

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 022**

51 Int. Cl.:

C08F 2/50 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08105274 .8**

96 Fecha de presentación: **09.09.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2161290**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2010**

54 Título: **COMPOSICIONES CURABLES POR RADIACIÓN.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.02.2012

73 Titular/es:
**AGFA GRAPHICS N.V.
SEPTESTAAT 27
2640 MORTSEL, BE**

72 Inventor/es:
**Loccufier, Johan;
Claes, Roland y
Van Luppen, Jaymes**

74 Agente: **Temño Ceniceros, Ignacio**

ES 2 374 022 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

Composiciones curables por radiación

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención hace referencia a composiciones curables por radiación, en particular a tintas y tintas de inyección curables por radiación aptas para aplicaciones de envasado de alimentos.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Un fotoiniciador de radical libre inicia la polimerización de monómeros al exponerse a una radiación actínica mediante la formación de un radical libre. Los fotoiniciadores se emplean frecuentemente en composiciones curables por UV, como las tintas de inyección curables por UV.

15 Pueden distinguirse dos tipos de fotoiniciadores de radical libre. Un iniciador Norrish Tipo I es un iniciador que se desdobra tras la excitación produciendo el radical iniciador de forma inmediata. Un iniciador Norrish Tipo II es un fotoiniciador que se activa mediante radiación actínica y forma radicales libres por abstracción de hidrógeno a partir de un segundo compuesto que se convierte en el verdadero radical libre iniciador. Este segundo compuesto se denomina co-iniciador o sinergista de polimerización,

20 Un fotoiniciador puede ser un compuesto monofuncional o también un compuesto multifuncional, es decir, un compuesto que contenga más de un grupo fotoiniciador. El documento **WO 03/033492** (COATES BROTHERS) describe fotoiniciadores de tioxantona multifuncionales.

25 Cuando se utilizan composiciones curables por radiación en envases alimentarios, juguetes o aplicaciones dentales, la cantidad de residuos extraíbles es un asunto de suma importancia y debe minimizarse. Los productos con un peso molecular bajo no suelen integrarse completamente en la red del polímero y son propensos a extraerse con facilidad o propagarse fuera de la composición curada.

30 Los residuos extraíbles son especialmente preocupantes en el caso de los iniciadores Norrish Tipo II. Los fotoiniciadores Norrish Tipo II, como benzofenona o tioxantona, requieren siempre un co-iniciador. Las aminas alifáticas terciarias, las aminas aromáticas y los tioles son ejemplos preferidos de co-iniciadores. Tras la transferencia de un átomo de hidrógeno al iniciador Norrish Tipo II, el radical generado en el co-iniciador inicia la polimerización. Teóricamente, el co-iniciador se integra en la red del polímero. Sin embargo, es muy poco probable que la transferencia de hidrógeno y los resultados de la reacción de iniciación sean del 100%. Existe la probabilidad de que se produzcan reacciones secundarias que den lugar a la presencia de un co-iniciador sin reaccionar y a productos secundarios en la composición curada. En los envases alimentarios impresos con este tipo de composiciones curables por radiación, estos residuos de bajo peso molecular permanecen móviles y, en caso de ser tóxicos, entrañan riesgos para la salud al transferirse al alimento.

45 Un enfoque para minimizar la extracción del fotoiniciador es utilizar iniciadores Norrish Tipo II con un peso molecular más elevado. Sin embargo, los iniciadores poliméricos tienen cierta tendencia a perder reactividad. Por ello, con frecuencia es necesario contar con una cantidad importante de iniciadores poliméricos para alcanzar la velocidad de curado deseada y también aumentar la viscosidad hasta un nivel no deseado para un gran número de aplicaciones que emplean composiciones curables por radiación, como por ejemplo la impresión por inyección de tinta.

50 El documento **EP 1674499 A** (AGFA GRAPHICS) describe composiciones curables por radiación y polímeros fotoreactivos que comprenden un núcleo de polímero dendrítico con al menos un grupo funcional iniciador y al menos un grupo funcional co-iniciador. Aunque puede resultar ventajoso utilizar un núcleo de polímero dendrítico para mantener una viscosidad baja en la composición curable por radiación, también es deseable mejorar la velocidad de curado, en particular en ausencia de inertización con nitrógeno.

