



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 861**

51 Int. Cl.:  
**C09D 11/10** (2006.01)  
**C09D 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07119170 .4**  
96 Fecha de presentación : **24.10.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2053101**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.04.2009**

54 Título: **Líquidos y tintas curables para aplicaciones a juguetes y embalajes de alimentos.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.06.2011**

73 Titular/es: **Agfa Graphics N.V.**  
**Septestraat 27**  
**2640 Mortsel, BE**

72 Inventor/es: **Loccufier, Johan y**  
**Claes, Roland**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 361 861 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Líquidos y tintas curables para aplicaciones a juguetes y embalajes de alimentos

5 **Campo Técnico**

La presente invención se refiere a tintas curables, más concretamente tintas para inyección de tinta curables y su uso en métodos de impresión por medio de inyección de tinta para aplicaciones a juguetes y embalajes de alimentos.

10

**Técnica Anterior**

En la impresión por medio de inyección de tinta, gotas diminutas de líquido de tinta se proyectan directamente sobre una superficie receptora de la tinta sin contacto físico entre el dispositivo impresor y el receptor de la tinta. El dispositivo impresor almacena los datos de impresión electrónicamente y controla un mecanismo para eyectar las gotas con aspecto de imagen. La impresión se completa moviendo un cabezal impresor a lo largo del receptor de la tinta o viceversa o ambos.

15

Cuando se eyecta la tinta por medio de inyección de tinta sobre un receptor de la tinta, la tinta por lo general incluye un vehículo líquido y uno o más sólidos, tales como tintes, pigmentos y polímeros. Las composiciones de tinta se pueden dividir a grosso modo en:

20

- con una base acuosa, implicando el mecanismo de secado absorción, penetración y evaporación;
- con una base de disolvente, implicando el secado principalmente evaporación;
- 25 • con una base oleosa, implicando el secado absorción y penetración;
- fusión en caliente o cambio de fase, donde la tinta es líquida a la temperatura de eyección pero sólida a la temperatura ambiente y donde el secado es remplazado por solidificación; y
- curable por medio de UV, donde el secado es remplazado por polimerización.

25

Debe quedar claro que los tres primeros tipos de composiciones de tinta son más adecuados para un receptor de tinta absorbente, mientras que las tintas de fusión en caliente y las tintas curables mediante UV también se pueden imprimir sobre receptores de tintas no absorbentes. Debido a los requerimientos térmicos poseídos por las tintas de fusión en caliente sobre los sustratos, especialmente las tintas curadas mediante radiación se han ganado el interés de la industria en las aplicaciones de impresión por medio de inyección de tinta.

30

Los residuos migrables en las capas de tinta curadas por medio de inyección de tinta en juguetes o embalajes de comestibles pueden representar un riesgo para la salud y por consiguiente se deben mantener en un mínimo absoluto. En general, las tintas curables por medio de UV contienen colorantes, monómeros, fotoiniciadores y sinergistas de la polimerización. Las medidas conocidas para reducir las sustancias extraíbles del sistema fotoiniciador de las capas de tinta curadas incluyen el uso de fotoiniciadores poliméricos o copolimerizables y sinergistas en lugar de los compuestos de bajo peso molecular usuales.

40

Por ejemplo, el documento US 2006014848 (AGFA) describe tintas para inyección de tinta curables por medio de radiación que comprenden un co-iniciador polimérico que comprende un núcleo polimérico dendrítico con al menos un grupo funcional co-iniciador como grupo terminal. Las aminas alifáticas y las aminas aromáticas están incluidas como grupos funcionales co-iniciadores adecuados. La arquitectura polimérica dendrítica permite obtener sustancias extraíbles y al mismo tiempo minimizar el aumento de viscosidad de la tinta.

45

Los colorantes utilizados en las tintas para inyección de tinta curables pueden ser tintes, pero son por lo general pigmentos coloreados que junto con un dispersante polimérico anclado a la superficie del pigmento son por lo común muy difíciles de extraer. El problema restante para las sustancias extraíbles incluye los monómeros. El uso de oligómeros polimerizables o polímeros entrecruzables en lugar de monómeros de bajo peso molecular solo es posible hasta una cierta cantidad en la tinta debido a limitaciones de la impresión por medio de inyección de tinta que requieren que las tintas posean una baja viscosidad a la temperatura de eyección.

50

En general, las tintas para la inyección de tinta curables se curan por medio de radiación. El curado térmico y el curado con haz de electrones de las tintas para inyección de tinta son alternativas para el más preferido curado por medio de radiación, más concretamente curado mediante radiación UV. El mecanismo de polimerización es por lo común la polimerización mediante radicales libres o la polimerización catiónica. Se cree por lo general que las tintas para inyección de tinta catiónicas serían más adecuadas para aplicaciones en embalajes para alimentos. Las tintas catiónicas para inyección de tinta tienden a polimerizarse más lentamente que las tintas para inyección de tinta polimerizables mediante radicales libres pero en un mayor grado. Esto significa que las tintas para inyección de tinta

60

de radicales libres se polimerizan mucho más rápido pero la capa de la imagen curada contiene más sustancias extraíbles, es decir monómeros que no han reaccionado.

5 El documento US 6803112 (SUN CHEMICAL) describe un método para la producción de un embalaje de película con bajo contenido de sustancias extraíbles a partir de una composición acuosa curable mediante radiación actínica que contiene un compuesto soluble en agua que tiene al menos un grupo polimerizable mediante radiación,  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, un grupo polimerizable por medio de radiación y agua como componentes esenciales llevado a cabo mediante la aplicación de una composición acuosa a una superficie que después es irradiada en una sola etapa con radiación actínica en presencia del agua, formando de ese modo una película curada donde menos  
10 de 50 ppb (partes por mil millones) del compuesto soluble en agua o sus componentes residuales son extraíbles por medio de un simulante alimenticio.

15 La volatilidad de algunos de estos monómeros en las tintas para inyección de tinta curables también contribuye a olores desagradables de la materia impresa. Para las aplicaciones de no impresión, estos olores desagradables han sido camuflados por medio de la adición de desodorantes. Por ejemplo, el documento US 2005287476 (KONICA MINOLTA) describe composiciones fotocurables que comprenden un compuesto fotopolimerizable, un fotoiniciador y un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un desodorante, un perfume y un antioxidante. Asimismo el documento EP 1721943 A (FUJI) describe el uso de fragancias en una tinta curable.

20 El documento US 2003/199655 A1 (NIPPON SHOKUBAI) describe una composición diluyente de reactivo para una composición de tinta para inyección de tinta curable que contiene un éster met(acrílico) que contiene un grupo vinil éter.

25 El documento WO2006/08599 A (HEXION) describe tintas para inyección de tinta curables por medio de radiación, no acuosas que muestran estabilidad a una alta velocidad de cizalla y contienen acrilato de 2-(viniletoxi)etilo.

30 Por lo tanto, sería deseable tener tintas para inyección de tinta curables que combinen lo mejor de ambas categorías, es decir la alta velocidad de curado de las tintas para inyección de tinta de radicales libres y el curado completo de las tintas para inyección de tinta curables catiónicas. Además, continúa existiendo la necesidad de tintas para inyección de tinta curables por medio de radiación que no ocasionen mal olor sin la adición de desodorantes o perfumes.

## Descripción de la invención

### 35 Objetos de la invención

Un objeto de la invención es proporcionar tintas para inyección de tinta que muestren un curado completo mejorado y una alta velocidad de curado, haciéndolas más adecuadas para las aplicaciones en embalajes para alimentos.

40 Otro objeto de la invención es proporcionar tintas para inyección de tinta que muestren una buena estabilidad.

Otro objeto de la invención es proporcionar una materia impresa que no muestre o casi no muestre olores desagradables sin la utilización de desodorantes para enmascarar el olor desagradable.

45 Este y otros objetos de la invención resultarán evidentes a partir de la descripción de más adelante.

### Compendio de la invención

50 Se encontró que las tintas para inyección de tinta mostraban un curado completo mejorado y una alta velocidad de curado, así como una adherencia mejorada y una reducción de los olores desagradables por medio del uso de una composición específica que comprende una cantidad suficiente de monómeros específicos. Se encontraron cantidades de sustancias extraíbles muy bajas después del curado completo, que abrieron la perspectiva para las aplicaciones de inyección de tinta curables por medio de radiación para alimentos y juguetes.

55 Los objetos de la invención se han llevado a cabo con un líquido curable por medio de radicales libres según se define por medio de la reivindicación 1.

Los objetos de la invención también se han llevado a cabo con un método de impresión por medio de inyección de tinta según se define mediante la reivindicación 13.

60 Las ventajas y realizaciones adicionales de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción.

**Definiciones**

El término "tinte", según se utiliza en la descripción de la presente invención, significa un colorante que tiene una solubilidad de 10 mg/L o más en el medio en el que se aplica y en las condiciones ambiente que le atañen.

5 El término "pigmento" se define en DIN 55943, como un colorante que es prácticamente insoluble en el medio de aplicación en las condiciones ambiente que le atañen, por tanto que tiene allí una solubilidad de menos de 10 mg/L.

El término "I.C." se utiliza en la descripción de la presente solicitud como una abreviatura de Índice de Color.

10 El término "alquilo" significa todas las variantes posibles para cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo es decir para tres átomos de carbono: n-propilo y isopropilo; para cuatro átomos de carbono: n-butilo, isobutilo y butilo terciario; para cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetil-propilo, 2,2-dimetilpropilo y 2-metil-butilo etc.

Los términos "% en peso", "% en p." y "porcentaje en peso" tienen todos el mismo significado.

15 El término "radiación actínica" según se utiliza en la descripción de la presente invención, significa radiación electromagnética capaz de iniciar reacciones fotoquímicas.

20 El término "radiación ultravioleta" según se utiliza en la descripción de la presente invención, significa radiación electromagnética en el intervalo de longitud de onda de alrededor de 100 a alrededor de 400 nanómetros.

**Líquidos y tintas curables**

25 El líquido o la tinta curables por medio de radicales libres de acuerdo con la presente invención comprenden uno o más iniciadores seleccionados del grupo que consiste en iniciadores di- o multifuncionales no poliméricos, iniciadores oligoméricos, iniciadores poliméricos y iniciadores polimerizables; donde la composición polimerizable de dicho líquido consiste esencialmente en: a) de 25 - 100 % en p. de uno o más compuestos polimerizables A que tienen al menos un grupo acrilato G1 y al menos un segundo grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado G2 seleccionado del grupo que consiste en un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo éster alílico; b) de 0 - 55 % en p. de uno o más compuestos polimerizables B seleccionado del grupo que consiste en acrilatos monofuncionales y acrilatos difuncionales; y c) de 0 - 55 % en p. de uno o más compuestos polimerizables C seleccionados del grupo que consiste en acrilatos trifuncionales, acrilatos tetrafuncionales, acrilatos pentafuncionales y acrilatos hexafuncionales, con la condición de que si el porcentaje en peso de los compuestos B > 24 % en p., en ese caso el porcentaje en peso de los compuestos C > 1 % en p.; y donde todos los porcentajes en peso de A, B y C están basados en el peso total de la composición polimerizable; y con la condición de que al menos un compuesto polimerizable B o C está presente en la composición polimerizable si el líquido curable por medio de radicales libres no contiene iniciador.

40 El líquido curable de acuerdo con la presente invención es preferiblemente un líquido para inyección de tinta curable, más preferiblemente un líquido para inyección de tinta curable por medio de radiación, y muy preferiblemente un líquido para inyección de tinta curable por medio de radiación UV.

El líquido curable comprende al menos un fotoiniciador.

45 El líquido curable es preferiblemente parte de un estuche de una tinta para inyección de tinta donde al menos una, más preferiblemente todas las tintas tienen una composición curable de acuerdo con la presente invención.

El líquido curable puede contener uno o más pigmentos coloreados como colorante, y en ese momento un experto en la técnica hace referencia al mismo como tinta curable en lugar de líquido curable.

50 Un estuche de tinta para inyección de tinta curable preferiblemente comprende al menos una tinta para la inyección de tinta curable de color amarillo (Y), al menos una tinta para la inyección de tinta curable de color cian (C) y al menos una tinta para la inyección de tinta curable de color magenta (M) y preferiblemente también al menos una tinta para la inyección de tinta de color negro (K). El estuche de tinta para la inyección de tinta CMYK curable se puede ampliar también con tintas adicionales tales como rojas, verdes, azules, y/o naranjas para agrandar adicionalmente la gama de color de la imagen. El estuche de tinta CMYK también se puede ampliar por medio de la combinación de tintas de alta densidad y de baja densidad de tintas de ambos colores y/o tintas de color negro para mejorar la calidad de la imagen por medio de la reducción del grano.

60 En una realización preferida, el estuche de tinta para la inyección de tinta curable por medio de radiación es un estuche de tinta para la inyección de tinta con pigmento curable mediante radiación.

El líquido o la tinta curables pueden contener también al menos un inhibidor.

El líquido o la tinta curables pueden contener también al menos un tensioactivo.

El líquido o la tinta curables son muy preferiblemente un líquido o una tinta para la inyección de tinta no acuosos. El término "no acuoso" hace referencia a un portador líquido que no debe contener agua. Sin embargo a veces puede estar presente una pequeña cantidad, por lo general menos de 5 % en p. de agua basándose en el peso total de la tinta. Esta agua no se añadió intencionadamente pero entra en la formulación a través de otros componentes en forma de contaminación, tal como por ejemplo disolventes orgánicos polares. Cantidades de agua mayores de 5 % en p. tienden a hacer las tintas para inyección de tinta no acuosas inestables, preferiblemente el contenido de agua es de menos de 1 % en p. basándose en el peso total del medio de dispersión y muy preferiblemente no está presente nada de agua en absoluto.

El líquido o la tinta curables no contienen preferiblemente un componente evaporable tal como un disolvente orgánico. Pero a veces puede ser ventajoso incorporar una pequeña cantidad de un disolvente orgánico para mejorar la adherencia a la superficie de un sustrato después del curado por medio de UV. En este caso, el disolvente añadido puede ser cualquier cantidad en el intervalo que no ocasione problemas de resistencia al disolvente y COV, y preferiblemente de 0,1 a 10,0 % en p., y preferiblemente concretamente de 0,1 a 5,0 % en p., basándose cada uno en el peso total de la tinta curable.

La tinta curable pigmentada preferiblemente contiene un dispersante, más preferiblemente un dispersante polimérico, para dispersar el pigmento. La tinta curable pigmentada puede contener un sinergista de dispersión para mejorar la calidad de dispersión de la tinta. Preferiblemente, al menos la tinta magenta contiene un sinergista de dispersión. Se puede utilizar una mezcla de sinergistas de dispersión para mejorar de manera adicional la estabilidad de la dispersión.

La viscosidad de la tinta es preferiblemente menor de 100 mPa.s a 30°C y a una velocidad de cizalla de 100 s<sup>-1</sup>. La viscosidad de la tinta para la inyección de tinta es preferiblemente menor de 30 mPa.s, más preferiblemente inferior a 15 mPa.s, y muy preferiblemente entre 2 y 10 mPa.s a una velocidad de cizalla de 100 s<sup>-1</sup> y una temperatura de eyección entre 10 y 70°C.

Los compuestos polimerizables utilizados en la tinta curable, especialmente para aplicaciones en embalajes para alimentos, son preferiblemente compuestos purificados que no tienen o casi no tienen impurezas, más concretamente impurezas no tóxicas o carcinogénicas. Las impurezas son por lo común compuestos derivados obtenidos durante la síntesis del compuesto polimerizable. A veces, no obstante, algunos compuestos se pueden añadir deliberadamente a los compuestos polimerizables puros en cantidades inocuas, por ejemplo, inhibidores o estabilizadores de la polimerización.

### 35 **Compuestos polimerizables A**

El líquido curable por medio de radicales libres para la impresión por medio de inyección de tinta de materiales para embalajes de alimentos comprende uno o más compuestos polimerizables A que tienen al menos un grupo acrilato G1 y al menos un segundo grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado G2 seleccionado del grupo que consiste en un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo éster alílico.

En una realización preferida, los uno o más iniciadores son iniciadores polimerizables, p. ej. poseen uno o dos grupos acrilato. En el último caso el iniciador fotopolimerizable debe ser considerado como un compuesto polimerizable B del líquido curable por medio de radicales libres de acuerdo con la presente invención. Por consiguiente el porcentaje en peso de los uno o más compuestos polimerizables A debe ser menor de 100. Esto se verifica también para otros tipos de compuestos, por ejemplo, tensioactivos polimerizables, inhibidores polimerizables y co-iniciadores polimerizables. En estos casos el contenido de compuesto A del líquido o la tinta curables de acuerdo con la presente invención es preferiblemente menor de 99 % en p., más preferiblemente menor de 98 % en p. y muy preferiblemente menor de 95 % en p. todos basados en el peso total de la composición polimerizable.

El líquido o la tinta curables de acuerdo con la presente invención incluyen una composición polimerizable que consiste esencialmente de uno o más compuestos polimerizables A y opcionalmente uno o más compuestos polimerizables B y/o compuestos polimerizables C. La redacción "que consiste esencialmente" en la presente invención significa que se pueden utilizar otros compuestos polimerizables diferentes de los compuestos A, B y C con tal que no conduzcan a grandes cantidades de sustancias extraíbles de la capa curada. Por ejemplo, se puede añadir un compuesto polimerizable que tiene dos grupos viniléter pero no grupos acrilato a la composición polimerizable del líquido o la tinta curables sólo en pequeñas cantidades sin ocasionar grandes cantidades de sustancias extraíbles. Cantidades de 25 % en p. o más de un compuesto diviniléter basándose en el peso total de la composición polimerizable no dan como resultado líquidos o tintas curables adecuadas para la impresión por medio de inyección de tinta en aplicaciones para juguetes o embalajes para alimentos. La cantidad de compuestos polimerizables diferentes de los compuestos polimerizables A, B y C debe ser preferiblemente menor de 5 % en p. y más preferiblemente menor de 2 % en p. basándose en el peso total de la composición polimerizable. Muy

preferiblemente no están presentes otros compuestos polimerizables distintos de los compuestos polimerizables A, B y C en el líquido o la tinta curables, es decir el líquido o la tinta polimerizables consisten en uno o más compuestos polimerizables A y opcionalmente uno o más compuestos polimerizables B y/o compuestos polimerizables C. También se debe observar que está presente al menos un grupo acrilato en los compuestos polimerizables A, B y C.

5 El reemplazo del grupo acrilato por un grupo metacrilato no da como resultado líquidos o tintas curables adecuados para la impresión por medio de inyección de tinta en aplicaciones para juguetes o de embalajes para alimentos.

Los líquidos y tintas curables mediante radicales libres de acuerdo con la presente invención incluyen preferiblemente una composición polimerizable que comprende de 60 a 90 % en p. de uno o más compuestos polimerizables A y de 10 a 40 % en p. de uno o más compuestos polimerizables C, basándose ambos en el peso total de la composición polimerizable.

10

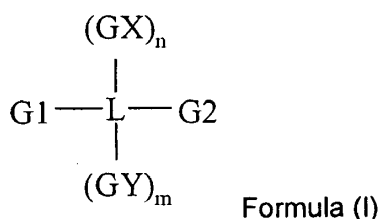
La velocidad y la integridad de una polimerización pueden estar influidas por el tipo y la concentración de monómeros monofuncionales y polifuncionales en la tinta. Los monómeros monofuncionales tienen solo un grupo funcional polimerizable para tomar parte en el proceso de polimerización y por lo común también muestran una viscosidad inferior, con lo que la polimerización puede continuar durante un período de tiempo más largo que con los monómeros polifuncionales, pero al final da como resultado una cierta cantidad de monómeros que no han reaccionado atrapados en la capa polimerizada. Generalmente, los monómeros polifuncionales tienen una mayor probabilidad de tomar parte en la polimerización puesto que tienen dos o más grupos funcionales polimerizables. Sin embargo, debido a que pueden reaccionar más rápidamente y frecuentemente, la vitrificación de la capa se produce mucho más rápido conduciendo a monómeros polifuncionales que no han reaccionado que quedan atrapados en la red polimerizada. Estos monómeros atrapados contribuyen de manera significativa a las sustancias extraíbles que limitan las posibilidades para la impresión por medio de inyección de tinta en aplicaciones para juguetes y embalajes para alimentos.

15

20

25

El compuesto polimerizable A está representado preferiblemente por medio de la Fórmula (I):



donde

G1 representa un grupo acrilato;

G2 representa un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo éster alílico;

GX y GY se seleccionan independientemente del grupo que consiste en G1 y G2;

n y m son números enteros seleccionados independientemente que tienen un valor de 0 o 1; y

L representa un grupo conector (n+m+2)-valente que comprende al menos un átomo de carbono. Por ejemplo es n=1 y m=0 el grupo conector (n+m+2)-valente representa un grupo conector trivalente que comprende al menos un átomo de carbono. En una realización preferida, los números enteros n y m tienen ambos un valor igual a 0.

30

35

En una realización preferida el grupo conector es una cadena alifática, que comprende preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono.

40

En otra realización preferida el grupo conector comprende una o más unidades de óxido de etileno y/o una o más unidades de óxido de propileno.

45

Se puede utilizar un solo compuesto polimerizable A en la tinta o una mezcla de diferentes compuestos polimerizables A con tal que la cantidad total de los diferentes compuestos polimerizables A expresados en forma del % en peso permanezca dentro del intervalo definido para los uno o más compuestos polimerizables A.

En una realización preferida, el compuesto polimerizable A tiene uno o más grupos viniléter como segundo grupo funcional polimerizable G2.

50

En otra realización preferida, el compuesto polimerizable A tiene uno o más aliléter grupos como segundo grupo funcional polimerizable G2.

En otra realización preferida, el compuesto polimerizable A tiene uno o más grupos éster alílico como segundo grupo funcional polimerizable G2.

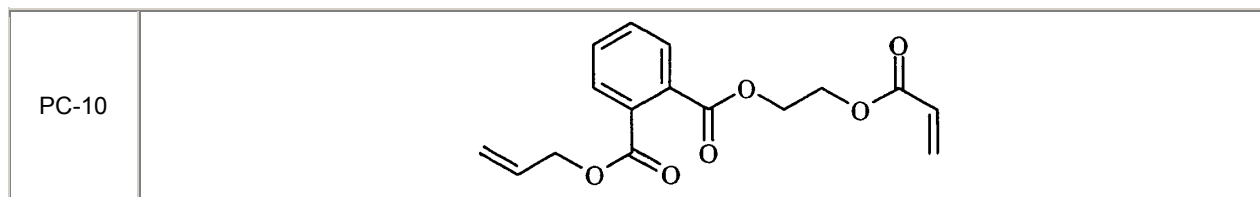
5

En una realización muy preferida, el compuesto polimerizable A es acrilato de 2-(viniletoxi)etilo.

Los compuestos polimerizables típicos adecuados para los líquidos y tintas curables de acuerdo con la presente invención se muestran en la Tabla 1, sin limitarse a ellos.

Tabla 1

PC-1	
PC-2	
PC-3	
PC-4	
PC-5	
PC-6	
PC-7	
PC-8	
PC-9	



El compuesto polimerizable A tiene preferiblemente un peso molecular menor de 800 Daltons, más preferiblemente menor de 500 Daltons, y muy preferiblemente menor de 400 Daltons.

5 El compuesto polimerizable A se puede utilizar ventajosamente para la reducción de las sustancias extraíbles de una capa de imagen.

El compuesto polimerizable A también se puede utilizar ventajosamente para la reducción de olores desagradables de la materia impresa.

10

#### **Otros compuestos polimerizables**

El compuesto polimerizable A se puede combinar en la tinta con otros monómeros u oligómeros que tienen al menos un grupo acrilato.

