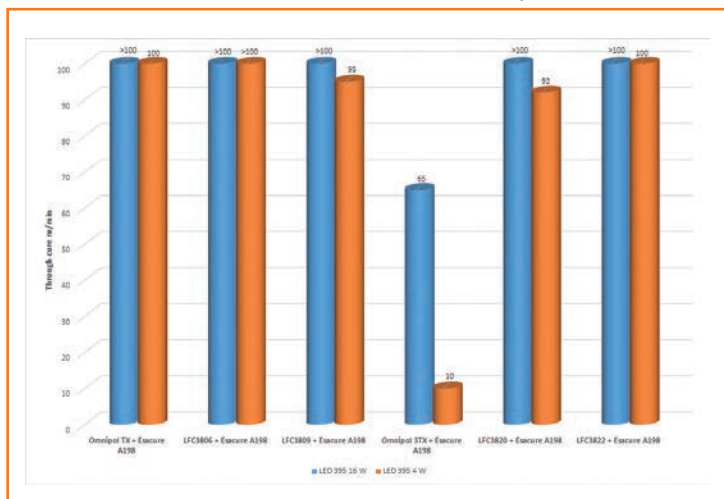


Fig. 5 - Through cure a 395 nm, inchiostro offset industriale ciano. Condizioni: cartoncino patinato, spessore 1.5 µm, all'aria

TX, but when we reduce the power of the lamp at 4W, LFC3806 (oligomeric) results as the best compound, more reactive than Omnipol TX. The other three compounds show a reactivity very close to Omnipol TX and much higher than Omnipol 3TX (Fig. 5).

In the cyan inkjet ink, the 3-ketocoumarins showed their best performance, both oligomeric and oligomeric acrylated are always more reactive than the two reference compounds (Omnipol TX and Omnipol 3TX). The best photoinitiator is LFC3809 that is twice faster than Omnipol TX and more than 3 times faster than Omnipol 3TX. Also, the oligomeric acrylated 3-ketocoumarins show a very good performance, LFC3820 is 50% more reactive than Omnipol TX and 2.5 times faster than Omnipol 3TX.

These results confirm the excellent performance of the novel 3-ketocoumarins in pigmented systems.

MIGRATION TESTS

Even if, all novel oligomeric and oligomeric acrylated 3-ketocoumarins show a molecular weight higher than 1000 Da, so their migration is zero, and 3-ketocoumarins are type II photoinitiators, so they do not generate



4250): in questo caso l'indice di giallo è più basso di oltre il 50%.

Il through cure (polimerizzazione in profondità) è stato misurato utilizzando una lampada LED a 395 nm (16W e 4W) in due diversi inchiostri blu industriali: offset e inkjet (Fig. 5 e 6).

Le formulazioni sono state preparate dosando il PI ed il coiniziatore al 3% in peso per l'inchiostro offset ed al 6% in peso per l'inchiostro inkjet.

Nell'inchiostro offset industriale con la lampada LED 395 nm a 16W di potenza, le nuove 3-chetocumarine oligomeriche e acrilate mostrano la stessa reattività di Omnipol TX; riducendo la potenza della lampada a 4W, LFC806 (oligomeric) risulta essere il composto migliore, più reattivo di Omnipol TX.

Gli altri tre composti mostrano una reattività molto simile a quella di Omnipol TX e decisamente maggiore di quella di Omnipol 3TX (Fig. 5).

Nell'inchiostro inkjet le 3-chetocumarine hanno mostrato la loro migliore performance: sia le oligomeriche che le oligomeriche acrilate hanno una reattività maggiore dei due riferimenti (Omnipol TX e Omnipol 3TX).

Il fotoiniziatore migliore è LFC3809 che è due volte più veloce di Omnipol TX e oltre tre volte più veloce di Omnipol 3TX. Anche la 3-chetocumarina oligomeriche acrilata mostra una buona performance, LFC3820 è il 50% più reattivo di Omnipol TX e 2.5 volte più veloce di Omnipol 3TX.

I risultati confermano quindi l'ottima reattività delle

Fig. 6 - Through cure measurement at 395 nm (16W/cm) in cyan inkjet ink. Conditions: cartonboard, 6 µm thickness

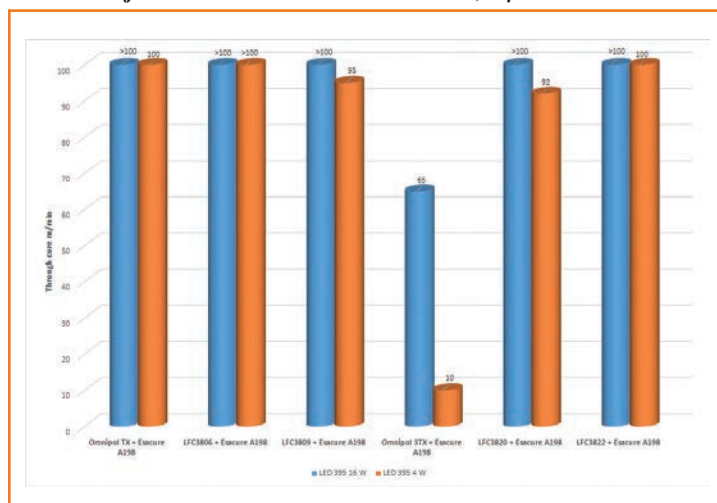


Fig. 6 - Through cure a 395 nm (16W/cm), inchiostro ink et ciano. Condizioni: cartoncino patinato, spessore 6 µm, all'aria.