55 Otro enfoque para resolver el problema de la extracción es diseñar un fotoiniciador que contenga uno o más grupos polimerizables etilénicamente insaturados con el fin de copolimerizarlo con los otros monómeros de la composición curable por radiación. Sin embargo, la copolimerización reduce la movilidad del fotoiniciador, lo cual puede generar una reducción de la velocidad de curado.

60 El documento **JP 2004224993** (NIPPON KAYAKU) describe iniciadores de fotopolimerización autopolimerizables que permiten reducir su evaporación o sublimación en películas curadas de composiciones curables por radiación.

65 Otro problema detectado en invenciones anteriores es que los iniciadores Tipo II polimerizables solo son solubles en cierta medida en formulaciones curables por radiación, lo que da lugar a una velocidad de curado más lenta. Con el fin de obtener una velocidad de curado suficiente, se emplea una mezcla de iniciadores Tipo II polimerizables y no polimerizables. Por ejemplo, Ebecryl™ P36, de Cytec Surface Specialties, es una benzofenona acrilada polimerizable que contiene además benzofenona no polimerizable e incluye, por tanto, una cantidad importante de

fotoiniciador y residuos extraíbles desde composiciones curadas.

Por ello, sigue siendo necesario contar con fotoiniciadores Norrish Tipo II que presenten una buena solubilidad en una amplia gama de composiciones curables por radiación, una alta reactividad con un impacto bajo sobre la viscosidad de la composición curable por radiación y una cantidad reducida de residuos extraíbles.

RESUMEN DE LA INVENCION

Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, las realizaciones preferibles de la presente invención proporcionan una composición curable por radiación, tal y como se define en la Reivindicación 1.

Asimismo, otro objeto de la presente invención es proporcionar métodos de impresión por inyección de tinta que empleen composiciones curables por radiación que incluyan un co-iniciador y un fotoiniciador Norrish Tipo II polimerizable que presenten una buena velocidad de curado y una viscosidad baja al tiempo que se mantiene un nivel reducido de residuos extraíbles en la capa curada.

La siguiente descripción explica otras ventajas y realizaciones de la presente invención.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

Definiciones

El término "colorante", en la acepción empleada en las realizaciones preferidas de la presente invención, hace referencia a tintes y pigmentos.

El término "tinte", en la acepción empleada en las realizaciones preferidas de la presente invención, hace referencia a un colorante que tiene una solubilidad de 10 mg/l o más en el medio en el que se aplica y en las condiciones ambientales correspondientes.

El término "pigmento" se define en el documento DIN 55943 como un agente colorante que es prácticamente insoluble en el medio de aplicación y en las condiciones ambientales correspondientes, y que por lo tanto presenta una solubilidad inferior a 10 mg/l.

El término "C.I." se emplea en las realizaciones preferidas de la presente aplicación como abreviatura de índice de color (*colour index*).

El término "alquilo" hace referencia a todas las variantes posibles de cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir, de tres átomos de carbono: n-propilo e isopropilo; de cuatro átomos de carbono: n-butilo, isobutilo y tercbutilo; de cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetil-propilo, 2,2-dimetilpropilo y 2-metil-butilo.

Composiciones y tintas curables por radiación

De acuerdo con la presente invención, la composición curable por radiación contiene al menos un co-iniciador aromático sustituido por dialquilamino con al menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado y al menos un fotoiniciador Norrish Tipo II polimerizable, tal y como se define a continuación.

La cantidad de fotoiniciador Norrish Tipo II polimerizable es, por orden de preferencia creciente (de menos a más), del 1 al 50% en peso, del 2 al 25% en peso y del 5 al 10% en peso en relación con el peso total de la composición curable por radiación. De acuerdo con la presente invención, en las composiciones curables por radiación pueden emplearse combinaciones de fotoiniciadores de Tipo I y Tipo II.

La realización más preferida de la composición curable por radiación incluye uno o más monómeros y/o oligómeros.