15

También se puede utilizar una combinación de otros monómeros y/u oligómeros. Los monómeros y/u oligómeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad, y se puede utilizar una mezcla que incluya combinaciones de monómeros y/u oligómeros mono-, di-, tri-funcionales y con funcionalidad superior. La viscosidad de la tinta curable se puede ajustar variando la proporción entre los monómeros y/u oligómeros.

20

Se puede emplear cualquier compuesto polimerizable conocido comúnmente en la técnica e incluye monómeros y oligómeros de acrilato monofuncionales y/o polifuncionales.

25

Los acrilatos monofuncionales adecuados incluyen acrilato de caprolactona, formal-acrilato de trimetilolpropano cíclico, acrilato de nonilfenol etoxilado, acrilato de isodecilo, acrilato de isooctilo, acrilato de octildecilo, acrilato de fenol alcoxilado, acrilato de tridecilo, acrilato de isoamilo, acrilato de estearilo, acrilato de laurilo, acrilato de octilo, acrilato de decilo, acrilato de isoamilestilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de 2-etilhexil-diglicol, acrilato de 2-hidroxi-butilo, acrilato de ácido 2-acriloiloxietilhexahidroftálico, acrilato de butoxietilo, acrilato de etoxidietilenglicol, acrilato de metoxidietilenglicol, acrilato de metoxipoli-etilenglicol, acrilato de metoxipropilenglicol, acrilato de fenoxietilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de isobornilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de ácido 2-acriloiloxietilsuccínico, ácido 2-acriloiloxietilftálico, ácido 2-acriloiloxietil-2-hidroxietil-ftálico, acrilato flexible modificado con lactona y acrilato de t-butilciclohexilo.

30

35

Los acrilatos difuncionales adecuados incluyen dimetanol diacrilato de ciclohexanona alcoxilado, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de dioxano glicol, diacrilato de dioxano glicol, dimetanol diacrilato de ciclohexanona, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de dimetiloltriclodecano, diacrilato de aducto de bisfenol A OE (óxido de etileno), diacrilato de aducto de bisfenol A PO (óxido de propileno), diacrilato de hidroxipivalato de neopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, diacrilato de dimetiloltriclodecano alcoxilado y diacrilato de politetrametilenglicol.

40

45

Los acrilatos trifuncionales solubles incluyen triacrilato de glicerina propoxilado, triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano modificado con OE, triacrilato de tri (propilenglicol), triacrilato de trimetilolpropano modificado con caprolactona y triacrilato de pentaeritritol,

50

Los acrilatos con funcionalidad superior adecuados incluyen tetraacrilato pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, hexaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, triacrilato de glicerina propoxilada, hexaacrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactona, tetraacrilato di-trimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, acrilatos y ésteres acrilato de glicol metoxilados.

Los oligómeros polimerizables que se pueden utilizar, incluyen epoxiacrilatos, acrilatos de uretano alifáticos, acrilatos de uretano aromáticos, acrilatos de poliéster, y oligómeros acrílicos de cadena lineal.



**Iniciadores**

La tinta curable de acuerdo con la presente invención contiene un fotoiniciador o sistema fotoiniciador tal como, por ejemplo, uno o más fotoiniciadores y uno o más co-iniciadores. El fotoiniciador o sistema fotoiniciador absorbe luz y es sensible a la producción de especies iniciadoras, es decir radicales libres que inducen la polimerización de monómeros, oligómeros y polímeros y con monómeros polifuncionales y oligómeros induciendo también de ese modo entrecruzamiento.

La irradiación con radiación actínica se puede realizar en dos etapas mediante el cambio de la longitud de onda o de la intensidad. En tales casos se prefiere el uso de 2 tipos de fotoiniciadores juntos.

Los fotoiniciadores de radicales libres pueden actuar como un iniciador Norrish de tipo I o Norrish de tipo II. Las aminas terciarias se mezclan hoy en día para las formulaciones polimerizables curables mediante radiación por medio de radicales por dos razones principales:

- i) Contrarrestan la inhibición por aire, siempre que la amina concreta contenga hidrógenos  $\alpha$  sustraibles, por medio de la formación de radicales, que puedan participar y desencadenar la polimerización mediante radicales de grupos acrílicos. Las aminas terciarias se pueden utilizar por lo tanto junto con fotoiniciadores Norrish de tipo I para reducir la inhibición por aire e incrementar de ese modo la velocidad de curado; y
- ii) Pueden actuar como co-iniciadores junto con cetonas, por ejemplo, de tipo benzofenona, donde los grupos ceto excitados sustraen un hidrógeno de la amina, con lo que se forman los radicales que promueven la polimerización mediante radicales de grupos acrílicos y similares. Esta es la denominada fotopolimerización Norrish de tipo II.

Por razones de seguridad, en particular para aplicaciones en embalajes para alimentos, el líquido curable de acuerdo con la presente invención contiene un denominado fotoiniciador de difusión dificultada. Un fotoiniciador de difusión dificultada es un fotoiniciador que muestra una movilidad mucho menor en una capa curada del líquido o la tinta curables que un fotoiniciador monofuncional, tal como la benzofenona. Se pueden utilizar varios métodos para disminuir la movilidad del fotoiniciador. Un modo es aumentar el peso molecular del fotoiniciador de manera que la velocidad de difusión se reduzca, p. ej. fotoiniciadores difuncionales o fotoiniciadores poliméricos. Otro modo es aumentar su reactividad de manera que se incorpore a la red de polimerización, p. ej. fotoiniciadores multifuncionales y fotoiniciadores polimerizables. El fotoiniciador de difusión dificultada se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en fotoiniciadores di- o multifuncionales no poliméricos, fotoiniciadores oligoméricos o poliméricos y fotoiniciadores polimerizables. Se considera que los fotoiniciadores di- o multifuncionales no poliméricos tienen un peso molecular entre 300 y 900 Daltons. Los fotoiniciadores monofuncionales con un peso molecular en ese intervalo no son fotoiniciadores de difusión dificultada. Ambos fotoiniciadores de tipo I y tipo II se pueden utilizar en la presente invención, solos o combinados. Muy preferiblemente el fotoiniciador de difusión dificultada es un iniciador polimerizable.

Una cantidad preferida de fotoiniciador de difusión dificultada es de 0 a 50 % en p., más preferiblemente de 0,1 - 20 % en p., y muy preferiblemente de 0,3 - 15 % en p. del peso total de la tinta curable.

Un fotoiniciador de difusión dificultada adecuado puede contener uno o más grupos funcionales fotoiniciadores derivados de un fotoiniciador Norrish de tipo I seleccionado del grupo que consiste en éteres de benzoina, bencilcetales,  $\alpha,\alpha$ -dialcoxiacetofenonas,  $\alpha$ -hidroxialquilfenonas,  $\alpha$ -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina,  $\alpha$ -halocetonas,  $\alpha$ -halosulfonas y fenilgloxilatos.

Un fotoiniciador de difusión dificultada adecuado puede contener uno o más grupos funcionales fotoiniciadores derivados de un iniciador Norrish de tipo II seleccionado del grupo que consiste en benzofenonas, tioxantonas, 1,2-dicetonas y antraquinonas.

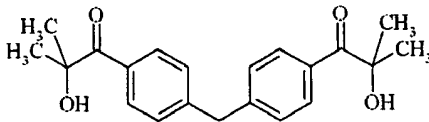
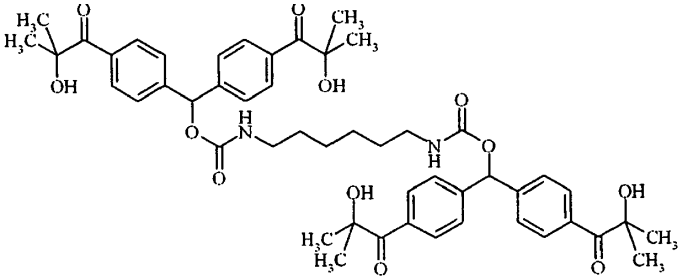
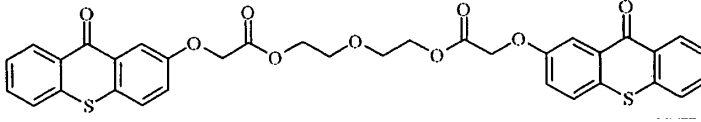
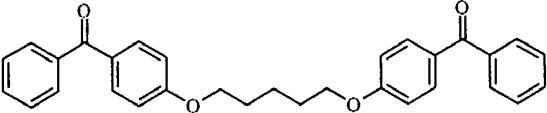
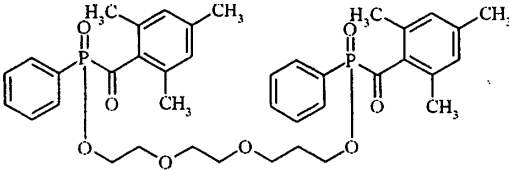
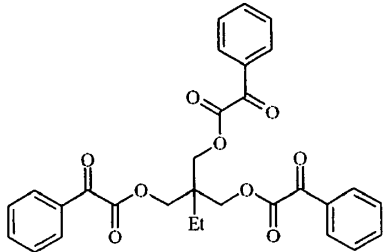
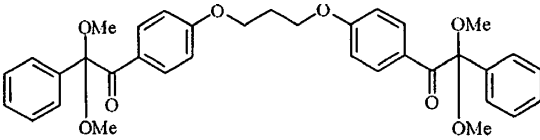
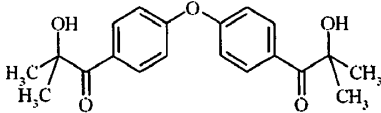
Otros fotoiniciadores adecuados para los grupos funcionales fotoiniciadores para la preparación de fotoiniciadores de difusión dificultada son descritos por CRIVELLO, J.V., et al.; Chemistry & technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints. Volumen III: Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerization, 2ª edición, John Wiley & Sons Ltd en asociación con SITA Technology Ltd, Londres, Reino Unido, 1998 editado por el Dr. G. Bradley; ISBN 0471 978922, páginas 287 - 294.

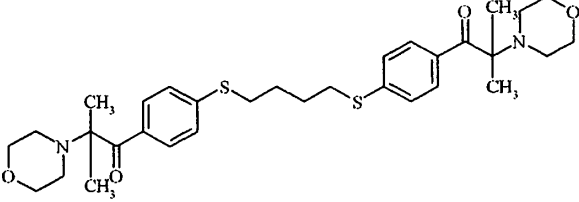
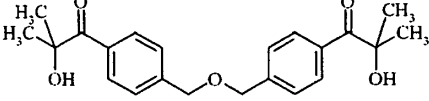
**Fotoiniciadores Difuncionales y Multifuncionales**

Los iniciadores di- y multifuncionales no poliméricos típicos han sido descritos en el documento WO 2005/040083 (LAMBERTI S.P.A), el documento WO 2004/099262 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS) y Burrows et al., Surface Coatings International, Part B : Coatings Transactions 87(B2), 127-135 (2004) y por Ye et al., Polymer 47(13), 4603-4612 (2006).

Los iniciadores multifuncionales no poliméricos se proporcionan más abajo en la [Tabla 2](#) sin estar limitados a estos.

**Tabla 2**

INI-A1	
INI-A2	
INI-A3	
INI-A4	
INI-A5	
INI-A6	
INI-A7	
INI-A8	

INI-A9	
INI-A10	

En comparación con sus análogos monofuncionales, se observó que los fotoiniciadores di- y multifuncionales no poliméricos dieron como resultado muchas menos sustancias extraíbles detectables. Otra ventaja, especialmente para las tintas para inyección de tinta, es que los fotoiniciadores di- y multifuncionales no poliméricos no influyen o tienen una influencia limitada sobre la viscosidad, al contrario que los fotoiniciadores poliméricos.

### Fotoiniciadores poliméricos

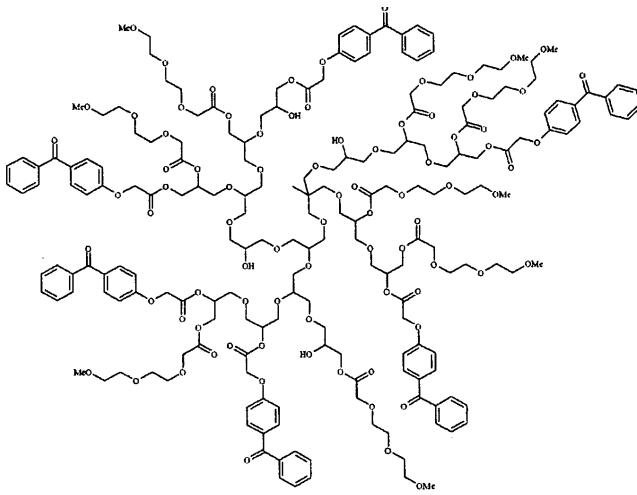
Los iniciadores poliméricos adecuados han sido revisados recientemente por Hrdlovic P. (Polymer News, 30(6), 179-182 (2005) y Polymer News, 30(8), 248-250 (2005)) y Corrales T. (Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry 159 (2003), 103-114). Otros fotoiniciadores poliméricos interesantes se pueden encontrar en CRIVELLO, J.V., et al.; Chemistry & technology de UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints. Volumen III: Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolimerization, 2ª edición, John Wiley & Sons Ltd en asociación con SITA Technology Ltd, Londres, Reino Unido, 1998 editado por el Dr. G. Bradley; ISBN 0471 978922, páginas 208-224.

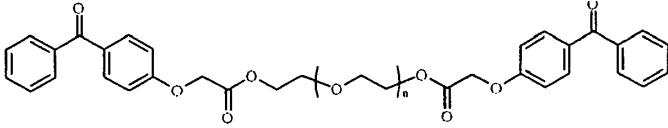
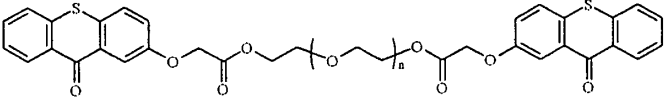
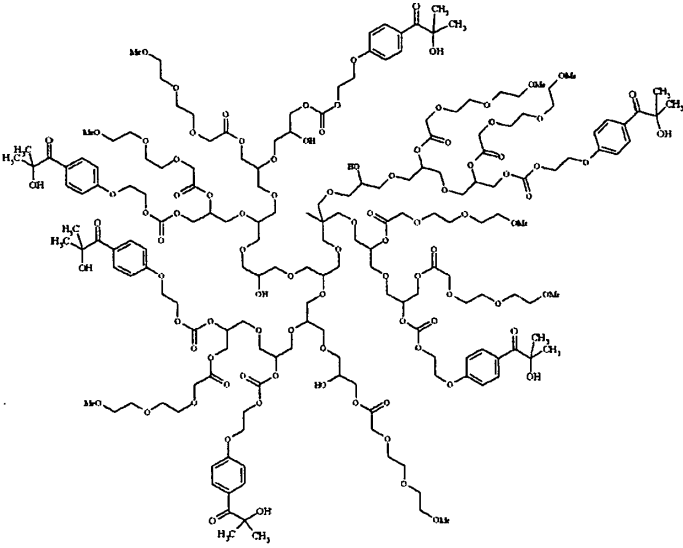
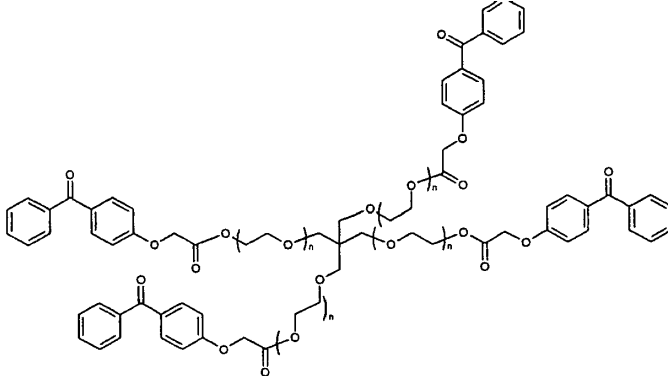
Los fotoiniciadores poliméricos y oligoméricos particularmente adecuados han sido descritos por Bertens et al. (RadTech Europe 05, Conference Proceedings (2005) 1, 473-478), en el documento WO 03/033452 (COATES BROTHERS) y en el documento WO 03/033492 (COATES BROTHERS).

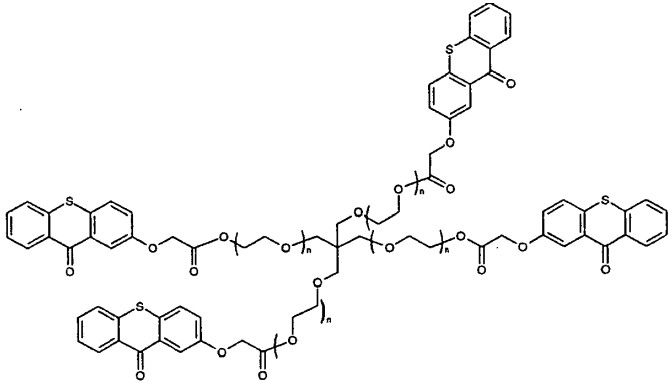
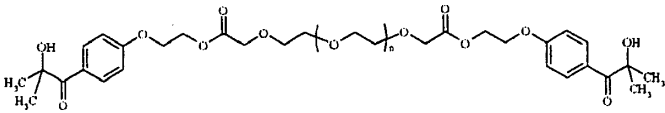
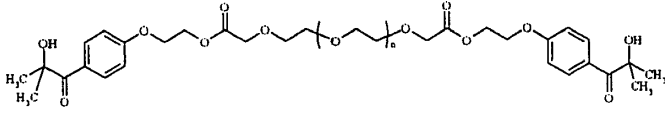
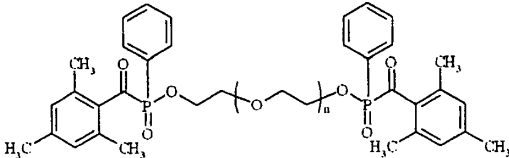
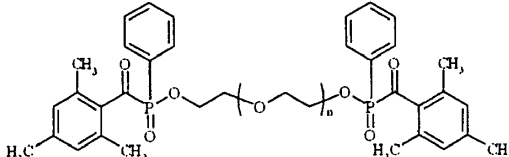
Con el fin de obtener una baja viscosidad, la arquitectura polimérica preferida utilizable en las composiciones curables por medio de radiación eyectables y las tintas para la inyección de tinta es una arquitectura polimérica dendrítica, más preferiblemente una arquitectura polimérica hiperramificada. Los fotoiniciadores poliméricos hiperramificados preferidos son los descritos en el documento US 2006014851 (AGFA) y el documento US 2006014853 (AGFA).

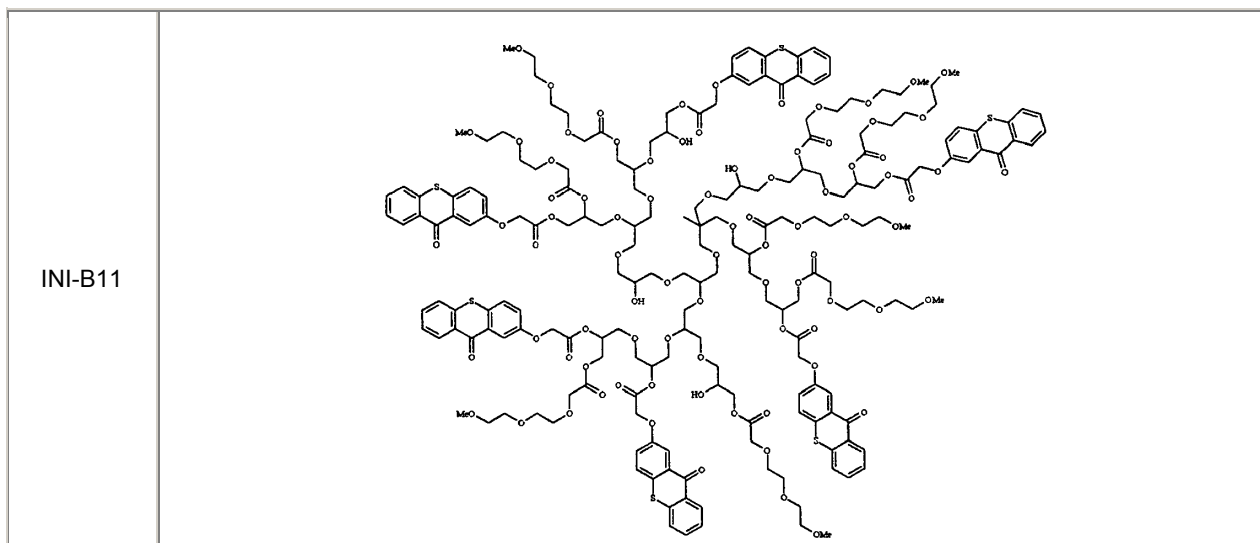
Los iniciadores poliméricos y oligoméricos adecuados se proporcionan más abajo en la [Tabla 3](#) sin estar limitados a estos. Las estructuras hiperramificadas (INI-B1, INI-B4 y INI-B11) se ilustran con un peso molecular y un grado de sustitución específicos fuera de la mezcla como aclaración.

**Tabla 3**

INI-B1	
--------	--

<p>INI-B2</p>	 <p>n = 5 de promedio</p>
<p>INI-B3</p>	 <p>n = 5 de promedio</p>
<p>INI-B4</p>	
<p>INI-B5</p>	 <p>derivado de pentaeritritol etoxilado (15/4 OE/OH)</p>

<p>INI-B6</p>	 <p>derivado de pentaeritritol etoxilado (15/4 OE/OH)</p>
<p>INI-B7</p>	 <p>derivado de bis(carboximetil)éter de poli(etilenglicol) con un PM de 600</p>
<p>INI-B8</p>	 <p>derivado de bis(carboximetil)éter de poli(etilenglicol) con un PM de 250</p>
<p>INI-B9</p>	 <p>derivado de poli(etilenglicol) con un PM de 200</p>
<p>INI-B10</p>	 <p>derivado de poli(etilenglicol) con un PM de 200</p>



**Fotoiniciadores polimerizables**

5 Los fotoiniciadores polimerizables adecuados han sido descritos en el documento DE 3534645 (MERCK) y el documento EP 0377191 A (BASF). Otros fotoiniciadores polimerizables adecuados han sido descritos por Baeumer et al. (RADCUR '86, Conference Proceedings (1986), 4/43-4/55), Ruhlimann et al. (European Polymer Journal, 28(9), 1063-1067 (1992)) y Allen et al. (Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry: 130(1,2), 185-189 (1997)).

10 En una realización preferida el fotoiniciador polimerizable comprende al menos un grupo (met)acrilato, muy preferiblemente al menos un grupo acrilato.

Los fotoiniciadores polimerizables preferidos se proporcionan en la Tabla 4, sin estar limitados a estos.

15

**Tabla 4**

INI-C1	
INI-C2	
INI-C3	
INI-C4	
INI-C5	

INI-C6	
INI-C7	
INI-C8	
INI-C9	
INI-C10	
INI-C11	
INI-C12	
INI-C13	

### **Co-iniciadores de difusión dificultada**

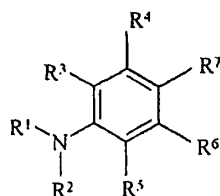
5 Cuando uno o más co-iniciadores están incluidos en el líquido o la tinta curables de acuerdo con la presente invención, preferiblemente estos co-iniciadores tienen dificultada su difusión.

10 Un co-iniciador de difusión dificultada se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en co-iniciadores di- o multifuncionales no poliméricos, co-iniciadores oligoméricos o poliméricos y co-iniciadores polimerizables. Más preferiblemente el co-iniciador de difusión dificultada se selecciona del grupo que consiste en co-iniciadores poliméricos y co-iniciadores polimerizables. Muy preferiblemente el co-iniciador de difusión dificultada es un co-iniciador polimerizable.

