

Photoinitiator for crosslinking of clear systems with 365 nm led lamps

Fotoiniziatori per reticolazione di sistemi trasparenti con lampade led a 365 nm



Barbara Fenzi, Elena Bellotti - IGM Resins Italia

The UV technology has been spreading out more and more for longer than 50 years. Its early applications were in the fields of inks and varnishes, starting from the printing inks field and wood industry up to the most sophisticated applications such as the electronics and the microelectronics, the automotive and, last but not least, the so challenging food packaging sector. The new achievement of the UV technology is the use of the LED lamps with a low energy consumption rate and low environmental impact to work in a complementary way or even to replace the mercury lamps. As a matter of fact, the research in the field of the UV-LED technology has strongly focused on the development of lamps which are more and more efficient, thus encouraging the raw materials manufacturers to adjust to the novelties and launch products which can meet modern curing requirements, keeping the same level of application efficiency. Among the mostly used LED lamps, there are those with 395 nm emission. On the other side, those which have been recently developed have an emission of 365 nm: it is a new goal in the field of the technology since with these latter (together with the choice of the proper photoinitiator) it is possible to obtain the crosslinking process of low yellowing clear systems. IGM Resins has been engaged day after day in searching optimal solutions as well as raw materials which are suitable to be used in the "traditional" UV sector (with Hg lamps) and UV-LED one. One of the research activity aims consists in studying low yellowing photoinitiators with an absorbance in the region of 360 - 370 nm. IGM Resins has launched two solutions, each of them based on a photoinitiator and a co-initiator which are already available on the market to be used with 365nm UV-LED lamps – as well as with the traditional mercury vapour lamps. These two solutions are:

- Esacure 1001 M + Photomer 4250
- Esacure 1001 M + Esacure A 198.

La tecnologia UV si espande giorno dopo giorno da oltre 50 anni. Ha visto le sue prime applicazioni nel campo degli inchiostri e delle vernici prendendo piede nel mercato della stampa e dell'industria del legno fino ad arrivare oggi alle applicazioni più sofisticate come l'elettronica e la microelettronica, l'automotive e, non ultimo, il tanto sfidante settore dell'imballaggio alimentare.

La nuova frontiera della tecnologia UV è l'utilizzo delle lampade LED a basso consumo energetico e basso impatto ambientale per lavorare in modo complementare o addirittura sostituire le lampade a vapori di mercurio. La ricerca nel campo della tecnologia UV-LED, infatti, negli ultimi anni si è fortemente concentrata sullo sviluppo di lampade sempre più efficienti spingendo i produttori di materie prime ad adeguarsi alle novità per proporre prodotti idonei a soddisfare le nuove esigenze di reticolazione mantenendo inalterato il livello di efficienza applicativa.

Tra le lampade LED più utilizzate troviamo quelle ad emissione a 395 nm. Quelle di più recente sviluppo hanno invece emissione a 365 nm: un nuovo traguardo nel campo della tecnologia perché con queste ultime (unitamente alla giusta scelta del fotoiniziatore) è possibile ottenere reticolazioni di sistemi trasparenti a basso ingiallimento.

IGM Resins si impegna giorno dopo giorno nella ricerca di soluzioni ottimali e materie prime adatte all'utilizzo nel campo dell'UV "tradizionale" (con lampade a Hg) e dell'UV-LED. Uno degli obiettivi della ricerca consiste nello studio di fotoiniziatori a basso ingiallimento che assorbano nella regione compresa tra 360 e 370 nm.

IGM Resins propone due soluzioni composte ognuna da un fotoiniziatore e da un coiniziatore già disponibili sul mercato per poter essere utilizzate con lampade UV-LED a 365 nm - oltre che con le tradizionali a vapori di mercurio. Le due soluzioni sono:

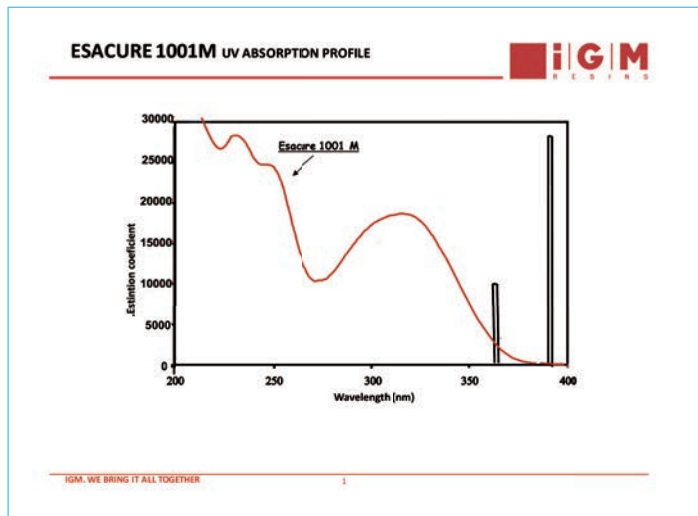


Fig. 1 Overlapping of the emission spectrum of the LED lamp with the absorbance spectrum of Esacure 1001 M
Sovrapposizione spettro di emissione lampada LED con spettro di assorbimento di Esacure 1001 M

Esacure 1001 M is a type II difunctional photoinitiator, belonging to the class of ketosulfones; its activity is strictly related to the amine, also called co-initiator.

The absorbance spectrum of Esacure 1001 M shows that it is suitable for the use with the most common mercury lamps and with LED lamps with an emission of 365 nm due to the absorbance tail (Fig. 1) which is found between 360 and 370 nm; although it seems very low, this absorbance is enough to guarantee the reactivity and the performance required by the market.

It is an excellent photoinitiator which shows many positive characteristics, like a low odour post curing, very low VOC emissions, very high reactivity and a low migration rate: this latter property makes it suitable for the use in the food packaging. Actually, it is found in the list of the substances which are authorized by EUPIA for the use in the food packaging field, in the EFSA guidelines with a specific migration limit

- Esacure 1001 M + Photomer 4250
- Esacure 1001 M + Esacure A 198.

Esacure 1001 M è un fotoiniziatore difunzionale di tipo II appartenente alla classe dei chetosolfoni; il suo funzionamento è strettamente legato alla presenza di un'ammina detta anche coiniziatore. Lo spettro di assorbimento di Esacure 1001 M è adatto all'utilizzo con le più comuni lampade a mercurio e con lampade LED con emissione a 365 nm grazie alla "coda" di assorbimento (Fig. 1) che presenta tra i 360 ed i 370 nm: questo assorbimento, pur sembrando esiguo, è sufficiente a garantire le reattività e le performance richieste dal mercato. E' un ottimo fotoiniziatore che presenta, tra le sue caratteristiche principali, basso odore post curing, bassissime emissioni di VOC (composti organici volatili), elevata reattività e bassi valori di migrazione: quest'ultima proprietà lo rende adatto all'utilizzo nell'imballaggio alimentare. E' infatti presente nella lista delle sostanze ammesse dall'EUPIA per l'utilizzo nel settore del food packaging, nelle linee guida dell'EFSA con limite di migrazione specifica inferiore ai 50 ppb e compare nella lista A svizzera della Swiss Ordinance, anche qui con limite di migrazione specifica minore di 50 ppb. Tutto ciò conferisce ad Esacure 1001 M un grande valore rendendolo top di gamma nella preparazione di formulazioni pigmentate per l'imballaggio alimentare e, con l'avvento del LED a 365 nm, anche nella preparazione di formulazioni trasparenti nel settore delle vernici da sovrastampa a basso ingiallimento ed ottima polimerizzazione superficiale. La soluzione che l'azienda propone per quanto riguarda le vernici trasparenti è costituita da Esacure 1001 M in combinazione con Photomer 4250: un'ammina sinergica acrilata. Utilizzando questa combinazione di prodotti e reticolando con lampade LED 365 nm si ottengono ottimi risultati in

Photoinitiators Fotoiniziatori	TACK FREE m/min		Yellow index Indice di giallo		White index Indice di bianco	
	LED 365 nm	Hg LAMP	LED 365 nm	Hg LAMP	LED 365 nm	Hg LAMP
Omnirad BP + Photomer 4250	-	50	-	6.28		50.11
Esacure 1001 M + Photomer 4250	60		4.2		69.3	