Una realización preferida de composición curable por radiación incluye un fotoiniciador Norrish Tipo II polimerizable como el definido anteriormente, un co-iniciador y una composición polimerizable que se compone esencialmente de:

a) entre un 25 y un 100% en peso de uno o más compuestos polimerizables PA con al menos un grupo acrilato G1 y al menos un segundo grupo funcional G2 polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo consistente en un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo aliléster;

b) entre un 0 y un 55% en peso de uno o más compuestos polimerizables PB seleccionados del grupo consistente en acrilatos monofuncionales y acrilatos difuncionales; y

c) entre un 0 y un 55% en peso de uno o más compuestos polimerizables PC seleccionados del grupo consistente en acrilatos trifuncionales, acrilatos tetrafuncionales, acrilatos pentafuncionales y acrilatos hexafuncionales, con la condición de que si el porcentaje en peso de los compuestos PB es > 24% en peso, el porcentaje en peso de los compuestos PC sea > 1% en peso, y siempre que todos los porcentajes en peso de PA, PB y PC se basen en el peso total de la composición polimerizable.

Algunos ejemplos de las composiciones curables por radiación anteriores están recogidos en el documento aún sin

publicar EP 071191710 A (AGFA GRAPHICS) para los compuestos PA, PB y PC y para las composiciones polimerizables de compuestos PA, PB y PC.

5 Las composiciones y tintas curables por radiación se curan preferiblemente con radiación UV y son preferiblemente líquidos o tintas de inyección curables por radiación. Las composiciones y tintas curables por radiación también pueden resultar de utilidad para la impresión por transferencia, la impresión serigráfica, la impresión flexográfica u otras técnicas de impresión o recubrimiento.

10 Las composiciones y tintas curables por radiación son preferiblemente líquidos o tintas no acuosas. El término "no acuoso" hace referencia a un vehículo líquido que no debe contener agua. Sin embargo, algunas veces puede presentarse una pequeña cantidad de agua, generalmente inferior al 5% en peso en relación con el peso total de la composición o tinta. Esta agua no se añade intencionadamente, sino que entra en la formulación a través de otros componentes en forma de contaminación, como por ejemplo disolventes orgánicos polares. Las cantidades de agua superiores al 5% en peso tienden a hacer que los líquidos y las tintas no acuosas sean inestables, por lo que, por
15 orden de preferencia creciente (de menos a más), el contenido de agua es inferior al 1% en peso en relación con el peso total de la composición o tinta curable por radiación o no hay contenido de agua alguno.

Preferiblemente, las composiciones y tintas curables por radiación no contienen un componente evaporable, como por ejemplo un disolvente orgánico. Sin embargo, en ocasiones puede ser recomendable incorporar una pequeña
20 cantidad de disolvente orgánico para mejorar la adhesión de un sustrato a la superficie tras el curado por UV. En este caso, la cantidad de disolvente añadida puede estar en un rango que no ocasione problemas de resistencia al disolvente y compuesto orgánico volátil (COV) y tener, por orden de preferencia creciente (de menos a más), una proporción de 0,1-10,0% en peso de 0,1-5,0% en peso en relación con el peso total de la composición o tinta curable.

25 Las composiciones y tintas curables por radiación son, por orden de preferencia creciente (de menos a más), parte de un conjunto de tinta o parte de un conjunto de tinta de inyección que comprenda, por orden de preferencia creciente (de menos a más), al menos una tinta con uno o más colorantes o con uno o más pigmentos de color. El conjunto de tinta curable comprende preferiblemente al menos una tinta curable amarilla (Y), al menos una tinta curable cian (C), al menos una tinta curable magenta (M) y también al menos una tinta curable negra (K). Además, el conjunto de tinta curable CMYK puede ampliarse con tintas adicionales como tinta roja, verde, azul y/o naranja para
30 aumentar la gama de colores de la imagen. Asimismo, el conjunto de tinta CMYK puede ampliarse mediante la combinación de tintas de densidad total y densidad ligera para las tintas de color y/o las tintas negras con el fin de mejorar la calidad de la imagen y reducir la granulación.