Un co-iniciador de difusión dificultada preferido es un co-iniciador polimérico que tiene una arquitectura polimérica dendrítica, más preferiblemente una arquitectura polimérica hiperramificada. Los co-iniciadores poliméricos hiperramificados preferidos son los descritos en el documento US 2006014848 (AGFA).

- 5 Los co-iniciadores de difusión dificultada más preferidos son uno o más co-iniciadores polimerizables. En una realización preferida el co-iniciador polimerizable comprende al menos un grupo (met)acrilato, muy preferiblemente al menos un grupo acrilato.

Un co-iniciador polimerizable preferido es un co-iniciador de acuerdo con la Fórmula (CO-I):



Formula (CO-I)

10 donde,

$R^1$  y  $R^2$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo alquenoilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;

15  $R^3$  a  $R^6$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenoilo, un grupo alquinilo, un grupo acilo, un grupo tioalquilo, un grupo alcoxi, un halógeno, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;

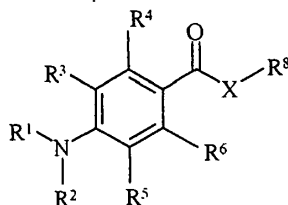
20  $R^7$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo aldehído, un grupo cetona, un grupo éster, un grupo amida, un grupo acilo, un grupo tioalquilo, un grupo alcoxi, un halógeno, un grupo nitrilo, un grupo sulfonato, un grupo sulfonamida, un grupo alquilo, un grupo alquenoilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;

25  $R^1$  y  $R^2$ ,  $R^1$  y  $R^3$ ,  $R^2$  y  $R^5$ ,  $R^3$  y  $R^4$ ,  $R^4$  y  $R^7$ ,  $R^5$  y  $R^6$ , y  $R^6$  y  $R^7$  pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo 5 a 8 miembros; y con la condición de que la amina aromática tiene al menos un hidrógeno Alfa; y

30 al menos uno de  $R^1$  a  $R^7$  comprende un grupo funcional etilénicamente insaturado polimerizable seleccionado del grupo que consiste en acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, éster alílico, aliléter, éster vinílico, viniléter, fumarato, maleato, maleimida y vinilnitrilo. En el co-iniciador polimerizable, preferiblemente  $R^7$  representa un grupo captador de electrones seleccionado del grupo que consiste en un aldehído, una cetona, un éster y una amida, y más preferiblemente  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  representan todos hidrógeno.

35 Los grupos alquilo, los grupos alquenoilo, los grupos alquinilo, los grupos aralquilo, los grupos alcarilo, los grupos arilo y los grupos heteroarilo utilizados para  $R^1$  a  $R^7$  pueden ser grupos sustituidos o no sustituidos, es decir se pueden utilizar un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenoilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido y un grupo (hetero)arilo sustituido o no sustituido.

En una realización preferida, el co-iniciador polimerizable corresponde a la Fórmula (CO-II):



Formula (CO-II),

40 donde,

$R^1$  a  $R^6$  tienen el mismo significado que se ha definido para la Fórmula (CO-I);

X se selecciona del grupo que consiste en O, S y  $NR^9$ ;

45  $R^8$  y  $R^9$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenoilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;

$R^1$  y  $R^2$ ,  $R^1$  y  $R^3$ ,  $R^2$  y  $R^5$ ,  $R^3$  y  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$ ,  $R^4$  y  $R^8$ ,  $R^6$  y  $R^8$ , y  $R^8$  y  $R^9$  pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo 5 a 8 miembros; y al menos uno de  $R^1$  a  $R^6$  y  $R^8$  comprende un grupo funcional etilénicamente insaturado polimerizable seleccionado del grupo que consiste en acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, éster alílico, aliléter, éster vinílico, viniléter,

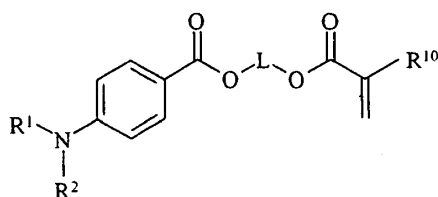


fumarato, maleato, maleimida y vinilnitrilo. En el co-iniciador polimerizable, preferiblemente R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan todos hidrógeno.

5 En una realización preferida del co-iniciador polimerizable que tiene la Fórmula (CO-II), R<sup>1</sup> representa metilo o etilo y R<sup>2</sup> comprende un grupo funcional etilénicamente insaturado polimerizable seleccionado del grupo que consiste en acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, éster alílico, aliléter, éster vinílico, viniléter, fumarato, maleato, maleimida y vinilnitrilo; y más preferiblemente también R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan todos hidrógeno.

10 En otra realización preferida del co-iniciador polimerizable que tiene la Fórmula (CO-II), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente metilo o etilo y R<sup>8</sup> comprende un grupo funcional etilénicamente insaturado polimerizable seleccionado del grupo que consiste en acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, éster alílico, aliléter, éster vinílico, viniléter, fumarato, maleato, maleimida y vinilnitrilo; y más preferiblemente también R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan todos hidrógeno.

15 En una realización más preferida, el co-iniciador polimerizable corresponde a la Fórmula (CO-III):



Formula (CO-III),

20 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo y butilo; L representa un grupo conector divalente que comprende al menos un átomo de carbono; y R<sup>10</sup> representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo o butilo.

25 En una realización preferida el grupo conector divalente L comprende de 1 a 30 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono y muy preferiblemente de 3 a 6 átomos.

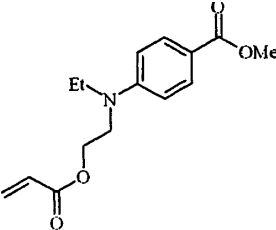
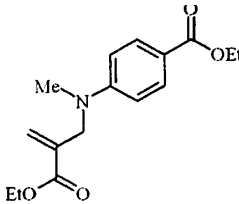
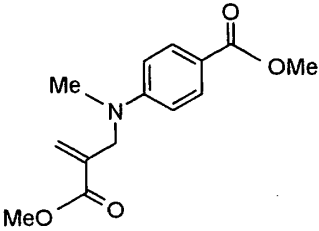
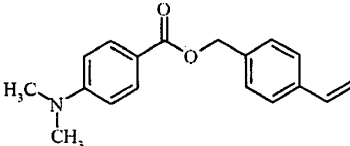
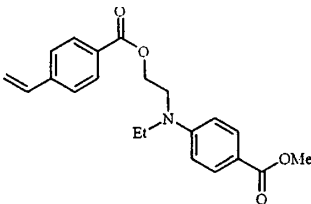
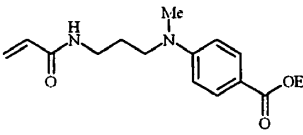
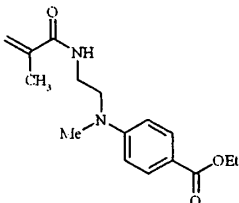
30 El co-iniciador polimerizable puede contener dos, tres o más grupos funcionales etilénicamente insaturados polimerizables seleccionados independientemente del grupo que consiste en acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, éster alílico, aliléter, éster vinílico, viniléter, fumarato, maleato, maleimida y vinilnitrilo.

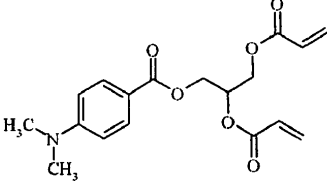
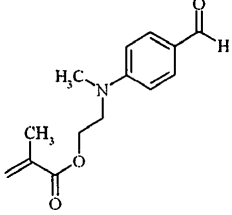
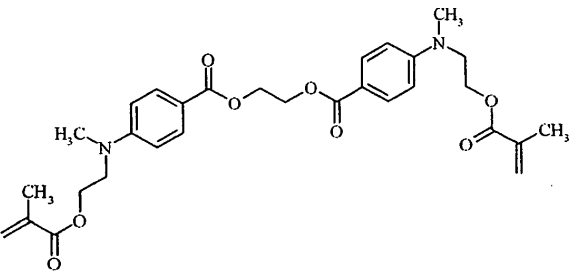
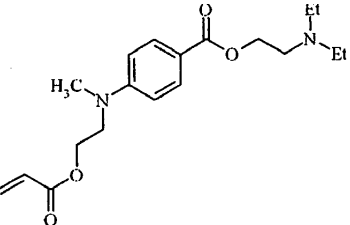
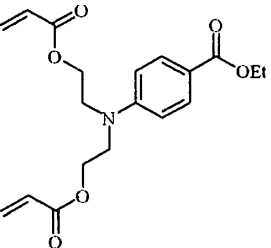
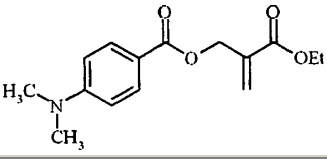
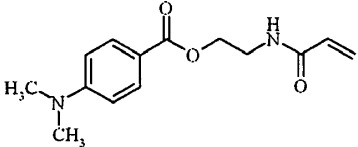
35 El co-iniciador polimerizable puede contener también más de un grupo con funcionalidad amina terciaria, preferiblemente el segundo o tercer grupo con funcionalidad amina terciaria es también una amina terciaria aromática, muy preferiblemente un derivado de ácido dialquilaminobenzoico.

Los co-iniciadores polimerizables adecuados se proporcionan más abajo en la Tabla 5 sin limitarse a ellos.

Tabla 5

COINI-1	
COINI-2	

COINI-3	
COINI-4	
COINI-5	
COINI-6	
COINI-7	
COINI-8	
COINI-9	

COINI-10	
COINI-11	
COINI-12	
COINI-13	
COINI-14	
COINI-15	
COINI-16	

COINI-17	
COINI-18	
COINI-19	
COINI-20	
COINI-21	

5 La tinta curable preferiblemente comprende el co-iniciador polimerizable en una cantidad de 0,1 a 50 % en p., más preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 25 % en p., muy preferiblemente en una cantidad de 1 a 10 % en p. del peso total de la tinta.

### **Colorantes**

10 La tinta curable puede contener un colorante. Los colorantes utilizados en las tintas curables pueden ser tintes, pigmentos o una de sus combinaciones. Se pueden utilizar pigmentos orgánicos y/o inorgánicos.

15 El colorante es preferiblemente un pigmento o un tinte polimérico, muy preferiblemente un pigmento. En aplicaciones en embalajes para alimentos, los tintes de bajo peso molecular, p. ej. menor de 1000 Daltons, todavía pueden migrar al alimento o ser extraídos por el alimento proporcionando una coloración no deseada del alimento, o incluso reacciones alérgicas peores después de consumir el alimento sólido o líquido. Muy preferiblemente el colorante es un pigmento.

20 Los pigmentos pueden ser negro, blanco, cian, magenta, amarillo, rojo, naranja, violeta, azul, verde, marrón, mezclas de los mismos, y similares. Este pigmento coloreado se puede elegir entre los descritos por HERBST, Willy, et al. Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications. 3ª edición. Wiley - VCH, 2004. ISBN 3527305769.

Los pigmentos concretos preferidos son Pigmento Amarillo I.C. 1, 3, 10, 12, 13, 14, 17, 55, 65, 73, 74, 75, 83, 93, 97, 109, 111, 120, 128, 138, 139, 150, 151, 154, 155, 175, 180, 181, 185, 194 y 213.

Los pigmentos concretos preferidos son Pigmento Rojo I.C. 17, 22, 23, 41, 48:1, 48:2, 49:1, 49:2, 52:1, 57:1, 81:1, 81:3, 88, 112, 122, 144, 146, 149, 169, 170, 175, 176, 184, 185, 188, 202, 206, 207, 210, 216, 221, 248, 251, 254, 255, 264, 266, 270 y 272.

5 Los pigmentos concretos preferidos son Pigmento Violeta I.C. 1, 2, 19, 23, 32, 37 y 39.

Los pigmentos concretos preferidos son Pigmento Azul I.C. 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 56, 61 y pigmentos de aluminio-ftalocianina (puenteados).

10 Los pigmentos concretos preferidos son Pigmento Naranja I.C. 5, 13, 16, 34, 40, 43, 59, 66, 67, 69, 71 y 73.

Los pigmentos concretos preferidos son Pigmento Verde I.C. 7 y 36.

15 Los pigmentos concretos preferidos son Pigmento Marrón I.C. 6 y 7.

Los pigmentos adecuados incluyen cristales mixtos de los pigmentos preferidos concretos anteriores. Los cristales mixtos son referidos también como soluciones sólidas. Por ejemplo, en ciertas condiciones se mezclan entre sí diferentes quinacridonas para formar soluciones sólidas, que son bastante diferentes de ambas mezclas físicas de los compuestos y de los propios compuestos. En una solución sólida, las moléculas de los componentes se introducen en el interior de la misma red cristalina, por lo común, pero no siempre, que la de uno de los componentes. El patrón de difracción de rayos x del sólido cristalino resultante es característico de ese sólido y se puede diferenciar claramente del patrón de una mezcla física de los mismos componentes en la misma proporción. En tales mezclas físicas, se puede distinguir el patrón de rayos x de cada uno de los componentes, y la desaparición de muchas de estas líneas es uno de los criterios de formación de las soluciones sólidas. Un ejemplo disponible en el mercado es Cinquasia Magenta RT-355-D de Ciba Specialty Chemicals.

El negro de humo es preferido como pigmento de color negro. Los pigmentos de color negro adecuados incluyen negros de humo tales como Pigmento Negro 7 (p. ej. Carbon Black MA8® de MITSUBISHI CHEMICAL), Regal® 400R, Mogul® L, Elfex® 320 de CABOT Co., o Carbon Black FW18, Special Black 250, Special Black 350, Special Black 550, Printex® 25, Printex® 35, Printex® 55, Printex® 90, Printex® 150T de DEGUSSA. Los ejemplos adicionales de los pigmentos adecuados se describen en el documento 5389133 (XEROX).

También es posible elaborar mezclas de pigmentos. Por ejemplo, en cierta aplicación de tinta para inyección de tinta se prefiere una tinta para inyección de tinta de color negro neutro y se puede obtener p. ej. mezclando un pigmento negro y un pigmento cian en la tinta. Los pigmentos se pueden combinar también para ampliar la gama de color de un estuche de tinta. La aplicación por medio de inyección de tinta puede requerir también uno o más colores suplementarios. Oro y plata son colores deseados con frecuencia para elaborar un producto más atractivo proporcionando una apariencia más exclusiva.

También pueden estar presentes pigmentos no orgánicos en las tintas. Los pigmentos adecuados son Pigmento Metálico I.C. 1, 2 y 3. Los ejemplos ilustrativos de los pigmentos inorgánicos incluyen óxido de titanio, sulfato de bario, carbonato de calcio, óxido de cinc, sulfato de plomo, amarillo de plomo, amarillo de cinc, óxido de hierro (III) rojo, rojo de cadmio, azul ultramarino, azul prusia, óxido de cromo verde, verde cobalto, ámbar, negro de titanio y hierro sintético negro. Sin embargo, se debe tener la precaución de prevenir la migración y extracción de metales pesados en la aplicación para alimentos. En la realización preferida no se utilizan pigmentos que contengan un metal pesado seleccionado del grupo que consiste en arsénico, plomo, mercurio y cadmio.

Las partículas de pigmento en la tinta para inyección de tinta deben ser suficientemente pequeñas para permitir el libre flujo de la tinta a través del dispositivo impresor de inyección de tinta, especialmente en las boquillas de eyección. También es deseable utilizar partículas pequeñas para una intensidad de color máxima y para reducir la sedimentación.

El tamaño medio numérico de la partícula de pigmento se encuentra preferiblemente entre 0,050 y 1 µm, más preferiblemente entre 0,070 y 0,300 µm y preferiblemente concretamente entre 0,080 y 0,200 µm. Muy preferiblemente, el tamaño medio numérico de la partícula de pigmento es no mayor de 0,150 µm. Un tamaño de partícula medio menor de 0,050 µm es menos deseable para el grado de resistencia a la luz, pero principalmente también debido a que todavía se pueden extraer partículas de pigmento muy pequeñas o moléculas de pigmento individuales de los mismos en aplicaciones de embalajes para alimentos.

El tamaño medio numérico de la partícula de pigmento de las partículas de pigmento se determina mejor con un Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus basándose en el principio de la dispersión de luz dinámica. La tinta se diluye después, por ejemplo, con acetato de etilo a una concentración de pigmento de 0,002 % en p.. Los ajustes de medición del BI90plus son: 5 rondas a 23°C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

En el caso de una tinta curable de color blanco, se utiliza preferiblemente un pigmento con un índice de refracción mayor de 1,60, preferiblemente mayor de 2,00, más preferiblemente mayor de 2,50 y muy preferiblemente mayor de 2,60. Los pigmentos de color blanco se pueden emplear solos o combinados.

5 Preferiblemente se utiliza dióxido de titanio para el pigmento con un índice de refracción mayor de 1,60. El dióxido de titanio se produce en las formas cristalinas de tipo anatasa, tipo rutilo y tipo brookita. El tipo anatasa tiene una densidad relativamente baja y se muele en partículas finas, mientras que el tipo rutilo tiene un índice de refracción relativamente alto, mostrando un alto poder de recubrimiento. Cualquiera de estos es utilizable en esta invención. Se prefiere aprovechar al máximo el uso posible de las características y realizar selecciones de acuerdo con el uso de las mismas. El uso del tipo anatasa que tiene una baja densidad y un pequeño tamaño de partícula puede lograr una estabilidad de la dispersión, una estabilidad de almacenamiento de la tinta y una eyección superiores. Se pueden utilizar combinadas al menos dos formas cristalinas diferentes. El uso combinado del tipo anatasa y del tipo rutilo que muestra un alto poder de coloración puede reducir la cantidad total de óxido de titanio, conduciendo a la mejora de la estabilidad de almacenamiento y al funcionamiento de eyección de la tinta.

15 Para el tratamiento de superficie del óxido de titanio, se aplica un tratamiento acuoso o un tratamiento en fase de gas, y por lo común se emplea un agente de tratamiento de alúmina-sílice. Son empleables óxidos de titanio no tratados, tratados con alúmina o tratados con alúmina-sílice.

20 El diámetro de partícula medio numérico del óxido de titanio o de otros pigmentos de color blanco es preferiblemente de 50 a 500 nm, más preferiblemente de 150 a 400 nm, y muy preferiblemente de 200 a 350 nm. No se puede obtener suficiente poder cubriente cuando el diámetro medio es menor de 50 nm, y la capacidad de almacenamiento y la idoneidad de eyección de la tinta tienden a degradarse cuando el diámetro medio sobrepasa los 500 nm. La determinación del diámetro de partícula medio numérico se realiza mejor mediante espectroscopia de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm con un láser HeNe de 4mW sobre una muestra diluida de tinta pigmentada para inyección de tinta. Un analizador del tamaño de partícula adecuado utilizado Malver® nano-S asequible de Goffin-Meyvis. Se puede preparar una muestra, por ejemplo, mediante la adición de una gota de tinta a una cubeta que contenga 1,5 mL de acetato de etilo y mezclar hasta que se obtenga una muestra homogénea. El tamaño de partícula medido es el valor medio de 3 mediciones consecutivas que consistieron en 6 rondas de 20 segundos.

25 Generalmente los pigmentos se estabilizan en el medio de dispersión por medio de agentes dispersantes, tales como dispersantes poliméricos o tensioactivos. Sin embargo, la superficie del pigmentos se puede modificar para obtener los denominados pigmentos "autodispersables" o "autodispersantes", es decir pigmentos que son dispersables en el medio de dispersión sin dispersantes.

35 El pigmento se usa preferiblemente en una dispersión de pigmento utilizada para preparar tintas para inyección de tinta en una cantidad de 10 a 40 % en p., más preferiblemente de 15 a 30 % en p. basándose en el peso total de la dispersión de pigmento. En una tinta para la inyección de tinta el pigmento está presente preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 20 % en p., preferiblemente 1 a 10 % en p. basándose en el peso total de la tinta para inyección de tinta.

### Dispersantes

45 El dispersante es preferiblemente un dispersante polimérico. Los dispersantes poliméricos típicos son los copolímeros de dos monómeros pero pueden contener tres, cuatro, cinco o incluso más monómeros. Las propiedades de los dispersantes poliméricos dependen de la naturaleza de los monómeros y su distribución en el polímero. Los dispersantes copoliméricos tienen las siguientes composiciones poliméricas:

- 50
- monómeros polimerizados estadísticamente (p. ej. monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB);
  - monómeros polimerizados alternantes (p. ej. monómeros A y B polimerizados en ABABABAB);
  - monómeros polimerizados en gradiente (que disminuyen gradualmente) (p. ej. monómeros A y B polimerizados en AAABAABBABBB);
- 55
- copolímeros de bloques (p. ej. monómeros A y B polimerizados en AAAAABBBBBB) donde la longitud del bloque de cada uno de los bloques (2, 3, 4, 5 o incluso más) es importante para la capacidad de dispersión del dispersante polimérico;
  - copolímeros de injerto (los copolímeros de injerto consisten de una cadena principal polimérica con cadenas laterales poliméricas ancladas a la cadena principal); y
  - formas mixtas de estos polímeros, p. ej. copolímeros en gradiente en bloque.
- 60

Los dispersantes poliméricos pueden tener diferente arquitectura polimérica incluyendo lineal, comb/ramificada, estrellada, dendrítica (incluyendo polímeros dendríticos e hiperramificados). Una revisión general de la arquitectura de los polímeros la proporciona ODIAN, George, en Principles of Polymerization, 4ª edición, Wiley-Interscience, 2004, págs. 1-18.

Los polímeros comb/ramificados tienen ramificaciones secundarias de moléculas monoméricas conectadas que sobresalen de varios puntos de ramificación centrales junto a la cadena polimérica principal (al menos 3 puntos de ramificación).

- 5 Los polímeros estrellados son polímeros ramificados en los que tres o más homopolímeros o copolímeros lineales similares o diferentes cualesquiera están conectados entre sí a un solo núcleo.

10 Los polímeros dendríticos comprenden las clases de polímeros dendríticos e hiperramificados. En los dendrímeros, con estructuras mono-dispersas bien definidas, se utilizan todos los puntos de ramificación (síntesis en múltiples etapas), mientras que los polímeros hiperramificados tienen una pluralidad de puntos de ramificación y ramificaciones multifuncionales que conducen a la ramificación adicional con el crecimiento del polímero (procedimiento de polimerización de una etapa).

15 Los dispersantes poliméricos adecuados se pueden preparar a través de polimerizaciones de tipo adición o condensación. Los métodos de polimerización incluyen los descritos por ODIAN, George, Principles of Polymerization, 4ª edición, Wiley-Interscience, 2004, págs. 39-606.

20 Los métodos de polimerización por adición incluyen polimerización por radicales libres (PRL por sus siglas en Inglés) y técnicas de polimerización controlada. Los métodos de polimerización por radicales controlada incluyen:

- RAFT: transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible;
- ATRP: polimerización de radicales con transferencia de átomos
- MADIX: proceso de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible, utilizando un xantato activo de transferencia;
- 25 • Transferencia de cadena catalítica (p. ej. mediante el uso de complejos de cobalto);
- Polimerizaciones mediadas por Nitroxido (p. ej. TEMPO);

Otros métodos de polimerización controlada adecuados incluyen:

- 30 • GTP: polimerización por transferencia de grupos;
- Polimerizaciones catiónicas vivas (apertura del anillo);
- polimerización de apertura del anillo con inserción por coordinación aniónica ; y
- Polimerización aniónica viva (apertura del anillo).

