



Polymeric radical photoinitiators: properties and sustainability

Fotoiniziatori radicalici polimerici: proprietà e sostenibilità

Radical photoinitiators are molecules characterized by their ability to absorb energy at a specific wavelength. Their purpose is to generate free radicals, which initiate the polymerization reaction, leading to the hardening of the formulation. The photoinitiators most commonly used in industry absorb at wavelengths in the ultraviolet spectrum, and those who use these systems often employ specific lamps as an energy source. Depending on their reaction mechanism, photoinitiators are divided into two families: type 1 photoinitiators and type 2 photoinitiators.

The main difference is that type 1 photoinitiators do not require any synergist (co-initiator) compared to type 2 photoinitiators.

I fotoiniziatori radicalici sono molecole caratterizzate dalla capacità di assorbire energia ad una determinata lunghezza d'onda. Il loro scopo è quello di generare radicali liberi, che, iniziando la reazione di polimerizzazione, portano all'indurimento del formulato. I fotoiniziatori più utilizzati nell'industria assorbono alle lunghezze d'onda dello spettro ultravioletto e chi usa questi sistemi spesso utilizza delle lampade specifiche come fonte di energia. In funzione del loro meccanismo di reazione, i fotoiniziatori si dividono in due famiglie: fotoiniziatori di tipo 1 e fotoiniziatori di tipo 2.

La differenza principale è che i fotoiniziatori di tipo 1 non necessitano di alcun sinergizzante (co-iniziatore) rispetto ai fotoiniziatori di tipo 2. Tra i fotoiniziatori di tipo 1 troviamo gli α -amminochetoni, gli α -idrossichetoni e gli ossidi di fosfina come il TPO, TPO-L e il BAPO. Per quanto riguarda i fotoiniziatori di tipo 2, troviamo il benzofenone e i suoi derivati come l'MBZ, il PBZ, l'OMBB e i tioxantoni (DETX e ITX) dove i sinergizzanti più utilizzati sono ammine come l'EHA e EDB che agiscono come donatrici di idrogeno, permettendo al formulato di polimerizzare. Negli ultimi anni molte di queste molecole hanno subito peggioramenti di classificazione,

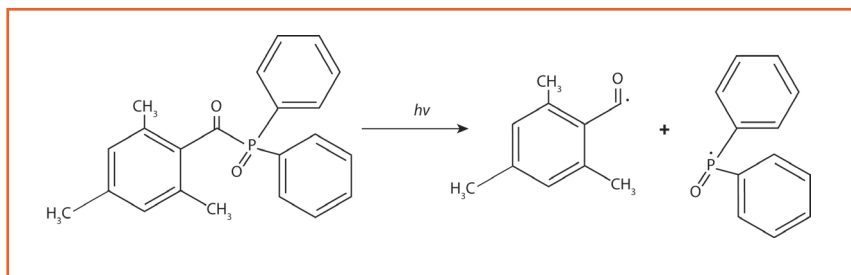


Fig. 1 - Type 1 Norrish reaction / Reazione di Norrish di tipo 1

Type 1 photoinitiators include α -aminoketones, α -hydroxyketones, and phosphine oxides such as TPO, TPO-L, and BAPO. Type 2 photoinitiators include benzophenone and its derivatives such as MBZ, PBZ, OMBB, and thioxanthenes (DETX and ITX), where the most commonly used synergists are amines such as EHA and EDB, which act as hydrogen donors, allowing the formulation to polymerize. In recent years, many of these molecules have been reclassified as more hazardous, not only because of their intrinsic danger, but also because of the by-products they generate. In Norrish reactions, 100% yield is never achieved, and the main sources of concern are unreacted photoinitiators and by-products of parasitic reactions which, having the ability to migrate, can come into contact with the human body. In recent years, a series of safer products have been developed

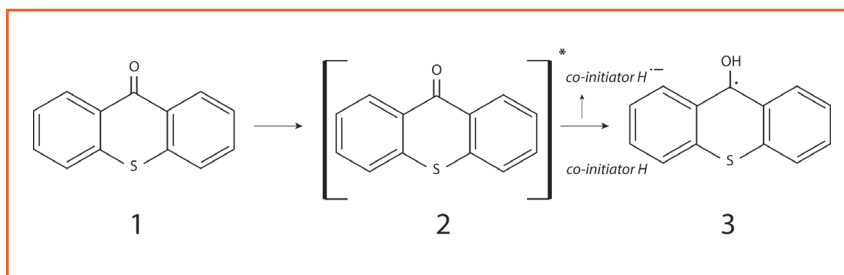


Fig. 2 - Type 2 Norrish reaction / Reazione di Norrish di tipo 2

non solo per la loro pericolosità intrinseca, ma anche per i sottoprodotti da esse generati.

Nelle reazioni di Norrish non si raggiunge mai una resa del 100% e le principali fonti di preoccupazione sono i fotoiniziatori non reagiti ed i sottoprodotti di reazioni parassite che, avendo la capacità di migrare, possono entrare in contatto con il corpo



and designed to reduce the migratory capacity of by-products, including polymeric benzophenones, such as Jrcure 1515, and polymeric thioxanthenes, such as Jrcure 1508 and the polymeric α -aminoketone Jrcure 1521. Polymeric amines, such as Jrcure A151, and acrylate amines, such as Jrcure P-102, have also been developed. Migration can be reduced in two ways: the first consists in functionalizing the photoinitiators or the amines, making them reactive towards radicals and becoming part of the polymer network, thus reducing their ability to migrate. Another widely used method consists in increasing the molecular weight by making the photoinitiator or amine a polymer. The volume of these molecules is significantly higher than that of conventional ones, causing the by-products to remain within the network. Among the most developed products in terms of desired properties are polymeric photoinitiators arranged in linear, grafted, or hyper-branched chains.