35 La tinta curable por radiación pigmentada contiene, por orden de preferencia creciente (de menos a más), un dispersante o un dispersante polimérico para dispersar el pigmento. La tinta curable pigmentada puede contener un sinergista de dispersión para mejorar la calidad y la estabilidad de dispersión de la tinta. Preferiblemente, al menos la tinta magenta contiene un sinergista de dispersión, También puede utilizarse una mezcla de sinergistas de dispersión con el fin de mejorar la estabilidad de dispersión.
40

La viscosidad del líquido y la tinta curables es, preferiblemente, inferior a 100 mPa.s a 30 °C a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹. La viscosidad de las tintas de inyección y los líquidos curables por radiación es, por orden de preferencia creciente (de menos a más), inferior a 50 mPa.s, inferior a 30 mPa.s y de entre 2 y 15 mPa.s a una
45 velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹ y a una temperatura de inyección de entre 10 y 70 °C. En una realización más preferida, la viscosidad de las tintas de inyección y los líquidos curables por radiación es, por orden de preferencia creciente (de menos a más), inferior a 50 mPa.s, inferior a 30 mPa.s y de entre 2 y 15 mPa.s a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹ y a una temperatura de inyección de 25 °C.

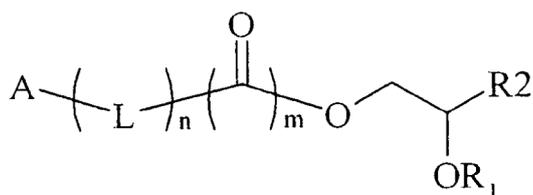
50 La tensión superficial del líquido y la tinta curables se encuentra, por orden de preferencia creciente (de menos a más), en un rango de entre 20 mN/m y 70 mN/m a 25 °C o en un rango de entre 22 mN/m y 40 mN/m a 25 °C.

La composición o tinta curable puede también contener al menos un inhibidor para mejorar la estabilidad térmica de la composición o tinta.
55

La composición o tinta curable puede además contener al menos un tensioactivo para obtener unas características de propagación adecuadas sobre un sustrato.

Fotoiniciadores Norrish Tipo II polimerizables

60 La composición curable por radiación de la presente invención incluye al menos un fotoiniciador Norrish Tipo II polimerizable como el que figura en la Fórmula (I):



Fórmula (I)

5 donde:

A representa un grupo iniciador Norrish Tipo II seleccionado del grupo consistente en un grupo benzofenona opcionalmente sustituido y un grupo tioxantona opcionalmente sustituido;

10 L representa un grupo de enlace divalente que sitúa la fracción A del iniciador Norrish Tipo II y el grupo C=O en una posición de 1 a X, donde la posición 1 se define como el átomo en el anillo aromático de A con respecto al cual L se enlaza de manera covalente y la posición X se define como el átomo de carbono del grupo C=O;

bien $n = 0$ y $m = 0$, bien $n = 1$ y $m = 1$,

X representa un número entero de 3 a 7;

15 R1 se selecciona del grupo consistente en hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alqueno opcionalmente sustituido, un grupo alquino opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo opcionalmente sustituido, un grupo alcarilo opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido, un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido y un grupo acilo;

20 R2 se selecciona del grupo consistente en un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alqueno opcionalmente sustituido, un grupo alquino opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo opcionalmente sustituido, un grupo alcarilo opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido y un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido; con la condición de que al menos R1 o R2 contengan un grupo polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo consistente en un acrilato y un metacrilato.

25 En una realización preferida de al menos un fotoiniciador Norrish Tipo II polimerizable que figura en la Fórmula (I), R1 se selecciona del grupo consistente en hidrógeno y un grupo acilo.

En una realización preferida de al menos un fotoiniciador Norrish Tipo II polimerizable que figura en la Fórmula (I), n es igual a 0.

30 En una realización preferida de al menos un fotoiniciador Norrish Tipo II polimerizable que figura en la Fórmula (I), m es igual a 1.

35 En una realización particularmente preferida de al menos un fotoiniciador Norrish Tipo II polimerizable que figura en la Fórmula (I), R2 representa un grupo $-CH_2OR_3$, donde R3 se selecciona del grupo consistente en hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alqueno opcionalmente sustituido, un grupo alquino opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido, un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido y un grupo acilo.