35 Transferencia por adición-fragmentación reversible (RAFT): la polimerización controlada ocurre a través de una transferencia de cadena rápida entre radicales poliméricos en crecimiento y cadenas poliméricas durmientes. Un artículo revisado sobre la síntesis RAFT de dispersantes con geometría polimérica diferente es proporcionado por QUINN J.F. et al., en Facile Synthesis of comb, star, and graft polymers via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol. 40, 2956-2966, 2002.

40 polimerización por transferencia de grupos (GTP): el método de GTP utilizado para la síntesis de copolímeros de bloques AB es descrito por SPINELLI, Harry J, GTP y su uso en dispersantes para pigmentos con una base acuosa y estabilizadores de emulsión, Proc. of 20th Int.. Conf. Org. Coat. Sci. Technol., New Platz, N.Y., State Univ. N.Y., Inst. Mater. Sci. p. 511-518.

45 La síntesis de polímeros dendríticos se describe en las publicaciones especializadas. La síntesis de dendrímeros en NEWCOME, G.R., et al. Dendritic Molecules: Concepts, Síntesis, Perspectives. VCH: WEINHEIM, 2001. La polimerización hiperramificada es descrita por BURCHARD, W.. Solution properties of branched macromolecules. Advances in Polymer Science. 1999, vol. 143, núm. II, págs. 113-194. Las sustancias hiperramificadas se pueden obtener por medio de policondensación polifuncional como describe FLORY, P.J.. Molecular size distribution in three-dimensional polymers. VI. Branched polymer containing A-R-Bf-1-type units. Journal of the American Chemical Society. 1952, vol.74, p. 2718-1723.

50 Las polimerizaciones catiónicas vivas se utilizan p. ej. para la síntesis de poliviniléteres como se describe en el documento WO 2005/012444 (CANON), el documento US 20050197424 (CANON) y el documento US 20050176846 (CANON). La polimerización con apertura del anillo de coordinación aniónica se utiliza p. ej. para la síntesis de poliésteres basados en lactonas. La polimerización con apertura del anillo aniónica viva se utiliza p. ej. para la síntesis de macromonómeros de poli(óxido de etileno).

60 La Polimerización por radicales libres (FRP) prosigue a través de un mecanismo de cadena, que consiste básicamente en cuatro tipos de reacciones diferentes que implican radicales libres: (1) generación de radicales a partir de especies no radicales (iniciación), (2) adición de radicales a un alqueno sustituido (propagación), (3) transferencia de átomos y reacciones de sustracción de átomos (transferencia de cadena y terminación por medio de desproporciónación), y (4) reacciones de recombinación radical-radical (terminación mediante combinación).

Los dispersantes poliméricos que tienen algunas de las composiciones de polímero anteriores se describen en el documento 6022908 (HP), el documento US 5302197 (DU PONT) y el documento US 6528557 (XEROX).

5 Los dispersantes copoliméricos estadísticos se describen en el documento 5648405 (DU PONT), el documento US 6245832 (FUJI XEROX), el documento US 6262207 (3M), el documento US 20050004262 (KAO) y el documento US 6852777 (KAO).

10 Los dispersantes copoliméricos alternativos adecuados se describen en el documento 20030017271 (AKZO NOBEL).

15 Los dispersantes copoliméricos de bloques adecuados se han descrito en numerosas patentes, especialmente los dispersantes copoliméricos de bloques que contienen bloques hidrófobos e hidrófilos. Por ejemplo, el documento US 5859113 (DU PONT) describe copolímeros de bloques AB, el documento US 6413306 (DU PONT) describe copolímeros de bloques ABC.

Los dispersantes copoliméricos de injerto adecuados se describen en CA 2157361 (DU PONT) (cadena principal polimérica hidrófoba y cadenas laterales hidrófilas); otros dispersantes copoliméricos de injerto se describen en el documento 6652634 (LEXMARK), el documento US 6521715 (DU PONT).

20 Los dispersantes copoliméricos ramificados adecuados se describen en el documento US 6005023 (DU PONT), el documento US 6031019 (KAO), el documento US 6127453 (KODAK).

25 Los dispersantes copoliméricos dendríticos adecuados se describen p. ej. en el documento US 6518370 (3M), el documento US 6258896 (3M), el documento US 2004102541 (LEXMARK), el documento US 6649138 (QUANTUM DOT), el documento US 2002256230 (BASF), el documento EP 1351759 A (EFKA ADDITIVES) y el documento EP 1295919 A (KODAK).

30 Los diseños adecuados de dispersantes poliméricos para tintas para inyección de tinta son descritos por SPINELLI, Harry J., *Polymeric Dispersants in Inkjet technology*, *Advanced Materials*, 1998, Vol. 10, núm. 15, págs. 1215-1218.

Los monómeros y/u oligómeros utilizados para preparar el dispersante polimérico pueden ser cualquier monómero y/u oligómero encontrado en el *Polymer Handbook Vol. 1 + 2*, 4ª edición, editado por J. BRANDRUP et al., Wiley-Interscience, 1999.

35 Los polímeros útiles como dispersantes de pigmentos incluyen polímeros de origen natural, y sus ejemplos específicos incluyen: proteínas, tales como cola, gelatina, caseína, y albúmina; cauchos de origen natural, tales como goma arábiga y tragacanto; glucósidos tales como saponina; ácido algínico y derivados de ácido algínico, tales como alginato propilenglicol; y derivados de celulosa, tales como metilcelulosa, carboximetilcelulosa y etilhidroxi celulosa: lana y seda, y polímeros sintéticos.

40 Los ejemplos adecuados de los monómeros para sintetizar dispersantes poliméricos incluyen: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico (o sus sales), anhídrido maleico, (met)acrilatos de alquilo (lineales, ramificados y cicloalquilo) tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de ciclohexilo, y (met)acrilato de 2-etilhexilo; (met)acrilatos de arilo tales como (met)acrilato de bencilo, y (met)acrilato de fenilo; (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo, y (met)acrilato de hidroxipropilo; (met)acrilatos con otros tipos de funcionalidades (p. ej. sustituidos con oxiranos, amino, flúor, poli(óxido de etileno), fosfato) tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de metoxipoli(etilenglicol), y (met)acrilato fosfato de tripropilenglicol; derivados de alilo tales como alil-glicidiléter; estirénicos tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno, 4-acetoestireno, y ácido estireno sulfónico; (met)acrilonitrilo; (met)acrilamidas (incluyendo N-mono y N,N-disustituido) tales como N-bencil-(met)acrilamida; maleimidas tales como N-fenilmaleimida; derivados de vinilo tales como vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilnaftaleno, y haluros de vinilo; viniléteres tales como vinilmetiléter; vinilésteres de ácidos carboxílicos tales como acetato de vinilo, butirato de vinilo, y benzoato de vinilo.

55 Los polímeros de tipo condensación adecuados incluyen poliuretanos, poliamidas, policarbonatos, poliéteres, poliureas, poliiminas, poliimidas, policetonas, poliésteres, polisiloxanos, fenol-formaldehídos, urea-formaldehídos, melamina-formaldehídos, polisulfuros, poliacetales o sus combinaciones.

60 Los dispersantes copoliméricos adecuados son los copolímeros ácido acrílico/acrilonitrilo, copolímeros acetato de vinilo/éster acrílico, copolímeros de ácido acrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ácido acrílico, copolímeros de estireno/ácido metacrílico, copolímeros estireno/ácido metacrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ $\alpha$ -metilestireno/ácido acrílico, copolímeros estireno/ $\alpha$ -metilestireno/ácido acrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ácido maleico, copolímeros de estireno/anhídrido maleico, copolímeros de vinilnaftaleno/ácido acrílico, copolímeros de vinilnaftaleno/ácido maleico, copolímeros de acetato de vinilo/etileno, copolímeros de acetato de



vinilo/ácido graso/etileno, copolímeros de acetato de vinilo/éster maleico, copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotonico y copolímeros de acetato de vinilo/ácido acrílico.

Las químicas adecuadas de los dispersantes copoliméricos también incluyen:

5

- Copolímeros que son el producto de un proceso de condensación de poli(etilenimina) con un poliéster terminado en ácido carboxílico (elaborado por medio de polimerización por adición); y
- Copolímeros que son el producto de una reacción de un isocianato multifuncional con:

10

- un compuesto monosustituido con un grupo que es capaz de reaccionar con un isocianato, p. ej. un poliéster;
- un compuesto que contiene dos grupos capaces de reaccionar con un isocianato (entrecruzador); y/o
- un compuesto con al menos un nitrógeno anular alcalino y un grupo que es capaz de reaccionar con un grupo isocianato.

15

Una lista detallada de dispersantes poliméricos adecuados es descrita por MC CUTCHEON, Functional Materials, North American Edition, Glen Rock, N.J.: Manufacturing Confectioner Publishing Co., 1990, págs. 110-129.

20

Los estabilizadores de pigmentos adecuados también se describen en el documento DE 19636382 (BAYER), el documento US 5720802 (XEROX), el documento US 5713993 (DU PONT), el documento WO 96/12772 (XAAR) y el documento US 5085689 (BASF).

25

Puede estar presente un dispersante polimérico o una mezcla de dos o más dispersantes poliméricos para mejorar la estabilidad de la dispersión adicionalmente. A veces se pueden utilizar también tensioactivos como dispersantes de pigmentos, de este modo también es posible una combinación de un dispersante polimérico con un tensioactivo.

El dispersante polimérico puede ser de naturaleza no iónica, aniónica o catiónica; también se pueden utilizar sales de los dispersantes iónicos.

30

El dispersante polimérico tiene preferiblemente un grado de polimerización GP entre 5 y 1000, más preferiblemente entre 10 y 500 y muy preferiblemente entre 10 y 100.

35

El dispersante polimérico tiene preferiblemente un peso molecular medio numérico Mn entre 500 y 30000, más preferiblemente entre 1500 y 10000.

El dispersante polimérico tiene preferiblemente un peso molecular medio ponderal Mw menor de 100000, más preferiblemente menor de 50000 y muy preferiblemente menor de 30000.

40

El dispersante polimérico tiene preferiblemente una dispersidad polimérica DP menor de 2, más preferiblemente menor de 1,75 y muy preferiblemente menor de 1,5.

Los ejemplos comerciales de los dispersantes poliméricos son los siguientes:

45

- dispersantes DISPERBYK<sup>®</sup> asequibles de BYK CHEMIE GMBH;
- dispersantes SOLSPERSE<sup>®</sup> asequibles de NOVEON;
- dispersantes TEGO<sup>®</sup> DISPERS<sup>®</sup> de DEGUSSA;
- dispersantes EDAPLAN<sup>®</sup> de MÜNZING CHEMIE;
- dispersantes ETHACRYL<sup>®</sup> de LYONDELL;
- dispersantes GANEX<sup>®</sup> de ISP;
- dispersantes DISPEX<sup>®</sup> y EFKA<sup>®</sup> de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC;
- dispersantes DISPONER<sup>®</sup> de DEUCHEM; y
- dispersantes JONCRYL<sup>®</sup> de JOHNSON POLYMER.

55

Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos incluyen dispersantes Solspers<sup>®</sup> de NOVEON, dispersantes Efka<sup>®</sup> de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC y dispersantes Disperbyk<sup>®</sup> de BYK CHEMIE GMBH.

Los dispersantes particularmente preferidos para las dispersiones pigmentadas curables por medio de UV son los dispersantes Solspers<sup>®</sup> 32000, 35000 y 39000 de NOVEON.

60

El dispersante polimérico se utiliza preferiblemente en una cantidad de 2 a 600 % en p., más preferiblemente de 5 a 200 % en p. basándose en el peso del pigmento.

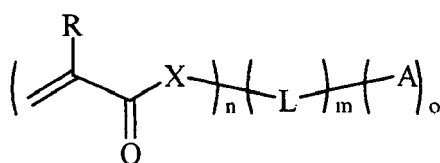
**Inhibidores**

La tinta curable puede contener un inhibidor de la polimerización. Los inhibidores de la polimerización adecuados incluyen antioxidantes de tipo fenólico, estabilizadores de luz de amina con impedimento estérico, antioxidantes de tipo fósforo, monometiléter de hidroquinona utilizado comúnmente en monómeros de (met)acrilato, y también se pueden utilizar hidroquinona, t-butilcatecol, pirogallol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol.

Los inhibidores comerciales adecuados son, por ejemplo, Sumilizer<sup>®</sup> GA-80, Sumilizer<sup>®</sup> GM y Sumilizer<sup>®</sup> GS producidos por Sumitomo Chemical Co. Ltd.; Genorad<sup>®</sup> 16, Genorad<sup>®</sup> 18 y Genorad<sup>®</sup> 20 de Rahn AG; Irgastab<sup>®</sup> UV10 e Irgastab<sup>®</sup> UV22, Tinuvin<sup>®</sup> 460 y CGS20 de Ciba Specialty Chemicals; Floorstab<sup>®</sup> intervalo UV (UV-1, UV-2, UV-5 y UV-8) de Kromachem Ltd, Additol<sup>®</sup> intervalo S (S100, S110, S120 y S130) de Cytec Surface Specialties.

El inhibidor es preferiblemente un inhibidor polimerizable.

En una realización preferida, el inhibidor polimerizable es un inhibidor de la polimerización fenólico polimerizable de acuerdo con la fórmula (II):



Fórmula (II),

donde

R representa un hidrógeno o un grupo metilo;

X representa O o NR<sub>1</sub>;

m representa 0 o 1;

n representa un número entero de 1 a 5;

o representa un número entero de 1 a 6;

A representa un radical fenólico sustituido o no sustituido;

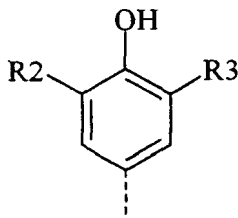
L representa un grupo conector (n+o)-valente que comprende a lo sumo 20 átomos de carbono;

R<sub>1</sub> representa un grupo seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alqueno sustituido o no sustituido, un grupo alquino sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido y un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido.

En una realización preferida del inhibidor de la polimerización fenólico polimerizable de acuerdo con la fórmula (II), R representa hidrógeno.

En una realización más preferida del inhibidor de la polimerización fenólico polimerizable de acuerdo con la Fórmula (II), n y o son igual a 1.

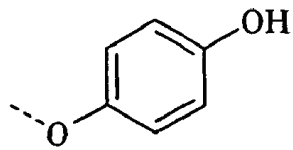
En una realización particularmente preferida del inhibidor de la polimerización fenólico polimerizable de acuerdo con la Fórmula (II), A está representado por la Fórmula (III):



Fórmula (III),

donde la línea discontinua representa el sitio de unión de L o X al compuesto aromático carbocíclico; y R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se seleccionan del grupo que consiste en un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alqueno sustituido o no sustituido, un grupo alquino sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo sustituido o no sustituido. Son particularmente preferidos los grupos alquilo sustituidos y no sustituidos.

En otra realización particularmente preferida del inhibidor de la polimerización fenólico polimerizable de acuerdo con la Fórmula (II), A está representado por la Fórmula (IV):



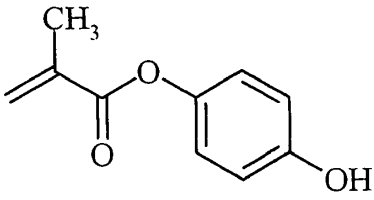
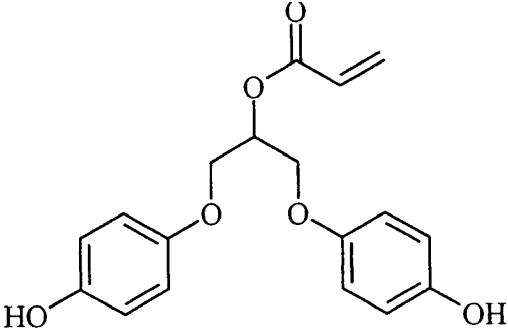
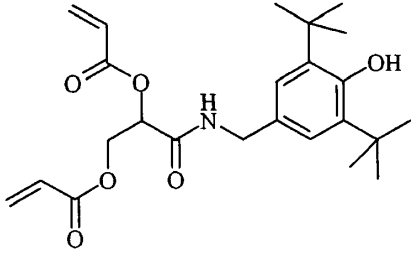
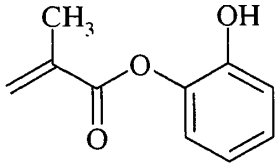
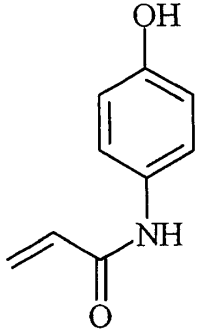
Fórmula (IV),

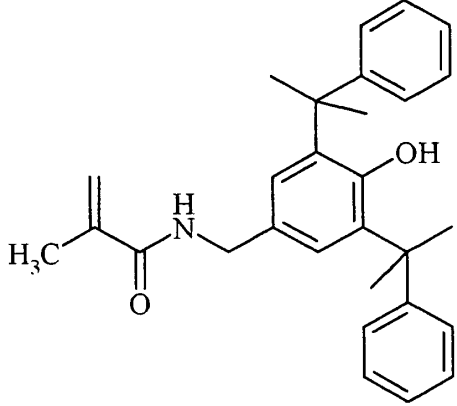
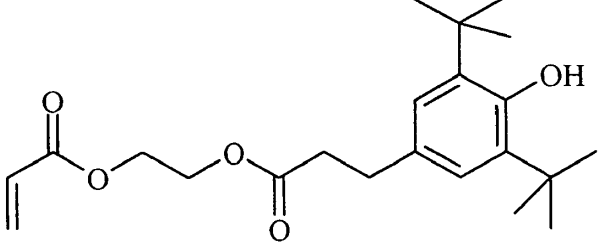
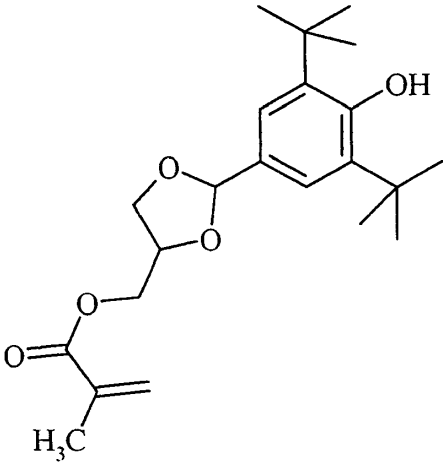
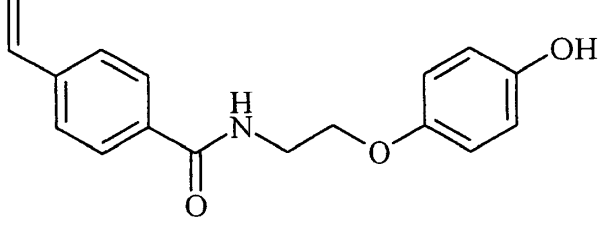
donde la línea discontinua representa el sitio de unión de L o X al compuesto aromático carbocíclico.

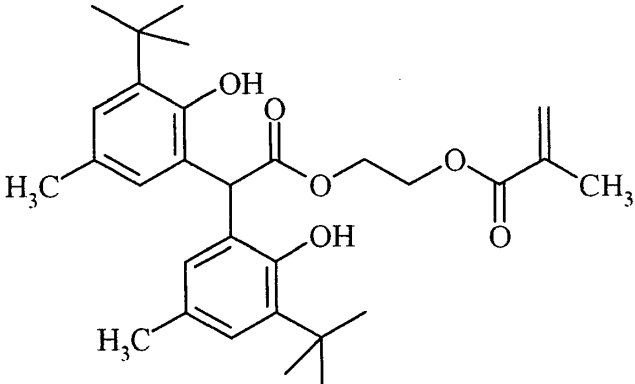
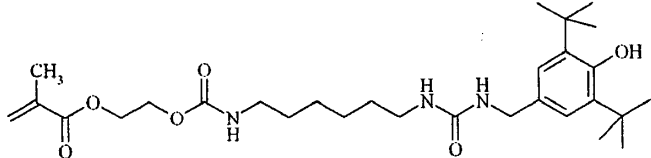
5 Los ejemplos típicos de los inhibidores de la polimerización fenólicos polimerizables, de acuerdo con la presente invención se proporcionan en la Tabla 6, sin limitarse a ellos.

Tabla 6

Estabilizador-1	
Estabilizador-2	
Estabilizador-3	
Estabilizador-4	
Estabilizador-5	

Estabilizador-6	
Estabilizador-7	
Estabilizador-8	
Estabilizador-9	
Estabilizador-10	

Estabilizador-11	
Estabilizador-12	
Estabilizador-13	
Estabilizador-14	

Estabilizador-15	
Estabilizador-16	

Puesto que la adición en exceso de estos inhibidores de la polimerización puede disminuir la sensibilidad de la tinta al curado, se prefiere que la cantidad capaz de prevenir la polimerización sea determinada antes de combinarlos. La cantidad de un inhibidor de la polimerización es preferiblemente inferior a 5 % en p., más preferiblemente inferior a 3 % en p. de la tinta total.

### **Tensioactivos**

El tensioactivo o los tensioactivos pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos, o zwitteriónicos y se añaden por lo común en una cantidad total de menos de 20 % en p. basándose en el peso total de la tinta para inyección de tinta y concretamente en un total de menos de 10 % en p. basándose en el peso total de la tinta para inyección de tinta.

Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos fluorados, sales de ácidos grasos, sales de ésteres de alcoholes superiores, sales alquilbencenosulfonato, sales de ésteres sulfosuccinato y sales de ésteres fosfato de alcoholes superiores (por ejemplo, dodecibencenosulfonato de sodio y dioctilsulfosuccinato de sodio), aductos de óxido de etileno de alcoholes superiores, aductos de óxido de etileno de alquilfenoles, aductos de óxido de etileno de ésteres de ácidos grasos y alcoholes polihidroxilados, y aductos de acetilenglicol y óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, polioxietileno nonilfenil éter, y SURFYNOL® 104, 104H, 440, 465 y TG asequible de AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

Para las tintas para inyección de tinta no acuosas los tensioactivos preferidos se seleccionan entre tensioactivos de flúor (tales como los hidrocarburos fluorados) y tensioactivos de silicona. Las siliconas son por lo general siloxanos y pueden estar alcoxiladas, modificadas con poliéter, modificadas con poliéter con funcionalidad hidroxilo, modificadas con amina, modificadas con epoxi y otras modificaciones o combinaciones de las mismas. Los siloxanos preferidos son poliméricos, por ejemplo poldimetilsiloxanos.

En las tintas para inyección de tinta curables por medio de radiación se puede utilizar como tensioactivo un compuesto a fluorado o de silicona como tensioactivo, sin embargo, se preferiría un tensioactivo entrecruzable. Por lo tanto se prefiere utilizar un monómero copolimerizable que tenga efectos tensioactivos, por ejemplo, copolímeros de poliacrilato, acrilatos modificados con silicona, metacrilatos modificados con silicona, siloxanos acrilatados, siloxanos modificados con ácido acrílico modificado con poliéteres, acrilatos fluorados, y metacrilatos fluorados; estos acrilatos pueden ser (met)acrilatos mono-, di-, tri-funcionales o con funcionalidad superior.

Los tensioactivos son conocidos por su uso en tintas para inyección de tinta para reducir la tensión superficial de la tinta y para reducir el ángulo de contacto sobre el sustrato, es decir para mejorar la humectación del sustrato por medio de la tinta. Por otro lado, el fluido eyectable debe cumplir criterios de funcionamiento restrictivos con el fin de ser eyectado adecuadamente con alta precisión, fiabilidad y durante un período de tiempo prolongado. Para lograr tanto la humectación del sustrato por medio de la tinta y un buen funcionamiento de eyección, por lo general, la tensión superficial de la tinta se reduce por medio de la adición de uno o más tensioactivos. En el caso de las tintas

para inyección de tinta curables, no obstante, la tensión superficial de la tinta para inyección de tinta no solo se determina mediante la cantidad y el tipo de tensioactivo, sino también por medio de los compuestos polimerizables, los dispersantes poliméricos y otros aditivos en la composición de tinta.