Tab. 1 Comparison Omnirad BP + Photomer 4250 vs Esacure 1001 M + Photomer 4250 where:
Tack free m/min : curing speed
Yellow Index: yellow index after curing
White Index: indice di bianco dopo reticolazione/**Indice di bianco**: white index after curing
Confronto Omnirad BP + Photomer 4250 contro Esacure 1001 M + Photomer 4250 dove:
Tack free m/min: velocità di reticolazione
Indice di giallo: indice di giallo dopo reticolazione
Indice di bianco: white index after curing

lower than 50 ppb and it also appears in the Swiss list A from the Swiss Ordinance, also in this case with a specific migration limit lower than 50 ppb. All this gives Esacure 1001 M a high value, making it one of the best product for the preparation of pigmented formulations for food packaging and with the birth of a 365 nm LED, also for the preparation of clear formulations in the in the OPV application field, featuring a low yellowing and an excellent surface polymerization. The solution provided by the company as for clear varnishes, is based on Esacure 1001 M combined with Photomer 4250: a synergistic acrylate amine. Using this combination of products and curing with LED 365 nm lamps, excellent results are obtained in terms of speed rate and low yellowing rate. Esacure 1001 M and Photomer 4250 performance has been tested with a 365 nm LED lamp and compared with Omnirad BP + Photomer 4250, a package usually used for overprinting varnishes, curing with a medium pressure mercury lamp. The results are reported in table 1.

From the test it can be concluded that the combination of the two products shows a lower yellowing and a higher reactivity than Omnirad BP + Photomer 4250.

These tests are the evidence of a big step forward in the research: the OPV world goes toward the curing process with 365 nm LED lamps, with all the advantages in terms of costs and environmental impact, which are well known by the technology. Furthermore both products meet all the requirements which are part of the "Proposition 65 list of chemicals (CA)", which forbids the use of the benzophenone for overprinting inks and clear varnishes, which are used in the food packaging sector.

Esacure 1001 M and Photomer 4250 are an excellent combination also in the industrial painting field, where, as they are used for finishing and topcoats, they guarantee high reactivities, low yellowing, a high gloss rate and a high surface resistance. On the contrary, as far as inks are concerned, IGM Resins has launched Esacure 1001 M combined with Esacure A 198, a difunctional amine which is highly reactive with a high molecular weight. This latter is suitable for the use in food packaging like Esacure 1001 M: it is actually found in the list of the substances which are authorized by EUPIA for the use in food packaging, as well as in the EFSA guidelines with a specific migration lower than 50 ppb; it also appears in the Swiss list A from the Swiss Ordinance, also in this case with a specific migration limit which is lower than 50 ppb. The package based on Esacure 1001 M and A 198 seems to be very versatile as it can be used with the same efficiency for both crosslinking processes with mercury vapour lamps and the more modern 365 nm LED lamps, keeping the same application efficiency. In order to prove all this formulation has been crosslinked with

termini di velocità e bassi valori di ingiallimento.

La performance di Esacure 1001 M e Photomer 4250 viene testata con una lampada a LED a 365 nm e viene messa a confronto con quella di Omnirad BP + Photomer 4250, pacchetto comunemente impiegato nelle vernici da sovrastampa, reticolando con lampada a vapori di mercurio a media pressione. I risultati sono riportati nella tabella 1.

Dal test effettuato è evidente che la combinazione dei due prodotti mostra ingiallimento minore e maggiore reattività rispetto a Omnirad BP + Photomer 4250.

Questi test sono indice di un grande passo avanti nella ricerca: il mondo dell'OPV si apre alla reticolazione con lampade LED a 365 nm, con tutti i vantaggi in termini di costi e impatto ambientale ben noti alla tecnologia. Entrambi i prodotti rispondono inoltre, a tutti i requisiti imposti dalla "Proposition 65 list of chemicals (CA)" che impedisce l'utilizzo di benzofenone in vernici da sovrastampa e vernici trasparenti impiegate nel settore dell'imballaggio alimentare. Esacure 1001 M e Photomer 4250 sono un'accoppiata vincente anche nel settore della verniciatura industriale dove, impiegati per finiture e topcoat, garantiscono elevate reattività, bassi ingiallimenti, alti indici di gloss ed elevata resistenza superficiale.