any break down product during irradiation; a preliminary test to verify the ability of LFC3820 and LFC3806 to migrate or to be extracted after curing was made.

The radiation curable compositions for the test were prepared according to Table 2. The weight % was based on the total weight of the radiation curable composition. The radiation curable compositions COMP-1, COMP-2 were coated on a PE substrate using a bar coater and a 10 µm wired bar. Each coated sample was cured with Hg lamp (240 W, speed: COMP-1: 25 m/min, COMP-2: 35 m/min) and an LED lamp 395nm (16 W/cm², speed: COMP-1: 2pass x 10 m/min, COMP-2: 10 m/min).

The samples of 1 inch² of COMP-1 and COMP-2 were put into a 50 ml beacker and extracted with 4.5 ml acetonitrile, using ultrasound for 30 minutes.

The extract was transferred into a flask and adjusted to 5 ml.

The solutions was injected on the HPLC and no residue of LFC3806 and LFC3820 was detectable. This means that the novel photoinitiators are completely built into the network.

CONCLUSIONS

We developed two novel classes of 3-ketocoumarins with a good reactivity and low yellowing compared to commercial photoinitiators, the high molecular weight, which guarantees a zero migration profile, did not affect the reactivity.

In particular in pigmented systems, the novel compounds showed excellent performance.

The most promising compound is LFC3806, its high PIs loading and the relatively small core guarantee a very good performance in all tests and in particular, in pigmented systems; the absence of free double bonds seems to be more promising in terms of long-term stability.

REFERENCES

- (1) A. Bernini Freddi, M. Morone, G. Norcini WO2017216699 (2017).
- (2) W.A. Green Industrial Photoinitiators p. 93 CRC Press (2010).



3-chetocumarine nei sistemi pigmentati.

TEST DI MIGRAZIONE

Anche se tutti i nuovi fotoiniziatori sono di tipo II, quindi non generano sottoprodotti dopo irraggiamento, e hanno

un peso molecolare superiore ai 1000 Da, per cui la loro migrazione può considerarsi zero, abbiamo effettuato un test preliminare per verificare la possibilità che LFC3820 e LFC3806 migrino o possano essere estratte dopo la reticolazione.

La formulazione è stata preparata come da Tabella 2. Il peso % è stato considerato sul peso totale della formulazione.

Le formulazioni denominate COMP-1, COMP-2 sono state applicate su di un supporto di PE a 10µm di spessore. Ogni

campione è stato reticolato con una lampada Hg (240 W, velocità: COMP-1: 25 m/min, COMP-2: 35 m/min) ed una LED 395 nm (16 W/cm², velocità: COMP-1: 2 passaggi a 10 m/min, COMP-2: 10 m/min).

Un campione di misura 1 inch² di ciascuna formulazione è stato messo in un becher da 50 ml ed estratto con 4.5 ml di acetonitrile, sottoponendolo ad ultrasuoni per 30 minuti. L'estratto è stato trasferito in un matraccio e portato a 5 ml di volume. La soluzione è stata analizzata via HPLC: lo strumento non ha rilevato residui di alcuna delle due molecole, confermando che i nuovi fotoiniziatori sono completamente legati all'interno della struttura del polimero che si forma con l'irraggiamento.

CONCLUSIONI

Sono state sviluppate due nuove classi di 3-chetocumarine con buona reattività e bassi valori di ingiallimento rispetto ai fotoiniziatori commerciali; l'alto peso molecolare, che garantisce una migrazione pari a zero, non influisce sulla reattività.

In particolare nei sistemi pigmentati i nuovi fotoiniziatori mostrano una performance eccellente.

Il fotoiniziatore più promettente è LFC3806, la sua carica di fotoiniziatore e il "core" relativamente piccolo garantiscono un'ottima performance in tutti i test effettuati in particolare nei sistemi pigmentati. L'assenza di un doppio legame libero sembra essere promettente in termini di stabilità a lungo termine della molecola.

Tab. 2 - Photocurable compositions for preliminary migration studies

	COMP-1	COMP-2
LFC380	05	
LFC386	-	05
Omnipol ASA	05	05
Photomer 460	10	10
VEEA	40	40
Omnivad 28	003	003

Tab. 2 - Formulazione per i test di migrazione