5 Dependiendo de la aplicación se puede utilizar un tensioactivo con una tensión superficial dinámica alta, baja o intermedia. Los tensioactivos de silicona son conocidos por lo general por tener tensiones superficiales dinámicas bajas mientras que los tensioactivos fluorados son conocidos por tener tensiones superficiales dinámicas altas.

10 Los tensioactivos fluorados asequibles comercialmente útiles con por ejemplo los fluoro-tensioactivos de la gama Zonil® de DUPONT y los fluoro-tensioactivos de la gama Fluorad® de 3M. Otros tensioactivos fluorados se describen p. ej. en el documento EP 1412438 A (3M).

15 Los tensioactivos de silicona se prefieren con frecuencia en tintas para inyección de tinta curables, especialmente los tensioactivos de silicona reactivos, que son susceptibles de ser polimerizados junto con los compuestos polimerizables durante la etapa de curado.

20 Los tensioactivos de silicona asequibles comercialmente útiles son con frecuencia tensioactivos de polisiloxano, especialmente polisiloxanos modificados con poliéteres, preferiblemente con una o más funcionalidades acrilato con el fin de volverlos polimerizables.

25 Los ejemplos de los tensioactivos de silicona asequibles comercialmente útiles son los suministrados por BYK CHEMIE GMBH (incluyendo Byk®-302, 307, 310, 331, 333, 341, 345, 346, 347, 348, UV3500, UV3510 y UV3530), los suministrados por TEGO CHEMIE SERVICE (incluyendo Tego Rad® 2100, 2200N, 2250, 2300,2500, 2600 y 2700), Ebecryl® 350 un diacrilato de polisiloxano y Ebecryl® 1360 un hexaacrilato de polisiloxano de CYTEC INDUSTRIES BV y la serie Efka®-3000 (incluyendo Efka®-3232 y Efka®-3883) de EFKA CHEMICALS B.V..

#### **Métodos de impresión por medio de inyección de tinta**

30 El método de impresión por medio de inyección de tinta de acuerdo con la presente invención comprende la etapa de aplicación de una capa que tiene una composición como se ha definido antes para el líquido o la tinta curables sobre un sustrato.

35 En una realización preferida del método de impresión por medio de inyección de tinta, la capa aplicada es un imprimador de color blanco, que contiene preferiblemente un pigmento de dióxido de titanio. Los imprimadores de color blanco se pueden utilizar ventajosamente, por ejemplo, sobre sustratos transparentes para potenciar el contraste y la intensidad de las tintas coloreadas. Las tintas curables de color blanco se utilizan después para las denominadas "impresión de superficie" o "impresión al reverso" para formar una imagen de reflexión sobre un sustrato transparente. En la impresión de superficie, se forma un fondo de color blanco sobre un sustrato transparente utilizando una tinta de color blanco y sobre eso adicionalmente, se imprime una imagen en color, donde  
40 después se observa la imagen final formada en la cara impresa. En la denominada impresión al reverso, se forma una imagen en color sobre un sustrato transparente utilizando tintas coloreadas y después se aplica una tinta de color blanco sobre las tintas coloreadas, y la imagen final formada es observa a través del sustrato transparente. En una realización preferida una tinta coloreada para inyección de tinta se eyecta sobre una tinta de color blanco curada parcialmente por medio de inyección de tinta. Si la tinta de color blanco solo está parcialmente curada, se observa  
45 una humectabilidad mejorada de la tinta coloreada sobre la capa de tinta de color blanco. El curado parcial inmoviliza la tinta sobre la superficie del sustrato. Una prueba rápida para verificar que la tinta de color blanco para inyección de tinta está parcialmente curada puede realizarse frotando un dedo o una tela a lo largo de la superficie impresa, con lo que se observa que la tinta se puede correr o difuminar sobre la superficie.

50 En otra realización preferida del método de impresión por medio de inyección de tinta, la capa aplicada es una capa incolora. Esta capa puede estar presente como imprimador, por ejemplo, para mejorar la adherencia de la imagen, o como una capa más externa, por ejemplo, para mejorar el brillo de la imagen.

55 La capa anterior se aplica preferiblemente mediante una técnica de impresión seleccionada del grupo que consiste en la impresión por medio de inyección de tinta, la impresión flexográfica, impresión indirecta por transferencia y serigrafía.

60 Alternativamente, la capa anterior se aplica por medio de una técnica de recubrimiento seleccionada del grupo que consiste en recubrimiento por inmersión, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por extrusión, recubrimiento giratorio, recubrimiento de tolva deslizante y recubrimiento de cortina.

**Medios de impresión mediante inyección de tinta**

Los líquidos y tintas curables de acuerdo con la presente invención se pueden eyectar por medio de uno o más cabezales de impresión eyectando pequeñas gotitas de tinta de una manera controlada a través de boquillas sobre una superficie receptora de la tinta, que se está moviendo con relación al cabezal o a los cabezales de impresión.

5 Un cabezal de impresión preferido para el sistema de impresión mediante inyección de tinta es un cabezal piezoeléctrico. La impresión piezoeléctrica por medio de inyección de tinta está basada en el movimiento de una transductor cerámico piezoeléctrico cuando se aplica al mismo un voltaje. La aplicación de un voltaje cambia la forma del transductor cerámico piezoeléctrico en el cabezal de impresión creando un vacío, que después se rellena con tinta. Cuando se retira de nuevo el voltaje, la cerámica se expande a su forma original, eyectando una gota de tinta desde el cabezal de impresión. Sin embargo el método de impresión por medio de inyección de tinta de acuerdo con la presente invención no está restringido a la impresión piezoeléctrica por medio de inyección de tinta. Se pueden utilizar otros cabezales de impresión para inyección de tinta e incluyen varios tipos, tales como un tipo continuo y una gota térmica, electrostática y acústica en el tipo a demanda.

15 A velocidades de impresión elevadas, las tintas deben ser eyectadas rápidamente desde los cabezales de impresión, lo que plantea algunas restricciones a las propiedades físicas de la tinta, p. ej. una baja viscosidad a la temperatura de eyección, que puede variar de 25°C a 110°C, una energía superficial tal que la boquilla del cabezal de impresión pueda formar las pequeñas gotitas necesarias, una tinta homogénea susceptible de conversión rápida en una zona impresa seca,...

20 El cabezal de impresión por medio de inyección de tinta normalmente explora una y otra vez en una dirección transversal a lo largo de la superficie receptora de la tinta en movimiento. A menudo la impresora de inyección de tinta no imprime de vuelta. Se prefiere la impresión bidireccional para obtener un alto rendimiento de área. Otro método de impresión preferido es por medio de un "procedimiento de impresión de un solo paso", que se puede realizar mediante la utilización de cabezales de impresión para inyección de tinta para ancho de página o cabezales de impresión para inyección de tinta de múltiples etapas sucesivas que cubren la anchura completa de la superficie receptora de la tinta. En un procedimiento de impresión de un solo paso los cabezales de impresión para inyección de tinta por lo común permanecen estacionarios y la superficie receptora de la tinta se transporta bajo los cabezales de impresión para inyección de tinta.

**Medios de curado**

35 Los líquidos y las tintas curables de acuerdo con la presente invención se pueden curar exponiéndolos a radiación actínica, por medio de curado térmico y/o por medio de curado con haz de electrones. Los líquidos y las tintas curables que comprenden un fotoiniciador de difusión dificultada se curan preferiblemente por medio de curado mediante radiación, más preferiblemente mediante radiación ultravioleta. Los líquidos y las tintas curables que no comprenden iniciador se curan por medio de curado con haz de electrones.

40 Los medios de curado se pueden disponer combinados con el cabezal de impresión de la impresora de inyección de tinta, desplazándose con el mismo de manera que el líquido curable se exponga a la radiación de curado muy brevemente después de haber sido eyectado.

45 En tal disposición puede ser difícil proporcionar una fuente de radiación suficientemente pequeña conectada a, y desplazándose, con el cabezal de impresión. Por lo tanto, se puede emplear una fuente de radiación fija estática, p. ej. una fuente de curado de luz UV, conectada a la fuente de radiación por medio de medios conductores de radiación flexible tales como un haz de fibra óptica o un tubo flexible internamente reflector.

50 Alternativamente, la radiación actínica se puede suministrar desde una fuente fijada al cabezal de radiación por medio de una disposición de espejos que incluye un espejo sobre el cabezal de radiación.

55 La fuente de radiación no dispuesta para moverse con el cabezal de impresión cabezal de impresión, puede ser también una fuente de radiación elongada que se extiende transversalmente a lo largo de la superficie receptora de la tinta que se vaya a curar y adyacente al recorrido transversal del cabezal de impresión de manera que las hileras de imágenes subsiguientes formadas por medio del cabezal de impresión se pasan, por etapas o continuamente, por debajo de esa fuente de radiación.

60 Se puede emplear cualquier fuente de luz ultravioleta, con tal que parte de la luz emitida pueda ser absorbida por el fotoiniciador o sistema fotoiniciador, como fuente de radiación, tal como, una lámpara de mercurio de alta o baja presión, un tubo catódico frío, una luz negra, un LED ultravioleta, un láser ultravioleta, y una lámpara de flash. De estas, la fuente preferida es la que muestra una contribución de longitud de onda UV relativamente larga que tiene una longitud de onda dominante de 300-400 nm. Específicamente, se prefiere una fuente de luz UV-A debido a la dispersión de luz reducida de la misma que da como resultado un curado interior más eficiente.



La radiación UV se clasifica por lo general como UV-A, UV-B, y UV-C como sigue:

- UV-A: de 400 nm a 320 nm
- UV-B: de 320 nm a 290 nm
- UV-C: de 290 nm a 100 nm.

5 Además, es posible el curado de la imagen utilizando, consecutivamente o simultáneamente, dos fuentes de luz de diferentes longitudes de onda o iluminancia. Por ejemplo, la primera fuente de UV se puede seleccionar para que sea rica en UV-C, en particular en el intervalo de 260 nm a 200 nm. La segunda fuente de UV puede después ser rica en UV-A, p. ej. una lámpara de galio dopado, o una lámpara diferente con UV-A y UV-B elevadas. Se ha encontrado que el uso de dos fuentes de UV tiene ventajas p. ej. una velocidad de curado rápido.

10 Para facilitar el curado, la impresora de inyección de tinta a menudo incluye una o más unidades de agotamiento de oxígeno. Las unidades de agotamiento de oxígeno colocan un manto de nitrógeno u otro gas relativamente inerte (p. ej. CO<sub>2</sub>), con posición ajustable y concentración de gas inerte ajustable, con el fin de reducir la concentración de oxígeno en el entorno de curado. Los niveles de oxígeno residual se mantienen por lo común tan bajos como 200 ppm, pero se encuentran por lo general en el intervalo de 200 ppm a 1200 ppm.

15 El curado térmico se puede realizar con respecto a la imagen mediante el uso de un cabezal térmico, una aguja térmica, estampado en caliente, un rayo láser, etc. Si se utiliza un rayo láser, después se utiliza preferiblemente un láser infrarrojo combinado con un tinte infrarrojo en la tinta curable.

20 Cuando se emplean haces de electrones, la cantidad de exposición del haz de electrones antedicho se controla preferiblemente para que se encuentre en el intervalo de 0,1-20 Mrad. Una cantidad de exposición de no más de 0,1 Mrad no da como resultado un curado suficiente de los líquidos y tintas curables. No se prefiere una cantidad de exposición de más de 20 Mrad puesto que es capaz de evitar el deterioro de soportes deteriorados, especialmente pape y ciertos tipos de plásticos. Están aceptados como sistemas de exposición de haces de electrones, por ejemplo, un sistema de barrido, un sistema de haz en cortina, y un sistema de haz ancho. El voltaje de aceleración apropiado durante la exposición al haz de electrones es de 100 a 300 kV. La ventaja más importante de la utilización de un sistema de exposición de haces de electrones, en comparación con la exposición a radiación ultravioleta, es que para imprimir sobre juguetes y materiales para embalajes de alimentos se pueden utilizar líquidos y tintas curables que carecen de un iniciador. Por tanto, no pueden ocurrir problemas toxicológicos debido a la extracción del iniciador.

### 35 Preparación de tintas curables

El tamaño medio y la distribución de partícula es una característica importante de las tintas para inyección de tinta. La tinta para inyección de tinta se puede preparar precipitando o moliendo el pigmento en el medio de dispersión en presencia del dispersante.

40 Los aparatos de mezclado pueden incluir una amasadora a presión, una amasadora abierta, una mezcladora planetaria, un agitador Dissolver, y una Dalton Universal Mixer. Los aparatos de molienda y dispersión adecuados son un molino de bolas, un molino de perlas, un molino de coloides, un dispersador de alta velocidad, una trituradora de rodillo doble, un molino de microesferas, un acondicionador de pintura, y una trituradora de rodillos triples. Las dispersiones se pueden preparar también utilizando energía ultrasónica.

45 Se pueden utilizar muchos tipos diferentes de materiales como medios de molturación, tales como vidrios, cerámicas, metales, y plásticos. En una realización preferida, los medios trituración pueden comprender partículas, preferiblemente de forma sustancialmente esférica, p. ej. cuentas que consisten esencialmente de una resina polimérica o cuentas de óxido de circonio estabilizado con itrio.

50 En los procedimiento de mezclado, molturación y dispersión, cada procedimiento se realiza con refrigeración para evitar la acumulación de calor, y en tanto que sea posible en condiciones de iluminación de las que se ha excluido sustancialmente la radiación actínica.

55 La tinta para inyección de tinta puede contener más de un pigmento, y se puede preparar utilizando dispersiones separadas de cada pigmento, o alternativamente se pueden mezclar y moler simultáneamente varios pigmentos al preparar la dispersión.

60 El procedimiento de dispersión se puede llevar a cabo en un modo continuo, por lotes o por semi-lotes.

Las cantidades y proporciones preferidas de los ingredientes del producto de trituración con el molino variará ampliamente dependiendo de los materiales específicos y de las aplicaciones pretendidas. Los contenidos de la mezcla de molturación comprenden el producto de trituración con el molino y los medios de molturación. El producto de trituración con el molino comprende el pigmento, el dispersante polimérico y un portador líquido. Para las tintas

para inyección de tinta, el pigmento está presente por lo común en el producto de trituración con el molino de 1 a 50 % en p., excluyendo los medios de molturación. La razón en peso de pigmento con relación al dispersante polimérico es de 20:1 a 1:2.

5 El tiempo de molturación puede variar ampliamente y depende del pigmento, los medios mecánicos y de las condiciones de residencia seleccionadas, el tamaño de partícula inicial y final deseado, etc. En la presente invención se pueden preparar dispersiones de pigmento con un tamaño medio de partícula de menos de 100 nm.

10 Una vez completada la molturación, los medios de molturación se separan del producto particulado molido (en forma de una dispersión seca o líquida) utilizando técnicas de separación convencionales, tales como mediante filtración, mediante cribado a través de un tamiz de malla, y similares. A menudo la criba se puede incorporar al molino, p. ej. para un molino de microesferas. El producto concentrado de pigmento molido se separa preferiblemente de los medios de molturación por medio de filtración.

15 En general es deseable elaborar las tintas para inyección de tinta en forma de un producto molido con molino concentrado, que con posterioridad se diluye a la concentración apropiada para uso en el sistema de impresión por medio de inyección de tinta. Esta técnica permite la preparación de una mayor cantidad de tinta pigmentada a partir del equipo. Por medio de dilución, la tinta para inyección de tinta se ajusta a la viscosidad, la tensión superficial, el color, el tono, la densidad de saturación, y la cobertura de la zona de impresión deseados para la aplicación concreta.

## EJEMPLOS

### Materiales

25 Todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos fueron fácilmente asequibles de fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Belgium) y Acros (Belgium) a no ser que se especifique lo contrario. El agua utilizada fue agua desionizada.

30 **RT355D** es una abreviatura para Cinquasia<sup>®</sup> Magenta RT-355-D, un pigmento de quinacridona, asequible de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

35 **PY150** Chromophtal<sup>®</sup> Yellow LA2, es una abreviatura utilizada para un pigmento I.C. Pigment Yellow 150 de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

**PY150-2** es una abreviatura utilizada para Yellow Pigment E4GN-GT, un pigmento I.C. Pigment Yellow 150 de LANXESS.

40 **PB15:4** es una abreviatura utilizada para Hostaperm<sup>®</sup> Blue P-BFS, un pigmento I.C. Pigment Blue 15:4 de Clariant.

**S35000** es una abreviatura utilizada para SOLSPERSE<sup>®</sup> 35000, un hiperdispersante de polietilenimina-poliéster de NOVEON.

45 **S39000** es una abreviatura utilizada para SOLSPERSE<sup>®</sup> 39000, un hiperdispersante de polietilenimina-poliéster de NOVEON.

**S35000-SOL** es una solución al 30% en peso de S35000 en VEEA.

50 **S39000-SOL** es una solución al 30% en peso de S39000 en VEEA.

**DB162** es una abreviatura utilizada para el dispersante polimérico Disperbyk<sup>®</sup> 162 asequible de BYK CHEMIE GMBH del que se eliminó la mezcla disolvente de acetato de 2-metoxi-1-metiletil, xileno y acetato de n-butilo se eliminó.

55 **VEEA** es acrilato de 2-(viniletoksi)etilo, un monómero difuncional asequible de NIPPON SHOKUBAI, Japan.

**DPGDA** es diacrilato de dipropilenglicol de SARTOMER.

**SR489** es acrilato de tridecilo de SARTOMER.

60 **M600** es hexaacrilato de dipentaeritritol y una abreviatura de Miramer<sup>®</sup> M600 asequible de RAHN AG.

**M4004** es tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado (PPTTA) asequible de RAHN AG.

SR399LV es un pentaacrilato de dipentaeritrol de baja viscosidad y una abreviatura de Sartomer® 399LV asequible de SARTOMER.

5 MVE es monoviniléter de etilenglicol asequible de BASF.

DVE es diviniléter de trietilenglicol asequible de BASF.

MMA es metacrilato de N-decilo asequible de ABCR GMBH.

10 DMA es dimetacrilato de tetraetilenglicol y una abreviatura de Sartomer® 209 asequible de SARTOMER.

DAET es Bis(b-aliloxietil)éter asequible de PFALTZ & BAUER.

15 DAES es succinato de dialilo asequible de ALDRICH.

SR256 es acrilato de 2-(2-etoxi etoxi)etilo y una abreviatura de SARTOMER® SR256 asequible de SARTOMER.

Succinato de acriloloxietilo asequible de ALDRICH.

20 Irgacure® 127 es 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil]-2-metil-propan-1-ona, un fotoiniciador asequible de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

Darocur® ITX es 2- isopropilisotioxantona, un fotoiniciador asequible de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

25 Darocur® 1173 es 2-hidroxi-2-metilpropiofenona, un fotoiniciador asequible de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

KIP150 es oligo[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil]propanona] y una abreviatura de ESACURE® KIP150 asequible de LAMBERTI.

30 Genopol® TX1 es un derivado de tioxantona polimérico, útil como fotoiniciador, asequible de RAHN AG.

Genopol® AB1 es un derivado aminobenzoato polimérico, útil como un sinergista para composiciones curables mediante UV, asequible de RAHN AG.

35 Tegosol es una solución al 1 % en p. de TEGO® Rad 2100 en VEEA, TEGO® Rad 2100 es un tensioactivo asequible de TEGO CHEMISE SERVICES GMBH.

Byksol es una solución al 1 % en p. de Byk®-333 en VEEA, Byk®-333 es un tensioactivo asequible de BYK CHEMIE GMBH.

40 BHT es una abreviatura de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, asequible de ALDRICH CHEMICAL CO.

MPH es una abreviatura de 4-metoxifenol, asequible de ALDRICH CHEMICAL CO.

45 Genorad® 16 es un inhibidor de la polimerización de RAHN AG.

PET100 es un sustrato de PET 100 µm no suscrito con una capa antiabotamiento en la parte posterior con propiedades antiestáticas asequible de AGFA-GEVAERT N.V. como P100C PLAIN/ABAS.

## 50 **Métodos de medición**

### **1. Nivel de TDE**

55 El nivel de TDE representa la cantidad de sustancias volátiles extraíbles por medio de desorción térmica. La cantidad de sustancias volátiles extraíbles se determina sobre revestimientos completamente curados por medio de un método de desorción térmica directa, es decir sin preparación de la muestra. El revestimiento completamente curado sobre un sustrato PET100 que tiene una capa de apoyo se analizó con un Gerstel® TDS2 Thermo Desorption System de Gerstel GmbH & Co. KG utilizando como condiciones de funcionamiento: se analizaron 1,54 cm<sup>2</sup> del revestimiento curado durante 10 minutos a 150°C con una evaluación mediante GC en línea de la intensidad de los picos para los componentes desorbidos. El programa del horno se ajustó a 40°C durante 30 segundos, seguido de un aumento de temperatura a una velocidad de 15°C/minuto hasta 300°C, y mantenimiento de la muestra a 300°C a lo largo de 5 minutos. La columna cromatográfica fue una columna Db1 de J&W (30m x 0,32mm, grosor de la película 1 µm); el gas portador fue He a una velocidad de flujo de 2 mL/min. Los compuestos desorbidos fueron atrapados sobre TenaxTA a -60°C.

60

5 El revestimiento de la parte posterior del sustrato PET100 contenía compuestos volátiles, incluyendo NMP. La cantidad detectada de NMP se utilizó como un patrón interno para calcular la cantidad de compuestos volátiles del revestimiento curado expresada en ppm ( $\mu\text{g}$  de compuesto extraíble por g de líquido curable). La cantidad de compuestos volátiles del revestimiento curado se obtiene restando la cantidad de compuestos volátiles del sustrato de PET100 de la cantidad total de compuestos volátiles del revestimiento curado y del sustrato PET100. Esta cantidad es muy dependiente de la composición del líquido curable. La escala de evaluación utilizada para los ejemplos se proporciona por medio de la Tabla 7.

Tabla 7

Total cantidad de componentes desorbidos del revestimiento curado	Evaluación
> 5.000 ppm	mala
> 3.000 ppm	escasa
1.000 – 3.000 ppm	aceptable
< 1.000 ppm	bueno
< 500 ppm	muy buena

10

### **3. Olor**

El olor fue evaluado por medio de un panel de tres personas con su nariz.

15

### **4. Grado de curado**

20 El grado de curado se somete a ensayo en un revestimiento inmediatamente después del curado con luz UV. El revestimiento curado se frota con un bastoncillo de algodón Qtip. Cuando no se daña la superficie, el revestimiento está completamente curado. Cuando se puede dañar algo revestimiento curado, el revestimiento está solo curado parcialmente. Cuando se daña todo el revestimiento durado, el revestimiento no está curado.

20

### **5. Viscosidad**

25 La viscosidad de las formulaciones se midió por medio del uso de un viscosímetro Brookfield DV-II+ a 25°C a 3 rotaciones por minuto (RPM) utilizando un husillo CPE 40. Se consideró que una viscosidad de menos de 50 mPa.s era adecuada para la impresión por medio de inyección de tinta.

25

### **6. Fragilidad**

30 La fragilidad se sometió a ensayo en un revestimiento después del curado completo del revestimiento con luz UV en una atmósfera inerte de nitrógeno. La composición curable se aplica como revestimiento sobre una película de PET transparente. Después del curado, el revestimiento curado se curva. Las capas frágiles se separan en trozos del soporte, mientras que los revestimiento flexibles permanecen intactos.