Parlando invece di inchiostri, la società propone Esacure 1001 M in combinazione con Esacure A 198, un'ammina difunzionale altamente reattiva ad elevato peso molecolare. Quest'ultima ha il vantaggio di essere, come Esacure 1001 M, adatta all'utilizzo nell'imballaggio alimentare: è infatti presente nella lista delle sostanze ammesse dall'EUPIA per l'utilizzo nel food packaging, presente nelle linee guida dell'EFSA con limite di migrazione specifica inferiore a 50 ppb e compare nella lista A svizzera della Swiss Ordinance, anche qui con limite di migrazione specifica minore di 50 ppb.

Il pacchetto costituito da Esacure 1001 M e Esacure A 198 risulta essere molto versatile in quanto utilizzabile con la stessa efficienza sia per reticolazioni con lampade a vapori di mercurio sia con le più moderne lampade LED a 365 nm mantenendo la stessa efficienza applicativa. Per dimostrare ciò, una stessa formulazione preparata con entrambi i prodotti è stata reticolata sia con una lampada a Hg sia con LED a 365 nm. I risultati del test applicativo sono riportati in tabella 2.

Questo lavoro mostra la versatilità di Esacure 1001 M: abbinato a Photomer 4250 e reticolando con lampada LED a 365 nm permette di ottenere coatings trasparenti a basso ingiallimento. Utilizzando invece il pacchetto Esacure 1001 M + Esacure A198 è possibile reticolare sistemi pigmentati adatti all'utilizzo nel settore dell'imballaggio alimentare sia a 365 nm che con lampade a vapori di mercurio. Esacure 1001 M + Esacure A198 garantiscono elevate performance, bassi indici di ingiallimento e packaging sicuro.

both a Hg and 365nm LED lamps. The application test results are reported in table 2.

This study shows the versatility of Esacure 1001M: when it is matched with Photomer 4250 and it is crosslinked with a 365 nm LED lamp, it allows to obtain clear coatings featuring a low yellowing rate. On the contrary, using the Esacure 1001 M + Esacure A198 package, it is possible to crosslink pigmented systems which are suitable for the use in the food packaging sector with both 365 nm lamps and mercury vapour lamps. Esacure 1001 M + Esacure A198 guarantee high performances, low yellowing rates and a safe packaging process.

Photoinitiators <i>Fotoiniziatori</i>	TACK FREE m/min	
	LED 18 W	Hg LAMP 160 W/cm
Esacure 1001 M + Esacure A 198	-	50
Esacure 1001 M + Esacure A 198	60	

Tab. 2 Comparison of Esacure 1001 M + Esacure A 198, crosslinking with Hg lamp versus a 365 nm LED lamp
Confronto Esacure 1001 M + Esacure A 198, reticolazione con lampada a Hg contro lampada LED 365 nm

about the author

Barbara Fenzi, received her degree in Industrial Chemistry at the Università degli Studi di Milano. From September 2005 to 1st July 2015 she worked for Lamberti SpA at first at the Business Unit Photocuring first in the R&D lab (2005-2008), then in the RSA lab (2008-2010). Since February 2010 she has the position of Photocuring Technical Development Manager. July 2015: the Lamberti SpA's Business Unit Photocuring as acquired by IGM Resins and she has the position of Technical Marketing for IGM Resins Italy.

Barbara Fenzi, Laurea in Chimica Industriale presso Università degli Studi di Milano. Da settembre 2005 al 1 luglio 2015 ha lavorato presso Lamberti SpA all'interno della Business Unit Photocuring prima nel lab R&D (2005-2008) poi nel lab RSA (2008-2010). Da Febbraio 2010 ha ricoperto l'incarico di Photocuring Technical Development Manager. Luglio 2015: la Business Unit Photocuring di Lamberti SpA viene acquisita da IGM Resins. Da allora ricopre il ruolo di Technical Marketing per IGM Resins Italia.