Amines and polymeric photoinitiators are ideal for applications where regulations are more stringent, such as food packaging, where exposure limits are measured in ppb (parts per billion). Being much larger molecules, they have a slightly slower reaction speed than conventional systems but can be modified to work even in low-energy systems, ensuring greater safety and sustainability. Jiurichem is the trademark of Tianjin JiuRi Chemical Co., Ltd., a Chinese company based in Tianjin, specializing in the production and sale of photoinitiators, resins, monomers, and other materials for photopolymerization and UV curing applications. Jiurichem products are distributed in Italy by Euroslyn.

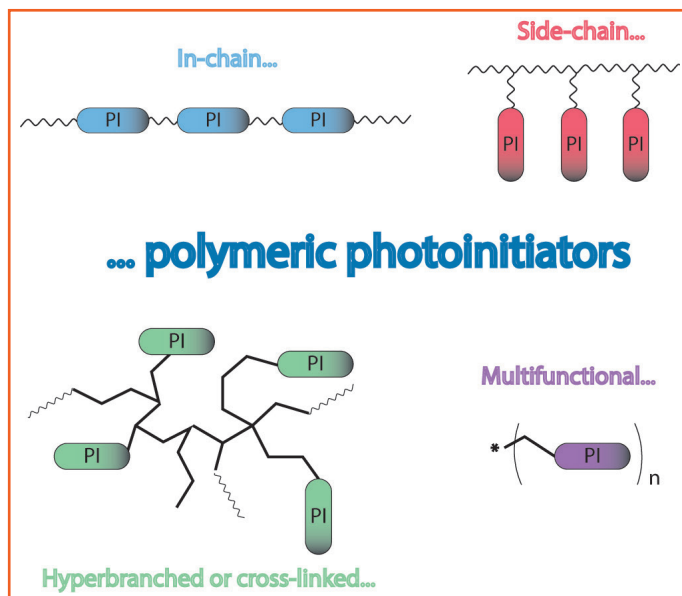


Fig. 3 - Types of polymer photoinitiators
Tipi di fotoiniziatori polimerici

umano. Negli ultimi anni sono stati sviluppati una serie di prodotti più sicuri e pensati per ridurre le capacità migratorie dei sottoprodotti, tra questi troviamo benzofenoni polimerici, come il Jrcure 1515 e tioxantoni polimerici, come il Jrcure 1508 e l' α -amminochetone polimerico Jrcure 1521. Sono state inoltre sviluppate ammine polimeriche, come il Jrcure A151 o ammine acrilate come il Jrcure P-102.

La riduzione della migrazione si può ottenere in due modi: il primo consiste nella funzionalizzazione dei fotoiniziatori o delle ammine, rendendoli reattivi nei confronti dei radicali e diventando parte del reticolo polimerico riducono la capacità di migrare. Un altro metodo ampiamente usato consiste nell'aumentare il peso molecolare rendendo il fotoiniziatore o l'ammina un polimero. Il volume di queste molecole è significativamente più alto rispetto a quelli classici, portando i sottoprodotti a rimanere all'interno del reticolo. Tra i prodotti più sviluppati in funzione delle proprietà desiderate, possiamo trovare fotoiniziatori polimerici disposti in catene lineari, graffati o iper-ramificati. Le ammine e i fotoiniziatori polimerici sono ottimi per applicazioni dove le normative sono più stringenti, come il food packaging, dove i limiti di esposizione si misurano p.p.b. (parti per miliardo). Essendo molecole molto più

grosse, hanno una velocità di reazione un po' più lenta rispetto ai sistemi classici ma possono essere modificate per lavorare anche in sistemi a bassa energia, garantendo una maggior sicurezza e sostenibilità.

Jiurichem è il marchio commerciale di Tianjin JiuRi Chemical Co., Ltd., un'azienda cinese con sede a Tianjin, specializzata nella produzione e vendita di fotoiniziatori, resine, monomeri e altri materiali per applicazioni fotopolimeriche e UV curing. I prodotti Jiurichem sono distribuiti in Italia da Euroslyn.

Characteristic Caratteristica	Classic Classico	Polymeric Polimerico
Molecular weight Peso molecolare	Low (100–400 g/mol) Basso (100–400 g/mol)	High (>1000 g/mol) Alto (>1000 g/mol)
Migration Tendenza alla migrazione	High Alta	Low - None Bassa/nulla
Toxicological risk Rischio tossicologico	Medium – High (well known in some cases) Medio-alto (tossicità ben nota in alcuni casi)	Low Basso
Food Contact compliance Conformità al Food Contact	Limited Limitata	High Alta
Efficiency Efficienza	High Alta	Medium Media
By-products Sottoprodotti	Frequent Frequenti	Almost absent Quasi assenti

Tab. 1 - Classic and polymeric/acrylate photoinitiators compared
Fotoiniziatori classici e polimerici/acrilati comparati