30

### **7. Tamaño medio de partícula**

40 El tamaño medio de partícula del las dispersiones de pigmento se determinó por medio de espectroscopia de correlación fotónica a una longitud de onda de 633 nm con un láser HeNe a 4mW sobre una muestra diluida de la dispersión de pigmento. El analizador del tamaño de partícula utilizado fue Malvern® Nano-S asequible de Goffin-Meyvis.

40

45 La muestra se preparó por medio de la adición de una gota de dispersión a una cubeta que contenía 1,5 mL de acetato de etilo y se mezcló hasta que se obtuvo una muestra homogénea. El tamaño de partícula medido es un valor promedio de 3 mediciones consecutivas que consistieron en 6 rondas de 20 segundos.

45

### **8. Estabilidad de la composición curable**

50 La estabilidad de la composición curable se evaluó mediante la comparación de la viscosidad de la composición recién preparada y la viscosidad después de un tratamiento térmico de 6 días a 83°C. Las composiciones muy inestables se volvieron sólidas después de este tratamiento térmico. Las composiciones muy estables tienen una viscosidad con un aumento de viscosidad limitado a 25 % de la composición de nueva aportación. Puesto que ésta es una prueba muy severa, se considera que las composiciones son estables cuando la formulación no se solidifica en absoluto (incluso no parcialmente) después del tratamiento térmico.

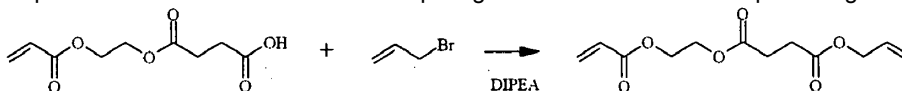
50

**EJEMPLO 1**

Este ejemplo ilustra la síntesis de compuestos polimerizables A adecuados para tintas curables de acuerdo con la presente invención. Los ejemplos se proporcionan para diferentes tipos de compuestos polimerizables.

**Compuesto polimerizable PC-1.**

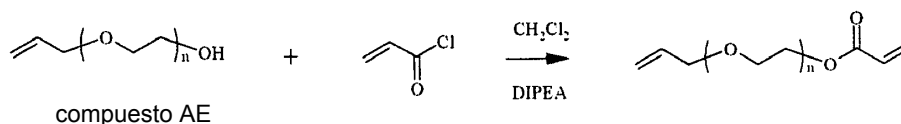
La síntesis del compuesto éster alílico de acrilato PC-1 prosiguió de acuerdo con el esquema siguiente:



Se disolvieron 30 g (0,14 moles) de succinato de acrililoietilo en 150 mL de acetona. Se añadieron 28 mL (0,16 moles) de diisopropiletilamina y 20 mg de BHT. Se añadieron 20 g (0,16 moles) de bromuro de alilo y la mezcla se sometió a reflujo durante dos horas. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se volvió a disolver en 200 mL de cloruro de metileno. La fracción de cloruro de metileno se extrajo dos veces con 150 mL de NaOH 1 N, una vez con 150 mL agua y dos veces con 150 mL de HCl 1 N. La fracción orgánica se secó sobre MgSO<sub>4</sub>, se añadieron 30 mg de BHT y el disolvente se eliminó a presión reducida. El PC-1 se purificó en una columna Merck SVP D40 (Si60 15-40 μm, 90 g) mediante el uso de una elución en gradiente por etapas de cloruro de metileno/hexano 30/70 a cloruro de metileno (isocrática 30/70 15 minutos, seguido inmediatamente de cloruro de metileno al 100 % 34 minutos) mediante el uso de una velocidad de flujo de 40 mL/min. Se añadieron 10 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente. se aislaron 16,6 g de PC-1.

**Compuestos polimerizables PC-2, PC-3 y PC-4**

Los aliléter acrilatos PC-2, PC-3 y PC-4 se prepararon todos de la misma manera de acuerdo con el esquema siguiente:



Se disolvieron 0,14 moles del aliléter apropiado (= compuesto AE) en 100 mL de cloruro de metileno. Se añadieron 29,3 mL (0,17 moles) de diisopropiletilamina en 30 mL de cloruro de metileno. Se añadió gota a gota una solución de 14,5 mL (15,93 g, 0,17 moles) de cloruro de acrililo en 20 mL de cloruro de metileno, mientras la temperatura se mantenía entre 10 y 20°C.

La reacción se dejó continuar durante una hora y media. La mezcla de reacción se extrajo tres veces con 100 mL de NaOH 2N, una vez con 100 mL agua y dos veces con 100 mL de HCl 2 N. La fracción orgánica se secó sobre MgSO<sub>4</sub>, se añadieron 20 mg de BHT y el disolvente se evaporó a presión reducida.

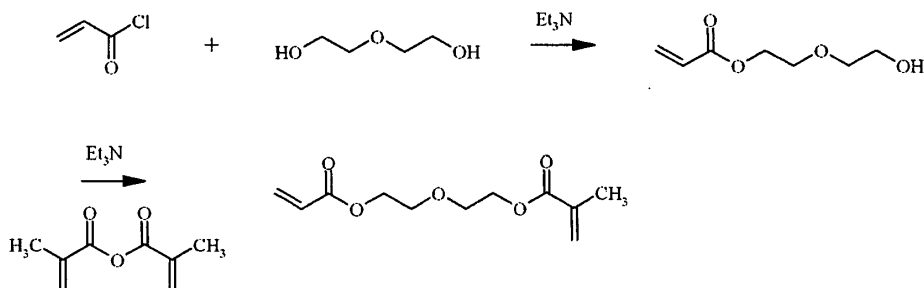
Para el compuesto polimerizable PC-2, el compuesto AE (n=4) se preparó de acuerdo con Perret-Aebi et al., *Angewandte Chemie, International Edition* (2004), 43(34), 4482-4485. El PC-2 se purificó en una columna Merck SVP D40 (Si60 15-40 μm, 90 g) mediante el uso de cloruro de metileno como eluyente a una velocidad de flujo de 40 mL/min. Se añadieron 10 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente. Se aislaron 17,25 g de compuesto polimerizable PC-2.

Para el compuesto polimerizable PC-3, el compuesto AE (n=2) fue asequible de FLUKA. El compuesto polimerizable PC-3 se purificó en un sistema Prochrom LC80, mediante el uso de sílice esférica de 10 μm Kromasil 60A. Se utilizó una elución en gradiente de cloruro de metileno al 100 % a cloruro de metileno/metanol 95/5, a lo largo de 26 minutos, a una velocidad de flujo de 150 mL/min. Se añadieron 10 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente.

Para el compuesto polimerizable PC-4, el compuesto AE (n=1) fue asequible de ALDRICH. El compuesto polimerizable PC-4 se purificó en una columna Merck SVP D40 (Si60 15-40 μm, 90 g) mediante el uso de una elución en gradiente por etapas de cloruro de metileno al 100% a cloruro de metileno/metanol 99/1 (elución isocrática 25 min con cloruro de metileno al 100%, seguido inmediatamente de elución con cloruro de metileno/metanol 99/1). Se añadieron 10 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente.

**Compuestos polimerizables comparativos**

Un monómero comparativo CM-1 se sintetizó de acuerdo con el esquema siguiente:



#### Monoacrilato de dietilenglicol:

5 Se disolvieron 25 g (0,235 moles) de dietilenglicol en 150 mL de THF. Se añadieron 18 mL (0,13 moles) de trietilamina, seguido de la adición gota a gota de 10,8 g (8 mL, 0,12 moles) de cloruro de aciloilo. La temperatura de reacción se mantuvo por debajo de 30°C. La reacción se dejó continuar durante 2 horas a temperatura ambiente. El hidrocloreto de trietilamina precipitado se eliminó mediante filtración, se añadieron 100 mg de BHT y el disolvente se eliminó a presión reducida. El monoacrilato de dietilenglicol se purificó sobre un sistema Prochrom LC80, mediante el uso de sílice esférica de 10 µm Kromasil 60A. Se utilizó como eluyente cloruro de metileno/acetato de etilo 60/40 a una velocidad de flujo de 200 mL/min. Se añadieron 10 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente. Se aislaron 9,4 g de monoacrilato de dietilenglicol.

#### Monómero comparativo CM-1:

15 Se disolvieron 8,1 g (51 mmoles) de monoacrilato de dietilenglicol en 40 de cloruro de metileno. Se añadieron 7,7 mL (55 mmoles) de trietilamina y 7,9 g (51 mmoles) de anhídrido metacrílico. La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 3 horas. El disolvente se evaporó a presión reducida y el monómero comparativo 1 se purificó sobre un sistema Prochrom LC80, mediante el uso de sílice esférica de 10 µm Kromasil 60A. Se utilizó como eluyente cloruro de metileno/acetato de etilo 93/7 a una velocidad de flujo de 200 mL/min. Se añadieron 10 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente. Se aislaron 6,5 g del monómero comparativo CM-1.

#### EJEMPLO 2

25 Este ejemplo ilustra la influencia de los porcentajes en peso de los compuestos A, B y/o C en la composición polimerizable del líquido curable por medio de radicales libres.

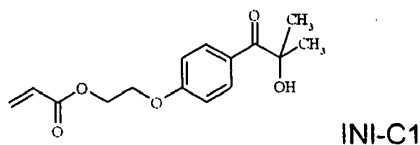
#### Preparación de los líquidos curables mediante radicales libres

30 Todos los líquidos curables mediante radicales libres COMP-1 a COMP-7 e INV-1 a INV-28 se prepararon de la misma manera de acuerdo con Tabla 8.

35 La preparación se ilustra para el líquido de la invención INV-10. El líquido INV-10 se preparó mezclando 58,50 g de VEEA, 9,75 g de DPGDA, 29,25 g de M600 y 2,50 g de INI-C1 como composición polimerizable durante 20 minutos. Después se añadieron 30 mg de BYK333 como tensioactivo a la composición polimerizable y el líquido curable por medio de radicales libres obtenido se agitó a lo largo de 30 minutos. Todos los líquidos curables mediante radicales libres preparador contuvieron 30 mg de BYK333 y 2,50 g de fotoiniciador.

40 El compuesto INI-C1 es un fotoiniciador polimerizable que tiene un grupo acrilato. Por lo tanto, se debe tener en cuenta como compuesto B para calcular los porcentajes en peso de los compuestos A, B y C en la composición polimerizable del líquido curable por medio de radicales libres. La Tabla 8 muestra los porcentajes en peso de todos los demás compuestos A, B y/o C en la composición polimerizable, basándose todos en el peso total de la composición polimerizable.

45 El fotoiniciador polimerizable INI-C1 se preparó de acuerdo con la síntesis descrita en el Ejemplo 2 del documento DE 3534645 A (MERCK PATENT GMBH).



En varios líquidos curables por medio de radicales libres, por ejemplo, los líquidos COMP-1 a COMP-5, los 2,50 g de fotoiniciador polimerizable INI-C1 se remplazaron por 2,50 g del fotoiniciador difuncional, no polimerizable, Irgacure® 127 (= INI-A1 de [Tabla 2](#)). En esos casos, la última columna de % en p. de INI-C1 en la [Tabla 8](#) permanece vacía.

5

## Bioactivo

Líquido	Compuesto A		Compuesto B		Compuesto C		INI-C1
	Tipo	% en p.	Tipo	% en p.	Tipo	% en p.	% en p.
COMP-1	VEEA	3,05	DPGDA	96,95	---	---	---
COMP-2	VEEA	27,29	DPGDA	72,71	---	---	---
COMP-3	VEEA	51,52	DPGDA	48,48	---	---	---
COMP-4	VEEA	75,76	DPGDA	24,24	---	---	---
COMP-5	VEEA	41,05	SR489	58,95	---	---	---
COMP-6	---	---	---	---	M600	97,50	2,50
COMP-7	VEEA	19,50	---	---	M600	78,00	2,50
INV-1	VEEA	100,00	---	---	---	---	---
INV-2	VEEA	78,32	SR489	21,68	---	---	---
INV-3	VEEA	79,48	DPGDA	20,52	---	---	---
INV-4	VEEA	53,63	---	---	M4004	43,87	2,50
INV-5	VEEA	79,48	---	---	SR399LV	20,52	---
INV-6	VEEA	79,48	---	---	M600	20,52	---
INV-7	VEEA	77,49	---	---	M600	20,01	2,50
INV-8	VEEA	63,38	---	---	M600	34,12	2,50
INV-9	VEEA	48,75	---	---	M600	48,75	2,50
INV-10	VEEA	58,50	DPGDA	9,75	M600	29,25	2,50
INV-11	VEEA	58,51	DPGDA	34,12	M600	4,87	2,50
INV-12	VEEA	58,50	DPGDA	37,05	M600	1,95	2,50
INV-13	VEEA	41,26	DPGDA	38,22	M600	20,52	---
INV-14	VEEA	39,00	DPGDA	29,25	M600	29,25	2,50
INV-15	VEEA	39,00	DPGDA	48,75	M600	9,75	2,50
INV-16	VEEA	29,25	DPGDA	51,19	M600	17,06	2,50
INV-17	VEEA	58,51	DPGDA	34,12	M4004	4,87	2,50
INV-18	VEEA	24,38	SR489	53,62	M600	19,50	2,50
INV-19	PC-4	76,43	---	---	M600	20,52	---
	VEEA	3,05					
INV-20	PC-4	48,75	---	---	---	---	2,50
	VEEA	48,75					
INV-21	PC-4	48,75	---	---	M600	48,75	2,50
INV-22	PC-4	63,38	---	---	M600	34,12	2,50
INV-23	PC-4	58,50	DPGDA	34,12	M600	4,88	2,50
INV-24	PC-1	76,43	---	---	M600	20,52	---
	VEEA	3,05					
INV-25	PC-1	48,75	DPGDA	48,75	---	---	2,50

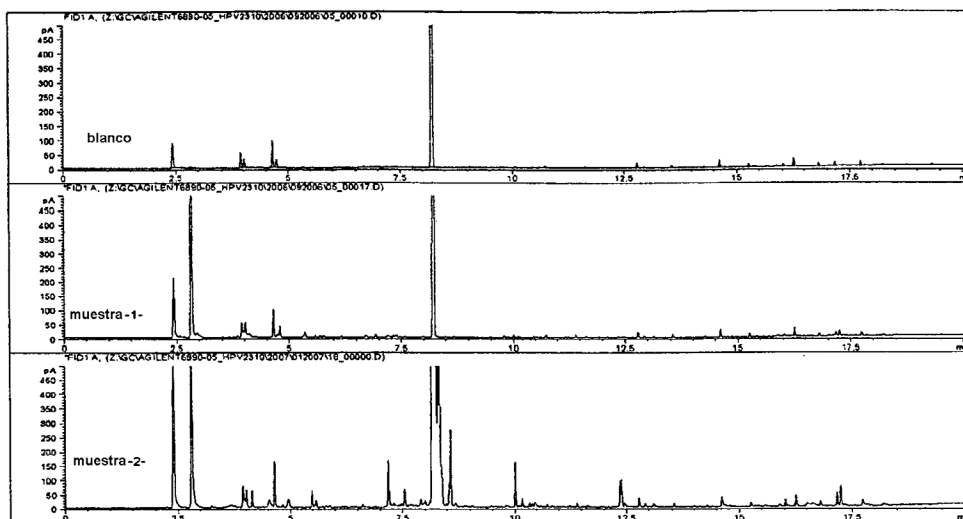
Líquido	Compuesto A		Compuesto B		Compuesto C		INI-C1
	Tipo	% en p.	Tipo	% en p.	Tipo	% en p.	% en p.
INV-26	PC-1	48,75	---	---	M600	48,75	2,50
INV-27	PC-1	63,38	---	---	M600	34,12	2,50
INV-28	PC-1	39,00	DPGDA	48,75	M600	9,75	2,50

**Preparación y evaluación de las muestras curadas**

- 5 Los líquidos curables por medio de radicales libres COMP-1 a COMP-7 e INV-1 a INV-28 se aplicaron revestimiento sobre un sustrato de PET100 mediante el uso de un revestidor de varilla y una varilla electrificada de 10 µm. Cada muestra revestida se curó mediante el uso de un transportador Fusion DRSE-120, equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bulbo D), que transportó las muestras dos veces bajo la lámpara UV sobre una cinta transportador a una velocidad de 10 m/min. Las muestras se curaron en condiciones de inertización con nitrógeno. Antes de colocar una muestra revestida sobre la cinta transportadora, la muestra revestida se montó en una placa de metal y en la parte superior de la placa se colocó una estructura metálica de 1 cm de altura con una ventana de vidrio de cuarzo no absorbente de UV, de manera que se formó una cámara sellada con la muestra revestida en el interior. A
- 10 continuación, el aire atrapado en la cámara se reemplazó por gas nitrógeno mediante la introducción de gas nitrógeno puro en la cámara durante 30 segundos.
- 15 Se encontró que todas las muestras curadas estaban completamente curadas. Cada una de las muestras curadas COMP-1 a COMP-7 e INV-1 a INV-28 se evaluaron después para determinar su cantidad de sustancias volátiles extraíbles y su fragilidad.

20 La diferencia entre las muestras curadas que tienen altas cantidades de sustancias volátiles extraíbles por medio de desorción térmica resulta inmediatamente evidente a partir de los cromatogramas de desorción térmica obtenidos ilustrados más abajo. En el cromatograma superior "blanco" es el cromatogramas de desorción térmica del sustrato PET100 que posee una capa de apoyo, en el cromatograma intermedio "muestra-1" representa el cromatograma obtenido para la muestra curada de INV-6 líquida y en el cromatograma inferior "muestra-2" representa el cromatograma obtenido para la muestra curada de COMP-6 líquida.

25



Todos los resultados se muestran por medio de la Tabla 9.

30

**Tabla 9**

Muestra curada de	Nivel de TDE	Viscosidad	Fragilidad de la tinta curada
COMP-1	malo	OK	OK
COMP-2	malo	OK	OK
COMP-3	malo	OK	OK



Muestra curada de	Nivel de TDE	Viscosidad	Fragilidad de la tinta curada
<b>COMP-4</b>	escaso	OK	OK
<b>COMP-5</b>	escaso	OK	OK
<b>COMP-6</b>	muy bueno	demasiado alta	muy frágil
<b>COMP-7</b>	escaso	demasiado alta	muy frágil
<b>INV-1</b>	muy bueno	OK	OK
<b>INV-2</b>	bueno	OK	OK
<b>INV-3</b>	bueno	OK	OK
<b>INV-4</b>	muy bueno	OK	OK
<b>INV-5</b>	muy bueno	OK	OK
<b>INV-6</b>	muy bueno	OK	OK
<b>INV-7</b>	muy bueno	OK	OK
<b>INV-8</b>	bueno	OK	OK
<b>INV-9</b>	bueno	OK	OK
<b>INV-10</b>	muy bueno	OK	OK
<b>INV-11</b>	muy bueno	OK	OK
<b>INV-12</b>	muy bueno	OK	OK
<b>INV-13</b>	bueno	OK	OK
<b>INV-14</b>	muy bueno	OK	OK
<b>INV-15</b>	muy bueno	OK	OK
<b>INV-16</b>	muy bueno	OK	OK
<b>INV-17</b>	muy bueno	OK	OK
<b>INV-18</b>	muy bueno	OK	OK
<b>INV-19</b>	muy bueno	OK	OK
<b>INV-20</b>	bueno	OK	OK
<b>INV-21</b>	muy bueno	OK	OK
<b>INV-22</b>	muy bueno	OK	OK
<b>INV-23</b>	muy bueno	OK	OK
<b>INV-24</b>	bueno	OK	OK
<b>INV-25</b>	bueno	OK	OK
<b>INV-26</b>	muy bueno	OK	OK
<b>INV-27</b>	muy bueno	OK	OK
<b>INV-28</b>	bueno	OK	OK

A partir de la [Tabla 9](#), debe resultar evidente que los porcentajes en peso de compuestos A, B y/o C en la composición polimerizable del líquido curable por medio de radicales libres determina la cantidad de sustancias volátiles extraíbles incluso cuando se utilizan fotoiniciadores de difusión dificultada y no están presentes otros compuestos volátiles.

5

### EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra que la adición de una gran cantidad de compuesto polimerizable que no encaja en la definición de compuestos A, B o C no conduce a líquidos curables que muestran una baja cantidad de sustancias extraíbles después de su curado.

10

**Preparación de los líquidos curables por medio de radicales libres**

5 Todos los líquidos curables por medio de radicales libres COMP-8 a COMP-11 e INV-29 se prepararon de la misma manera mezclando 67,0 g de VEEA, 20,0 g de un segundo monómero de acuerdo con la Tabla 10, 2,5 g de Irgacure® 127, 2,5 g de Genopol® TX1, 5,0 g de Genopol® AB1 y 3,0 g de BYKSOL. El líquido curable por medio de radicales libres se agitó a lo largo de 30 minutos.

10 La composición polimerizable de los líquidos curables por medio de radicales libres COMP-8 a COMP-11 e INV-29 consistió en 77,8 % en p. de Compuesto A (VEEA) y 22,2 % en p. del segundo monómero basándose en el peso total de la composición polimerizable.

**Preparación y evaluación de las muestras curadas**

15 Las muestras completamente curadas de los líquidos curables por medio de radicales libres COMP-8 a COMP-11 e INV-29 se prepararon exactamente de la misma manera que se ha descrito por medio del EJEMPLO 2.

20 Se determinó la cantidad de sustancias volátiles extraíbles por medio de desorción térmica y se muestra en la Tabla 10.

**Tabla 10**

Muestras curadas de	Segundo monómero	Nivel de TDE
COMP-8	MVE	malo
COMP-9	DVE	malo
COMP-10	MMA	malo
COMP-11	DMA	malo
INV-29	SR399LV	bueno

25 La Tabla 10 muestra que la sustitución de SR399LV (compuesto C) por viniléteres no acrilatados o metacrilatos ya no proporciona un buen nivel de TDE.

**EJEMPLO 4**

30 Este ejemplo ilustra que es necesario que los grupos polimerizables G1 y G2 sean parte del mismo compuesto polimerizable A, y que el compuesto polimerizable A no pueden ser reemplazado por dos compuestos polimerizables, uno que tiene uno o más grupos G1 y el otro que tiene uno o más G2 grupos.

**Preparación de los líquidos curables por medio de radicales libres**

35 Todos los líquidos curables por medio de radicales libres COMP-12 a COMP-15 se prepararon de la misma manera que en el EJEMPLO 3, pero mediante el uso de los compuestos de acuerdo con la Tabla 11.

**Tabla 11**

% en p. de compuesto	COMP-12	COMP-13	COMP-14	COMP-15
SR256	37,25	37,25	---	---
MVE	37,25	---	---	---
DVE	---	37,25	---	---
DPGDA	---	---	37,25	37,25
DAET	---	---	37,25	---
DAES	---	---	---	37,25
SR399LV	20,00	20,00	---	---
M600	---	---	20,00	20,00
Irgacure® 127	2,50	2,50	2,50	2,50
BYKSOL	3,00	3,00	3,00	3,00

**Preparación y evaluación de las muestras curadas**

Se prepararon las muestras aplicables como revestimiento de los líquidos curables por medio de radicales libres COMP-12 a COMP-15 y se curaron exactamente de la misma manera que se ha descrito por medio del EJEMPLO 2.

El grado de curado se determinó cada una de las muestras curadas de los líquidos curables por medio de radicales libres COMP-12 a COMP-15. Únicamente las muestras curadas de los líquidos curables por medio de radicales libres COMP-13 y COMP-14 parecieron estar completamente curadas. Sin embargo, la muestra curada de COMP-13 mostró un fuerte olor. Por lo tanto, solo para la muestra curada de COMP-14 se determinó la cantidad de sustancias volátiles extraíbles por medio de desorción térmica.