40 En una realización más preferida de al menos un fotoiniciador Norrish Tipo II polimerizable que figura en la Fórmula (I), R3 es un grupo alquilo opcionalmente sustituido o un grupo acilo.

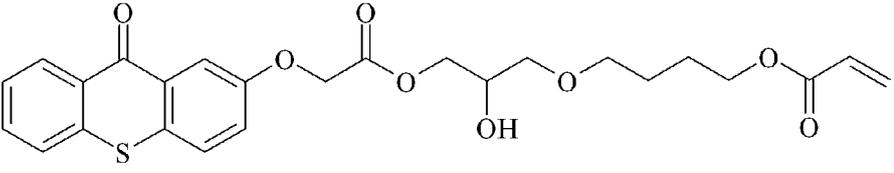
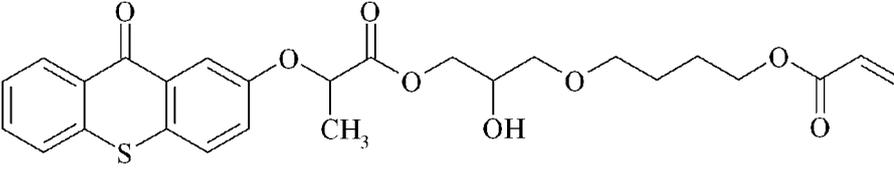
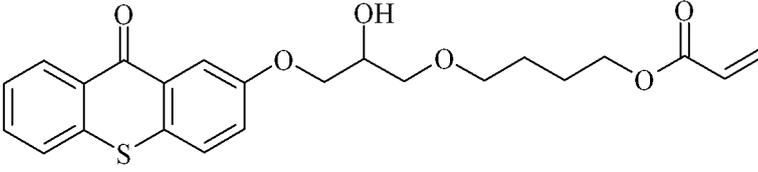
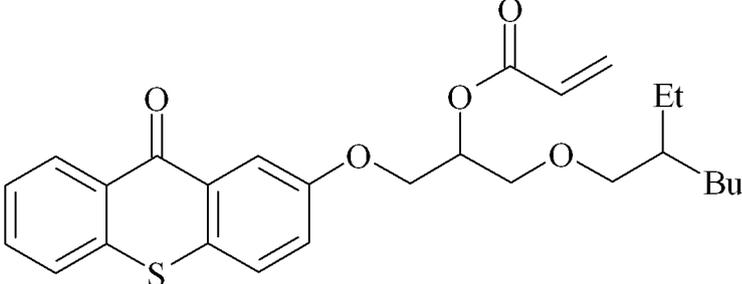
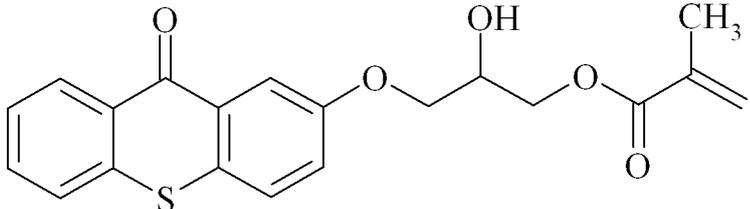
En una realización, el fotoiniciador Norrish Tipo II polimerizable puede contener 2, 3 o más grupos polimerizables etilénicamente insaturados.

45 En una realización preferida, el fotoiniciador Norrish Tipo II polimerizable contiene únicamente un grupo (met)acrilato, puesto que los grupos met(acrilatos) múltiples reducen la flexibilidad de la capa curada.

50 En una realización más preferible, el fotoiniciador Norrish Tipo II polimerizable contiene únicamente un grupo acrilato, puesto que la combinación de un fotoiniciador Norrish Tipo II polimerizable con un grupo metacrilato tiende a presentar una cantidad mayor de residuos extraíbles tras el curado,

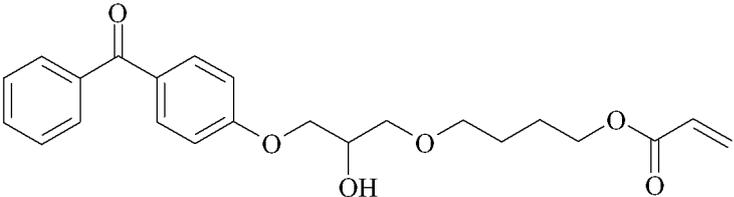
En la Tabla 1 se incluye una lista no exhaustiva de los iniciadores Norrish Tipo II polimerizables preferidos que contienen un grupo tioxantona.