Tabla 12

Muestra curada de	Monómero 1	Monómero 2	Grado de curado	Nivel de TDE
COMP-12	monoacrilato	monoviniléter	parcialmente curado	---
COMP-13	diacrilato	diviniléter	completamente curado	---
COMP-14	diacrilato	dialiléter	completamente curado	malo
COMP-15	diacrilato	diéster alílico	parcialmente curado	---

Los resultados de la Tabla 12 se pueden comparar mejor con el resultado obtenido con INV-5 líquida en el EJEMPLO 2 para las muestras curadas de COMP-12 y COMP-13, con INV-19 líquida en el EJEMPLO 2 para la muestra curada de COMP-14 y con INV-24 líquida en el EJEMPLO 2 para la muestra curada de COMP-15.

Debe resultar evidente de los resultados de COMP-12 y COMP-13 que el grupo viniléter y el grupo acrilato tienen que estar presentes en la misma molécula. Se debe obtener la misma conclusión de la combinación de un grupo acrilato y un grupo aliléter en una molécula y de la combinación de un grupo acrilato y un grupo éster alílico en una molécula.

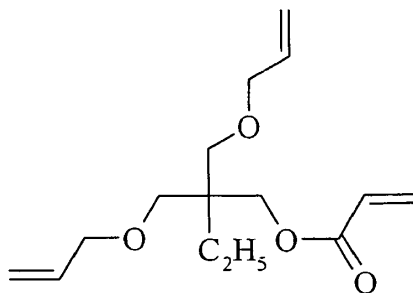
**EJEMPLO 5**

Este ejemplo ilustra que el compuesto polimerizable A puede contener más de un grupo G1 y o G2.

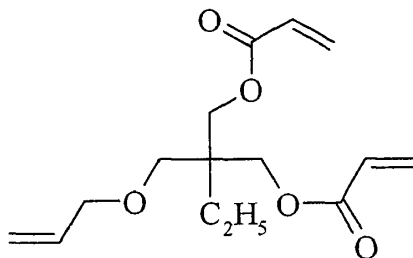
**Preparación de los líquidos curables por medio de radicales libres**

Todos los líquidos curables por medio de radicales libres COMP-16 a COMP-18 e INV-30 a INV-34 se prepararon de la misma manera mezclando 74,5 g de un monómero X de acuerdo con la Tabla 13, 20,0 g de M600, y 2,5 g de Irgacure® 127 y 3,0 g de BYKSOL. Los líquidos curables por medio de radicales libres se agitaron durante 30 minutos.

Monómero ADAE:



Monómero DAAE:



### Preparación y evaluación de las muestras curadas

5 Se prepararon y curaron las muestras aplicables como revestimiento de los líquidos curables por medio de radicales libres COMP-16 a COMP-18 e INV-30 a INV-34 exactamente de la misma manera que se ha descrito por medio del EJEMPLO 2.

10 Se determinó el grado de curado para cada una de las muestras. Solo las muestras curadas de los líquidos curables por medio de radicales libres COMP-17 y COMP-18 no pudieron ser curadas totalmente o solo parcialmente y por lo tanto se determinó la cantidad de sustancias volátiles extraíbles por medio de desorción térmica. Los resultados se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13

Muestra curada de	Monómero X	Núm. de grupos acrilato	Otros grupos		Grado de curado	Nivel de TDE
			Tipo	Núm.		
COMP-16	DPGDA	2	---	0	completamente curado	malo
COMP-17	DAET	0	aliléter	2	no curado	---
COMP-18	DAES	0	éster alílico	2	parcialmente curado	---
INV-30	VEEA	1	viniléter	1	completamente curado	muy bueno
INV-31	PC-4	1	aliléter	1	completamente curado	muy bueno
INV-32	PC-1	1	aliléter	1	completamente curado	bueno
INV-33	ADAE	1	aliléter	2	completamente curado	bueno
INV-34	DAAE	2	aliléter	1	completamente curado	muy bueno

15 A partir de la Tabla 13, debe resultar evidente que se observó una baja cantidad de sustancias volátiles extraíbles cuando el monómero satisfizo los requerimientos de un compuesto polimerizable A de acuerdo con la presente invención.

### 20 **EJEMPLO 6**

Este ejemplo ilustra el efecto sobre las cantidades de sustancias extraíbles después del curado del tipo de fotoiniciador utilizado en los líquidos curables por medio de radiación.

### 25 **Preparación de los líquidos curables por medio de radicales libres**

Todos los líquidos curables por medio de radicales libres COMP-19 y COMP-20 e INV-35 a INV-42 se prepararon de la misma manera que en el EJEMPLO 3, pero mediante el uso de los compuestos de acuerdo con la Tabla 14 y la Tabla 15.

Tabla 14

% en p. de:	COMP-19	COMP-20	INV-35	INV-36	INV-37
VEEA	74,50	74,50	74,50	74,50	74,50
SR399LV	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Darocur® ITX	2,50	---	---	---	---
Darocur® 1173	---	2,50	---	---	---
Irgacure® 127	---	---	2,50	---	---
KIP150	---	---	---	2,50	---
INI-C1	---	---	---	---	2,50
BYKSOL	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00

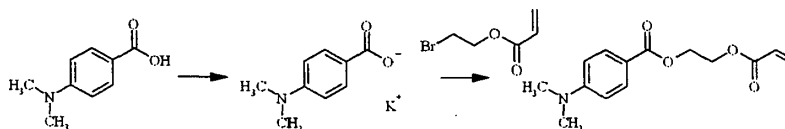
Tabla 15

% en p. de:	INV-38	INV-39	INV-40	INV-41	INV-42
VEEA	72,00	67,00	62,00	67,00	67,00
SR399LV	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Irgacure® 127	2,50	2,50	2,50	---	---
KIP150	---	---	---	5,00	2,50
INI-C1	---	---	---	---	2,50
Genopol® TX1	2,50	2,50	2,50	---	---
Genopol® AB1	---	5,00	---	5,00	5,00
COINI-1	---	---	10,00	---	---
BYKSOL	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00

### Síntesis del co-iniciador COINI-1

5

La síntesis se realizó de acuerdo con el esquema siguiente:



10 Se disolvieron 14,2 g (0,215 moles) de KOH al 85% en 100 mL etanol. La temperatura subió a 30°C. Se añadieron 30 g (0,178 moles) de ácido 4-dimetilaminobenzoico y la mezcla se agitó a lo largo de 90 minutos. El disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se trató con 300 mL de metilo terc-butiléter, se aisló mediante filtración y se secó.

15 Se añadieron 9,4 g (47 mmoles) de sal de potasio de ácido 4-dimetilaminobenzoico a una solución de 10 g (56 mmoles) de acrilato de 2-bromoetilo en 40 mL dimetilacetamida. Se añadió 1 g de BHT y la mezcla se calentó a 60°C durante 2 horas. La reacción se dejó enfriando a temperatura ambiente. El bromuro de potasio formado se eliminó mediante filtración y se añadieron 150 mL de metil-terc-butiléter. La mezcla se extrajo con 150 mL de agua. La fracción orgánica se aisló y se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó a presión reducida. El residuo se volvió a disolver en 150 mL de metil-terc-butiléter y se extrajo con 150 mL de una solución 1 M de NaHCO<sub>3</sub>. La capa orgánica se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó a presión reducida. El residuo se trató con agua. El COINI-1 precipitó del medio, se aisló mediante filtración y se secó. Se aislaron 4,3 g de COINI-1.

### Preparación y evaluación de las muestras curadas

25 Únicamente la muestra curada de COMP-19 mostró un olor fuerte. Todas las demás muestras curadas mostraron ausencia de olor o un olor moderado y se evaluaron para determinar su cantidad de sustancias volátiles extraíbles por medio de desorción térmica. Los resultados se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16

Muestra curada de	Grado de curado	Olor	Nivel de TDE	Viscosidad
COMP-19	completamente curado	olor fuerte	---	OK
COMP-20	completamente curado	olor moderado	malo	OK
INV-35	completamente curado	sin olor	muy bueno	OK
INV-36	completamente curado	olor moderado	bueno	OK
INV-37	completamente curado	sin olor	muy bueno	OK
INV-38	completamente curado	sin olor	muy bueno	OK
INV-39	completamente curado	sin olor	bueno	OK
INV-40	completamente curado	sin olor	bueno	OK
INV-41	completamente curado	sin olor	bueno	OK
INV-42	completamente curado	sin olor	muy bueno	OK

A partir de la Tabla 16, resulta evidente que un fotoiniciador monofuncional muestra una gran cantidad de sustancias volátiles extraíbles por medio de desorción térmica. Se obtuvieron buenos resultados para los fotoiniciadores duo- o polifuncional y los fotoiniciadores poliméricos, pero especialmente con fotoiniciadores polimerizables se observó una cantidad muy pequeña de sustancias volátiles extraíbles por medio de desorción térmica.

#### EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra que la composición polimerizable por medio de radicales libres se puede utilizar para preparar tintas para inyección de tinta curables por medio de radicales libres que exhiben pequeñas cantidades de sustancias extraíbles después de su curado.

#### Preparación de la dispersión de pigmento cian C1

Se preparó una dispersión concentrada de pigmento C1 mezclando durante 30 minutos los componentes de acuerdo con la Tabla 17 en una vasija de 1000 mL mediante el uso de DISPERLUX® YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). La vasija se conectó después a un molino de microesferas de laboratorio EIGER® (de EIGER TORRANCE Ltd.) que tenía una carga de microesferas de 52% con microesferas de óxido de circonio estabilizado con itrio de 0,4 mm ("medios de trituración de circonio con alta resistencia al desgaste" de TOSOH Co.) y moliendo durante 100 minutos. Después de la molienda la dispersión se separó de las cuentas mediante el uso de una tela de filtro.

Tabla 17

Componente	Cantidad
PB15:4	140,0 g
S39000-SOL	466,7 g
Genorad16	14,0 g
VEEA	79,3 g

El tamaño medio de partícula de las dispersiones pigmentadas concentradas C1 fue de 109 nm medido con el Malvern Nano-S.

#### Preparación de las tintas curables

La tinta curable pigmentada comparativa COMP-21 y las tintas curables pigmentadas de la invención INV-43 e INV-44 se prepararon añadiendo a la dispersión de cian C1 los componentes de acuerdo con Tabla 18. Los % en peso (% en p.) de los componentes están basados en el peso total de la tinta curable.

Tabla 18

% en p, de:	COMP-21	INV-43	INV-44
C1	15,00	15,00	15,00
VEEA	18,26	59,50	59,50
SR399LV	---	20,00	---
M600	---	---	20,00
SR256	61,24	---	---
Irgacure® 127	2,50	2,50	2,50
Byksol	3,00	3,00	3,00

### Preparación y evaluación de las muestras curadas

5 Las muestras completamente curadas de la tinta curable pigmentada comparativa COMP-21 y de las tintas curables pigmentadas de la invención INV-43 e INV-44 se prepararon exactamente de la misma manera que se ha descrito por medio del EJEMPLO 2.

10 Se determinó la cantidad de sustancias volátiles extraíbles por medio de desorción térmica y se muestra en la Tabla 19.

Tabla 19

Muestra curada de	Grado de curado	Olor	Nivel de TDE
COMP-21	completamente curado	olor fuerte	malo
INV-43	completamente curado	sin olor	bueno
INV-44	completamente curado	sin olor	muy bueno

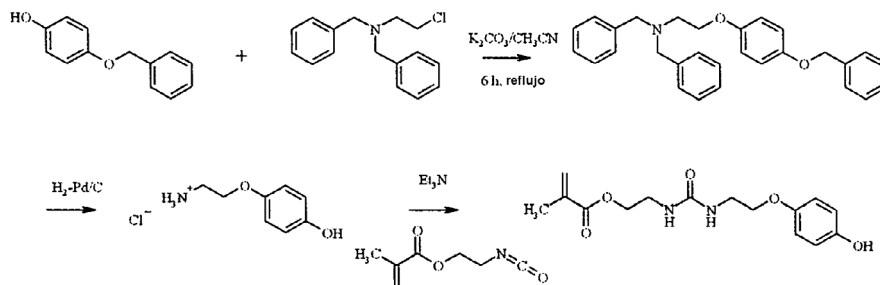
15 A partir de la Tabla 19, resulta evidente que se observaron pequeñas cantidades de sustancias volátiles extraíbles por medio de desorción térmica para las tintas para inyección de tinta curables por medio de radicales libres de acuerdo con la presente invención.

### EJEMPLO 8

20 Este ejemplo ilustra la síntesis de inhibidores polimerizables para las composiciones, líquidos y tintas polimerizables mediante radicales libres de acuerdo con la presente invención.

### Síntesis del Estabilizador-1: Éster 2-[[2-(4-hidroxi-fenoxi)-etil]amino]carbonil]aminoetílico de ácido 2-metil-propenoico

25



### Mono(2-aminoetil)-éter de N,N,O-tribencil-hidroquinona:

30 Se sometieron a refluxo 25 g (84,4 mmoles) hidrocloreto de N,N-dibencil-2-cloroetilamina y 34,5 g (250 mmoles)  $K_2CO_3$  en 320 mL acetonitrilo. Se añadieron 17,25 g (84,6 mmoles) de 4-benciloxifenol y la mezcla de reacción se sometió a refluxo durante 6 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriando a temperatura ambiente y las sales precipitadas se eliminaron mediante filtración. El disolvente se eliminó a presión reducida. Se aislaron 36,1 g del

mono(2-aminoetil)-éter de N,N,O-tribencil-hidroquinona bruto. El mono(2-aminoetil)-éter de N,N,O-tribencil-hidroquinona se purificó mediante el uso de cromatografía en columna preparativa (Kieselgel 60, ciclohexano/acetato de etilo : 20/1. Se aislaron 21,1 g (59%) de mono(2-aminoetil)-éter de N,N,O-tribencil-hidroquinona (p.f. : 45-47°C).

5

**Clorhidrato de mono(2-aminoetil)éter hidroquinona:**

Se disolvieron 25,6 g (60,7 mmoles) de mono(2-aminoetil)-éter de N,N,O-tribencil-hidroquinona en etanol caliente. Se añadieron 7,7 mL de ácido clorhídrico concentrado y 4,7 g de Pd/C y el mono(2-aminoetil)-éter de N,N,O-tribencil-hidroquinona se hidrogenó a 50°C y bajo una presión de 3 atmósferas. El catalizador se eliminó mediante filtración y se lavó con 50 mL de etanol. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se trató con 50 mL de acetonitrilo, se aisló mediante filtración y se secó a presión reducida a 40°C. Se aislaron 9,8 g (85%) de clorhidrato de mono(2-aminoetil)éter de hidroquinona (p.f. : 169-171°C)

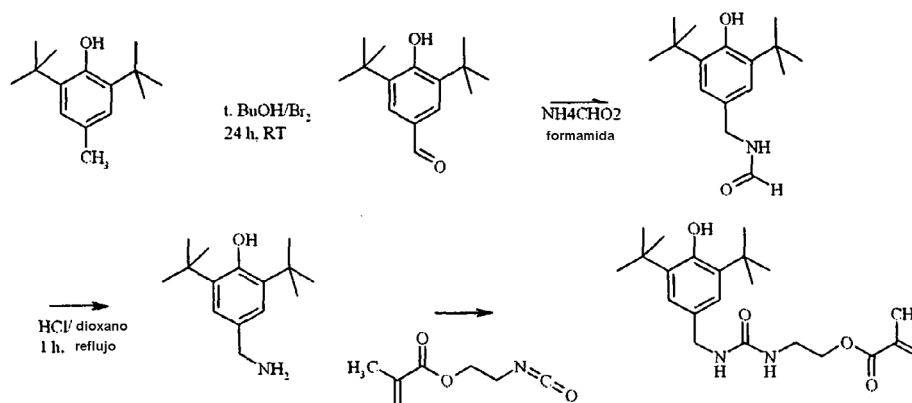
10

**éster 2-[[2-(4-hidroxi-fenoxi)-etil]amino] carbonil]aminoetílico de ácido 2-metil-propenoico:**

Se disolvieron 3 g (16 mmoles) clorhidrato de mono(2-aminoetil)éter de hidroquinona en 100 mL cloruro de metileno. Se añadieron 2,7 mL (19 mmoles) de trietilamina, seguido de la adición de 2,9 mL (19 mmoles) de éster 2-isocianatoetílico de ácido 2-metil-2-propenoico. La reacción se dejó continuar durante 5 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se extrajo con 100 mL de una solución de HCl 0,1 N, se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó a presión reducida. El éster 2-[[2-(4-hidroxi-fenoxi)-etil]amino]carbonil]aminoetílico de ácido 2-metil-propenoico bruto se purificó por medio de cromatografía en columna preparativa en una columna Merck SVP D40, mediante el uso de una elución en gradiente de cloruro de metileno a cloruro de metileno/metanol 95/5. Se aislaron 2,4 g (49%) de éster 2-[[2-(4-hidroxi-fenoxi)-etil]amino]carbonil]aminoetílico de ácido 2-metil-propenoico.

20

**Síntesis del Estabilizador-2: Éster 2-[[2-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenil)-metil]amino]carbonil]aminoetílico de ácido 2-metil-propenoico**



30

**3,5 di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído:**

Se disolvieron 20 g (91 mmoles) de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en 1 l terc-butanol. Se añadieron gota a gota 9,2 mL (28,9 g, 180 mmoles) de bromo a temperatura ambiente. Se dejó que prosiguiera la reacción a temperatura ambiente durante 16 horas. El 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído se cristalizó del medio. El 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído se aisló mediante filtración y se secó. Se aislaron 7,82 g de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído. El producto filtrado se concentró a 150 mL y una segunda cosecha cristalizó del medio. El 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído se aisló mediante filtración y se secó. Se aislaron 4,49 g de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído. Las dos fracciones de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído se reunieron y se aislaron 12,31 g (58 %) de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído (p.f. : 186-8°C).

35

**N-formil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-amina:**

Una mezcla de 11,09 g (47 mmoles) de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído, 40 g de formiato de amonio y 40 mL de formamida se agitó y se calentó a 170°C durante 30 minutos. La mezcla se dejó enfriando a temperatura ambiente y se trató con 100 mL de agua. la N-formil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-amina bruta precipitada de la mezcla, se aisló mediante filtración, se lavó con agua y se secó. La N-formil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-amina bruta se recrystalizó en tolueno/heptano 1/1. Se aislaron 9,36 g (76%) de N-formil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-amina (130-1 °C).

45

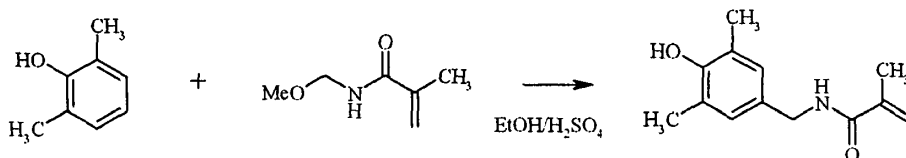


**3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilamina:**

Se disolvieron 9,81 g (37,3 mmoles) de N-formil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-amina en 24 mL de dioxano y 7,2 mL de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla se calentó a reflujo durante una hora. La mezcla se dejó enfriando a temperatura ambiente y se diluyó con 50 mL de agua. La mezcla se alcalinizó, mediante el uso de una solución de amoníaco al 10 %. La 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilamina precipitada del medio, se aisló mediante filtración y se secó. Se aislaron 8,5 g (97%) de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilamina (p.f. : 159-9°C). La 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilamina tiene tendencia a perder amoníaco después del calentamiento, formando los derivados di- y tribencilicos correspondientes.

**éster 2-[[[2-(4-hidroxi-3,5-diterc-butil-fenil)-metil]amino]carbonil]aminoetílico de ácido 2-metil-propenoico:**

Se disolvieron 4 g (17 mmoles) de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilamina en 90 mL cloruro de metileno. Se añadieron 10 mg de BHT, seguido de la adición de 2,5 mL (17 mmoles) de éster 2-isocianatoetílico de ácido 2-metil-2-propenoico. La reacción se dejó continuar durante 30 minutos a temperatura ambiente. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se trató con 200 mL agua y éster 2-[[[2-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenil)-metil]amino]carbonil]aminoetílico de ácido 2-metil-propenoico bruto se aisló mediante filtración. El éster 2-[[[2-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenil)-metil]amino]carbonil]aminoetílico de ácido 2-metil-propenoico se purificó por medio de cromatografía en columna preparativa en una columna Merck SVP D40, mediante el uso de una elución en gradiente de cloruro de metileno a cloruro de metileno/metanol 90/10. Se aislaron 4,8 g (58 %) de éster 2-[[[2-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenil)-metil]amino]carbonil]aminoetílico de ácido 2-metil-propenoico.

**Síntesis del Estabilizador-3: N-(4-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-metacrilamida**

Se disolvieron 611 g (5 moles) de 2,6-dimetil-fenol en 440 mL etanol. Se añadieron 0,5 g de fenotiazina como estabilizador. Se añadieron 718 g (5 moles) de N-metoximetil-acrilamida a lo largo de 15 minutos y la mezcla de reacción se calentó a 55°C. Se añadieron gota a gota 3 mL de ácido sulfúrico concentrado, mientras la temperatura se mantenía por debajo de 60°C. La mezcla de reacción se calentó a 80°C a lo largo de 90 minutos y se permitió que continuara la reacción durante 5 horas a 80°C. La mezcla de reacción se dejó enfriando a 60°C y se forzó la cristalización de la N-(4-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-metacrilamida mediante la adición de una pequeña cantidad de N-(4-hidroxi-3,5-dimetilbencil)-metacrilamida. La mezcla de reacción se enfrió adicionalmente a temperatura ambiente y se aisló N-(4-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-metacrilamida mediante filtración. La N-(4-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-metacrilamida se lavó con 180 mL de etanol y se secó a presión reducida a 50°C. Se aislaron 861 g (79%) de N-(4-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-metacrilamida (p.f. : 136-138°C).

**EJEMPLO 9**

Este ejemplo ilustra la reducción en sustancias volátiles extraíbles del estabilizador de las composiciones curables que comprenden un estabilizador polimerizable en comparación con un estabilizador no polimerizable.

**Preparación de las composiciones curables**

Las composiciones curables líquidas comparativas COMP-22 a COMP-24 y las composiciones curables líquidas de la invención INV-45 a INV-47 se prepararon mezclando los componentes de acuerdo con la Tabla 20. El % en peso (% en p.) de los componentes se basaron en el peso total de la composición curable.

**Tabla 20**

% en p. de	COMP-22	COMP-23	COMP-24	INV-45	INV-46	INV-47
VEEA	74,5	73,5	73,5	73,5	73,5	73,5
M600	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Irgacure® 127	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
TegosoI	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
BHT	---	1,0	---	---	---	---

% en p. de	COMP-22	COMP-23	COMP-24	INV-45	INV-46	INV-47
MPH	---	---	1,0	---	---	---
STAB-1	---	---	---	1,0	---	---
STAB-2	---	---	---	---	1,0	---
STAB-3	---	---	---	---	---	1,0

Las composiciones de comparación COMP-23 y COMP-24 comprenden estabilizadores no polimerizables, mientras que a la composición de comparación COMP-22 no se añadió estabilizador.

5

#### **Evaluación de las composiciones curables**

Las composiciones curables comparativas COMP-22 a COMP-24 y las composiciones curables de la invención INV-45 a INV-47 se aplicaron como revestimiento sobre PET100 mediante el uso de un revestidor de varilla y una varilla electrificada de 10 µm. Cada muestra revestida se curó mediante el uso de un transportador Fusion DRSE-120, equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bulbo D), que transportó las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de de 20 m/min.

10

El curado se realizó en condiciones de inertización con nitrógeno. El sustrato revestido se montó sobre la placa de metal y en la parte superior se colocó una estructura metálica de 1 cm de altura con una ventana de vidrio de cuarzo no absorbente de UV, y después se cargó durante 30 segundos con gas nitrógeno puro antes de colocar el revestimiento sobre la cinta transportadora.

15

Todas las muestras se curaron completamente. Las sustancias volátiles extraíbles se midieron de acuerdo con el método de desorción térmica descrito anteriormente. Los resultados se ilustran en la [Tabla 21](#).

20

**Tabla 21**

Muestra curada de	Pico de estabilizador (fragmentos)	Cantidad estimada de estabilizador extraído
COMP-22	NO	---
COMP-23	SI	3,8 mg / m <sup>2</sup>
COMP-24	SI	4,3 mg / m <sup>2</sup>
INV-45	NO	---
INV-46	NO	---
INV-47	NO	---

Los espectros de desorción térmica de las composiciones de comparación COMP-22 y COMP-24 comprenden una señal pico asignada al estabilizador no polimerizable. Los espectros de desorción térmica de las muestras de la invención no muestran una señal pico asignada al estabilizador polimerizable. Por lo tanto, el uso de un estabilizador polimerizable es favorable para las composiciones curables, especialmente en el caso en el que se necesita minimizar la cantidad de sustancias extraíbles, por ejemplo en el caso de la impresión sobre envases para alimentos.

25

#### **EJEMPLO 10**

30

Este ejemplo ilustra el efecto sobre la estabilidad de una composición curable mediante la adición de un estabilizador polimerizable en una tinta pigmentada que comprende un pigmento magenta.

#### **Preparación de la dispersión magenta CPD1**

35

Se preparó una dispersión de pigmento concentrada CPD1 mezclando durante 30 minutos los componentes de acuerdo con la [Tabla 22](#) en una vasija de 1000 mL mediante el uso de a DISPERLUX® YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). La vasija se conectó después a un molino de Microesferas de Laboratorio EIGER® (de EIGER TORRANCE Ltd.) que tenía una carga de microesferas de 52% con microesferas de óxido de circonio estabilizado con itrio de 0,4 mm ("medio de trituración de circonio con alta resistencia al desgaste" de TOSOH Co.) y moliendo durante 280 minutos. Después de la molturación la dispersión se separó de las cuentas mediante el uso de una tela de filtro.

40

Tabla 22

Componente	Cantidad
RT355D	160,0 g
S39000-sol	533,3 g
Genorad 16	8,0 g
VEEA	98,7 g

El tamaño medio de partícula de las dispersiones pigmentadas concentradas CPD1 fue de 95 nm medido con el Malvern Nano-S.

#### 5 Preparación de la tinta curable

Las tintas curables pigmentadas comparativas COMP-25 a COMP-28 y las tintas curables pigmentadas de la invención INV-48 a INV-50 se prepararon mediante la adición a la dispersión magenta de los componentes de acuerdo con la [Tabla 23](#). Los % en peso (% en p.) de los componentes se basaron en el peso total de la tinta curable.

10

Tabla 23

% en p. de	COMP-25	COMP-26	COMP-27	COMP-28	INV-48	INV-49	INV-50
CPD1	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
VEEA	54,5	53,5	53,5	53,5	53,5	53,5	53,5
M600	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Irgacure® 127	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Byksol	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
BHT	---	1,0	---	---	---	---	---
MPH	---	---	1,0	---	---	---	---
Genorad® 16	---	---	---	1,0	---	---	---
STAB-1	---	---	---	---	1,0	---	---
STAB-2	---	---	---	---	---	1,0	---
STAB-3	---	---	---	---	---	---	1,0

Las tintas de comparación COMP-26 a COMP-28 comprenden estabilizadores no polimerizables, mientras que a la tinta de comparación COMP-25 no se le añadió estabilizador.

15

#### Evaluación de las tintas curables

La estabilidad de las tintas curables se evaluó de acuerdo con el método descrito anteriormente.

20

Los resultados se proporcionan en la [Tabla 4](#).

Tabla 24

Curable tinta	Viscosidad de la formulación de nueva aportación	Viscosidad al cabo de 6 días a 83°C
COMP-25	15,3	sólido
COMP-26	18,0	sólido
COMP-27	14,6	sólido
COMP-28	14,6	sólido
INV-48	15,4	19,8
INV-49	13,1	23,2
INV-50	9,6	11,8

A partir de la Tabla 24, debe resultar evidente que las tintas de la invención INV-48 a INV-50 muestran una estabilidad mejorada en comparación con las tintas de comparación formuladas a partir de la misma dispersión concentrada de pigmento magenta. Puesto que el procedimiento de eyección de las tintas para inyección de tinta, depende mucho de la viscosidad de la tinta, los estabilizadores polimerizables de la invención comunican una mejora de la estabilidad de la viscosidad con el fin de evitar que las tintas para inyección de tinta envejecidas ya no sean eyectables debido al aumento de la viscosidad de la tinta en las tintas para inyección de tinta curables inestables e incluso se pueden solidificar.

#### EJEMPLO 11

Este ejemplo ilustra el efecto sobre la estabilidad mediante la adición de un estabilizador polimerizable en una tinta pigmentada que comprende un pigmento amarillo.

#### Preparación de la dispersión amarilla CPD2

Se preparó una dispersión de pigmento concentrada CPD2 mezclando durante 30 minutos los componentes de acuerdo con Tabla 25 en una vasija de 1000 mL mediante el uso de a DISPERLUX®YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). La vasija se conectó después a un molino de Microesferas de Laboratorio EIGER® (de EIGER TORRANCE Ltd.) que tenía una carga de microesferas de 52% con microesferas de óxido de circonio estabilizado con itrio de 0,4 mm ("medio de trituración de circonio con alta resistencia al desgaste" de TOSOH Co.) y moliendo durante 200 minutos. Después de la molienda la dispersión se separó de las cuentas mediante el uso de una tela de filtro.

**Tabla 25**

Componente	Cantidad
PY150	140,0 g
S35000-SOL	466,7 g
Genorad® 16	7,0 g
VEEA	86,3 g

El tamaño medio de partícula de las dispersiones pigmentadas concentradas CPD2 fue de 160 nm medido con el Malvern Nano-S.

#### Preparación de las tintas curables

Las tintas curables pigmentadas comparativas COMP-29 a COMP-31 y las tintas curables pigmentadas de la invención INV-51 e INV-52 se prepararon mediante la adición a la dispersión amarilla CPD2 de los componentes de acuerdo con la Tabla 26. Los % en peso (% en p.) de los componentes se basaron en el peso total de la composición curable.

**Tabla 26**

% en p. de	COMP-29	COMP-30	COMP-31	INV-51	INV-52
CPD2	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
VEEA	58,5	57,5	56,5	58,5	56,5
M600	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Irgacure® 127	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Tegosol	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
BHT	1,0	2,0	3,0	---	---
STAB-1	---	---	---	1,0	3,0

#### Evaluación de las tintas curables

La estabilidad de las tintas curables se evaluó de acuerdo con el método descrito anteriormente.

Los resultados se proporcionan en la Tabla 27.

Tabla 27

Curable tinta	Viscosidad de la formulación de nueva aportación	Viscosidad al cabo de 6 días a 83°C
COMP-29	30,6	sólido
COMP-30	30,6	sólido
COMP-31	30,6	sólido
INV-51	30,6	sólido
INV-52	30,6	28,7

5 Los resultados de la [Tabla 27](#) ilustran que el uso del estabilizador no polimerizable convencional BHT no estabiliza la tinta, ni siquiera en una cantidad relativamente alta (3 % en p.) (formulaciones COMP-29 a COMP-31). La tinta pigmentada amarilla se estabilizó mediante la adición de 3 % en p. de STAB-1 de la invención (tinta INV-52). Por alguna razón desconocida, se encontró que los inhibidores polimerizables eran más eficientes. Puesto que el procedimiento de eyección de las tintas para inyección de tinta, depende mucho de la viscosidad de la tinta, los estabilizadores polimerizables de la invención comunican una mejora de la estabilidad de la viscosidad con el fin de evitar que las tintas para inyección de tinta envejecidas ya no sean eyeccionables debido al aumento de la viscosidad de la tinta en las tintas para inyección de tinta curables inestables e incluso se pueden solidificar.

#### **Preparación de la dispersión amarilla CPD3**

15 Se preparó una dispersión de pigmento concentrada CPD3 mezclando durante 30 minutos los componentes de acuerdo con la [Tabla 28](#) en una vasija de 1000 mL mediante el uso de a DISPERLUX® YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). La vasija se conectó después a un molino de Microesferas de Laboratorio EIGER® (de EIGER TORRANCE Ltd.) que tenía una carga de microesferas de 52% con microesferas de óxido de circonio estabilizado con itrio de 0,4 mm ("medio de trituración de circonio con alta resistencia al desgaste" de TOSOH Co.) y moliendo durante 220 minutos. Después de la molturación la dispersión se separó de las cuentas mediante el uso de una tela de filtro.

Tabla 28

Componente	Cantidad
PY150-2	140,0 g
S35000-SOL	466,7 g
Genorad® 16	7,0 g
VEEA	86,3 g

25 El tamaño medio de partícula de las dispersiones pigmentadas concentradas CPD3 fue de 136 nm medido con el Malvern Nano-S.

#### **Preparación de las tintas curables**

30 Las tintas curables pigmentadas comparativas COMP-32 a COMP-34 y las tintas curables pigmentadas de la invención INV-53 e INV-54 se prepararon mediante la adición a la dispersión amarilla CPD3 de los componentes de acuerdo con la [Tabla 29](#). Los % en peso (% en p.) de los componentes se basaron en el peso total de la composición curable.

Tabla 29

% en p. de	COMP-32	COMP-33	COMP-34	INV-53	INV-54
CPD3	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
VEEA	58,5	57,5	56,5	58,5	56,5
M600	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Irgacure® 127	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Tegosol	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
BHT	1,0	2,0	3,0	---	---

% en p. de	COMP-32	COMP-33	COMP-34	INV-53	INV-54
STAB-1	---	---	---	1,0	3,0

### Evaluación de las tintas curables

La estabilidad de las tintas curables se evaluó de acuerdo con el método descrito anteriormente.

5

Los resultados se proporcionan en la Tabla 30.

**Tabla 30**

Tinta curable	Viscosidad de la formulación de nueva aportación	Viscosidad al cabo de 6 días a 83°C
COMP-32	28,4	sólido
COMP-33	28,4	sólido
COMP-34	28,4	sólido
INV-53	28,4	sólido
INV-54	28,4	23,1

10

La Tabla 30 ilustra que los resultados son comparables para la primera y segunda tintas con pigmento amarillo (compárense con la tabla 8). También se sabe, que la tinta pigmentada amarilla no se estabilizó con BHT al 3 % en p. (formulación COMP-34), mientras que ya fue estable con STAB-1 al 3 % en p. (formulación INV-54).

### 15 **EJEMPLO 12**

Este ejemplo ilustra el efecto sobre la estabilidad de la adición de un estabilizador polimerizable en una tinta pigmentada que comprende un pigmento cian.

### 20 **Preparación de la dispersión de cian CPD4**

Se preparó una dispersión de pigmento concentrada CPD4 mezclando durante 30 minutos los componentes de acuerdo con la Tabla 31 en una vasija de 1000 mL mediante el uso de a DISPERLUX® YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). La vasija se conectó después a un molino de Microesferas de Laboratorio EIGER® (de EIGER TORRANCE Ltd.) que tenía una carga de microesferas de 52% con microesferas de óxido de circonio estabilizado con itrio de 0,4 mm ("medio de trituración de circonio con alta resistencia al desgaste" de TOSOH Co.) y moliendo durante 100 minutos. Después de la molturación la dispersión se separó de las cuentas mediante el uso de una tela de filtro.

30

**Tabla 31**

Componente	Cantidad
PB15:4	140,0 g
S35000-SOL	466,7 g
Genorad® 16	7,0 g
VEEA	86,3 g

El tamaño medio de partícula de las dispersiones pigmentadas concentradas CPD4 fue de 139 nm medido con el Malvern Nano-S.

### 35 **Preparación de las tintas curables**

Las tintas curables pigmentadas comparativas COMP-35 y la tinta curable pigmentada de la invención INV-55 se prepararon mediante la adición a la dispersión de cian CPD4 de los componentes de acuerdo con la Tabla 32. Los % en peso (% en p.) de los componentes se basaron en el peso total de la composición curable.

Tabla 32

% en p. de	COMP-35	INV-55
CPD4	15,0	15,0
VEEA	52,0	51,0
M600	20,0	20,0
Irgacure® 127	2,5	2,5
Genopol® TX-1	2,5	2,5
Genopol® AB-1	5,0	5,0
Tegosol	3,0	3,0
STAB-1	---	1,0

### Evaluación de las tintas curables

La estabilidad de las tintas curables se evaluó de acuerdo con el método descrito anteriormente.

5

Los resultados se proporcionan en la Tabla 33.

Tabla 33

Curable tinta	Viscosidad de la formulación de nueva aportación	Viscosidad al cabo de 6 días a 83°C
COMP-35	18,1	sólido
INV-55	18,1	25,4

10 La Tabla 33 ilustra que también una tinta cian puede ser estabilizada con el uso del estabilizador polimerizable de la invención STAB-1 (tinta INV-55), mientras que la tinta sin estabilizador no es estable (formulación COMP-35). Puesto que el procedimiento de eyección de las tintas para inyección de tinta, depende mucho de la viscosidad de la tinta, los estabilizadores polimerizables de la invención comunican una mejora de la estabilidad de la viscosidad con el fin de evitar que las tintas para inyección de tinta envejecidas ya no sean eyectables debido al aumento de la viscosidad de la tinta en las tintas para inyección de tinta curables inestables e incluso se pueden solidificar.

15

### **EJEMPLO 13**

Este ejemplo ilustra el efecto de la cantidad de un estabilizador polimerizable de la invención de una tinta pigmentada que comprende un pigmento magenta sobre la velocidad de curado de la tinta curable.

20

### Preparación de las tintas curables

La dispersión concentrada de pigmento magenta CPD1 del EJEMPLO 10 se utilizó para preparar las tintas de acuerdo con la Tabla 34. Los en peso (% en p.) de los componentes se basaron en el peso total de la composición curable.

25

Tabla 34

% en p. de	INV-56	INV-57	INV-58	INV-59
CPD1	20,0	20,0	20,0	20,0
VEEA	51,5	48,5	42,5	30,5
M600	20,0	20,0	20,0	20,0
Irgacure® 127	2,5	2,5	2,5	2,5
Tegosol	3,0	3,0	3,0	3,0
STAB-1	3,0	6,0	12,0	24,0

### Evaluación de las tintas curables

Las tintas curables de la invención INV-56 a INV-59 se aplicaron como revestimiento sobre PET100 mediante el uso de un revestidor de varilla y una varilla electrificada de 10 µm. Cada muestra revestida se curó mediante el uso de

30

un transportador Fusion DRSE-120, equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bulbo D), que transportó las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min. El curado se realizó dos veces, la primera vez en condiciones de aire ambiente, la segunda vez en condiciones de inertización con nitrógeno.

5 Para el curado en condiciones de inertización con nitrógeno, el sustrato revestido se montó sobre la placa de metal y en la parte superior se colocó una estructura metálica de 1 cm de altura con una ventana de vidrio de cuarzo no absorbente de UV, y después se cargó durante 30 segundos con gas nitrógeno puro antes de colocar el revestimiento sobre la cinta transportadora.

10 Los resultados se proporcionan en la [Tabla 35](#).

**Tabla 35**

Muestra curada de	Curado en condiciones de aire ambiente	Curado en condiciones de inertización con nitrógeno
<b>INV-56</b>	completamente curada	completamente curada
<b>INV-57</b>	parcialmente curada	completamente curada
<b>INV-58</b>	parcialmente curada	completamente curada
<b>INV-59</b>	parcialmente curada	completamente curada

15 La [Tabla 35](#) ilustra el efecto sobre la posibilidad de curar la tinta pigmentada, incluso en el caso de añadir una cantidad muy alta de estabilizador a la tinta pigmentada. En condiciones de inertización con nitrógeno, el curado es completo, incluso en el caso de STAB-1 al 24 % en p. (tinta INV-59). De esta modo, la capacidad para estabilizar la tinta pigmentada frente a la polimerización no buscada durante el almacenamiento de la tinta mediante la adición del estabilizador polimerizable parece que no está acompañada por una pérdida en la velocidad de curado en condiciones de inertización con nitrógeno.

20 **EJEMPLO 14**

Este ejemplo ilustra el efecto de un compuesto polimerizable A que tiene un grupo acrilato y un grupo metacrilato sobre el nivel de sustancias extraíbles.

25 **Preparación de los líquidos curables por medio de radicales libres**

Los líquidos curables por medio de radicales libres COMP-36 y COMP-37 se prepararon de la misma manera que en el EJEMPLO 3, pero mediante el uso de los compuestos de acuerdo con la [Tabla 36](#).

30 **Tabla 36**

% en p. de	COMP-36	COMP-37
<b>CM-1</b>	94,50	74,50
<b>M600</b>	---	20,00
<b>Irgacure® 127</b>	2,50	2,50
<b>BYKSOL</b>	3,00	3,00

La síntesis del compuesto polimerizable CM-1 se proporciona más abajo en el EJEMPLO 1.

35 **Preparación y evaluación de las muestras curadas**

Las muestras revestidas de los líquidos curables por medio de radicales libres COMP-36 y COMP-37 se prepararon y curaron exactamente de la misma manera que se ha descrito por medio del EJEMPLO 2.

40 El grado de curado se determinó para las muestras curadas de los líquidos curables por medio de radicales libres COMP-36 y COMP-37. Ambas muestras curadas de los líquidos curables por medio de radicales libres COMP-36 y COMP-37 parecieron estar completamente curadas. Sin embargo, la muestra curada de COMP-36 exhibió un olor fuerte. La cantidad de sustancias volátiles extraíbles por medio de desorción térmica se determinó para ambas muestras curadas. Los resultados se muestran en la [Tabla 37](#).

45



**Tabla 37**

<b>Muestra curada de</b>	<b>Grado de curado</b>	<b>Nivel de TDE</b>
<b>COMP-36</b>	completamente curada	malo
<b>COMP-37</b>	completamente curada	escaso

Los resultados de la Tabla 37 muestran que un monómero que tiene un grupo acrilato y un grupo metacrilato no reemplaza al compuesto polimerizable A.

5

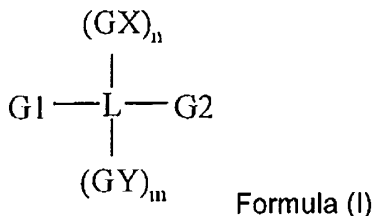
## REIVINDICACIONES

1. Un líquido curable por medio de radicales libres para la impresión por medio de inyección de tinta de materiales para embalajes de alimentos que comprenden uno o más fotoiniciadores seleccionados del grupo que consiste en iniciadores di- o multifuncionales no poliméricos, iniciadores oligoméricos, iniciadores poliméricos e iniciadores polimerizables; donde la composición polimerizable de dicho líquido consiste esencialmente en:

- a) de 25-100 % en p. de uno o más compuestos polimerizables A que tienen al menos un grupo acrilato G1 y al menos un segundo grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado G2 seleccionado del grupo que consiste en un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo éster alílico;
- b) de 0 - 55 % en p. de uno o más compuestos polimerizables B seleccionado del grupo que consiste en acrilatos monofuncionales y acrilatos difuncionales; y
- c) de 0 - 55 % en p. de uno o más compuestos polimerizables C seleccionados del grupo que consiste en acrilatos trifuncionales, acrilatos tetrafuncionales, acrilatos pentafuncionales y acrilatos hexafuncionales, con la condición de que si el porcentaje en peso de compuestos B > 24 % en p., en ese caso el porcentaje en peso de compuestos C > 1 % en p.;

y donde todos los porcentajes en peso de A, B y C se basaron en el peso total de la composición polimerizable.

2. El líquido curable por medio de radicales libres de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto A está representado por medio de la Fórmula (I):



donde

- G1 representa un grupo acrilato;
- G2 representa un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado G2 seleccionado del grupo que consiste en un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo éster alílico;
- GX y GY se seleccionan independientemente del grupo que consiste en G1 y G2;
- n y m son números enteros seleccionados independientemente que tienen un valor de 0 o 1; y
- L representa un grupo conector (n+m+2)-valente que comprende al menos un átomo de carbono.

3. El líquido curable por medio de radicales libres de acuerdo con la reivindicación 2, donde los números enteros n y m tienen ambos un valor igual a 0.

4. El líquido curable por medio de radicales libres de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el peso molecular de compuesto A es menor de 800 Daltons.

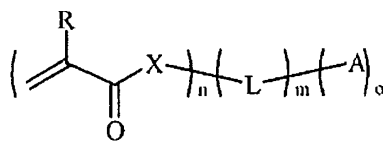
5. El líquido curable por medio de radicales libres de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el grupo funcional polimerizable G2 es un grupo viniléter.

6. El líquido curable por medio de radicales libres de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la composición polimerizable comprende de 60 a 90 % en p. de uno o más compuestos polimerizables A y de 10 a 40 % en p. de uno o más compuestos polimerizables C.

7. El líquido curable por medio de radicales libres de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el líquido comprende un fotoiniciador polimerizable.

8. El líquido curable por medio de radicales libres de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el líquido comprende un co-iniciador polimerizable y/o un inhibidor polimerizable.

9. El líquido curable por medio de radicales libres de acuerdo con la reivindicación 8, donde el inhibidor polimerizable es un inhibidor de la polimerización fenólico polimerizable de acuerdo con la fórmula (II):



Formula (II),

donde

- 5 R representa un hidrógeno o un grupo metilo;  
 X representa O o NR<sub>1</sub>;  
 m representa 0 o 1;  
 n representa un número entero de 1 a 5;  
 o representa un número entero de 1 a 6;
- 10 A representa un radical fenólico sustituido o no sustituido;  
 L representa un grupo conector (n+o)-valente que comprende a lo sumo 20 átomos de carbono;  
 R<sub>1</sub> representa un grupo seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenoil sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido y un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido.
- 15 **10.** Una tinta curable por medio de radicales libres para la impresión por medio de inyección de tinta que comprende un colorante y el líquido curable por medio de radicales libres de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 20 **11.** La tinta curable por medio de radicales libres de acuerdo con la reivindicación 10, donde el colorante es un pigmento.
- 25 **12.** Un material de embalaje para aplicaciones alimentarias que tiene una capa curada de tinta curable por medio de radicales libres de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11.
- 30 **13.** Un método de impresión por medio de inyección de tinta que comprende la etapa de aplicación de una capa del líquido o la tinta curables como se ha definido por medio de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 sobre un sustrato.
- 35 **14.** Un método de impresión por medio de inyección de tinta de acuerdo con la reivindicación 13, donde la capa se aplica por medio de una técnica de impresión seleccionada del grupo que consiste en la impresión por medio de inyección de tinta, la impresión flexográfica, impresión indirecta por transferencia y serigrafía; o por medio de una técnica de revestimiento seleccionada del grupo que consiste en recubrimiento por inmersión, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por extrusión, recubrimiento giratorio, recubrimiento de tolva deslizante y recubrimiento de cortina.
- 15.** El uso del líquido o la tinta curables por medio de radicales libres como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para la reducción de las sustancias extraíbles de una capa de imagen o para la reducción de olores desagradables de la materia impresa.