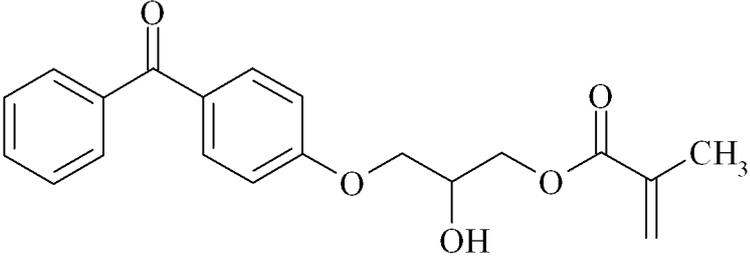
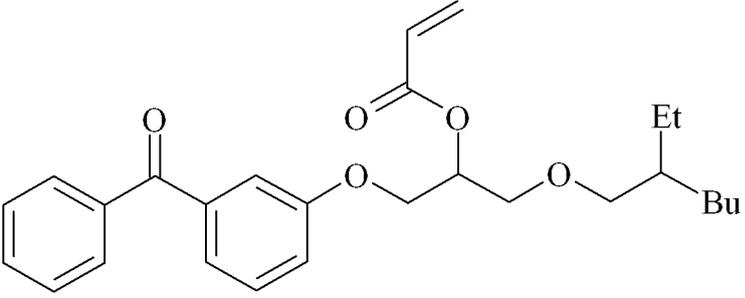
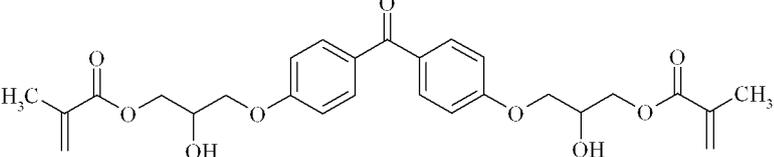
Tabla 1

	TX-5
	TX-7
	TX-10
	TX-11
	TX-12

5 En la Tabla 2 que se muestra a continuación se ofrece una lista no exhaustiva de los iniciadores Norrish Tipo II polimerizables preferidos que contienen un grupo benzofenona.

Tabla 2

	BP-7
--	------

	BP-8
	BP-9
	BP-10

Co-iniciadores polimerizables

5 La composición curable por radiación de la presente invención contiene al menos un co-iniciador, aunque puede contener una mezcla de 2, 3 o más co-iniciadores. La cantidad de co-iniciador es, por orden de preferencia creciente (de menos a más), del 1 al 30% en peso, del 2 al 20% en peso y del 5 al 10% en peso en relación con el peso total de la composición curable por radiación.

10 Por razones de seguridad, especialmente en aplicaciones de envasado de alimentos, el co-iniciador utilizado es lo que se denomina un co-iniciador de difusión con impedimento. Un co-iniciador de difusión con impedimento es un co-iniciador que presenta una movilidad muy inferior en una capa curada de la composición o tinta curable por radiación que un co-iniciador monofuncional no polimerizable, como por ejemplo dialquilaminobenzoato. Pueden emplearse varios métodos para reducir la movilidad del fotoiniciador. Uno de ellos consiste en aumentar el peso molecular del co-iniciador con el fin de reducir la velocidad de difusión, es decir, utilizar co-iniciadores multifuncionales o co-iniciadores poliméricos. Otro de ellos es aumentar su reactividad con el fin de integrarlo en la red de polimerización, es decir, emplear co-iniciadores multifuncionales y co-iniciadores polimerizables. Los co-iniciadores di- o multifuncionales no poliméricos suelen tener un peso molecular de entre 300 y 900 Dalton.

20 En la presente invención, el co-iniciador de difusión con impedimento es un co-iniciador aromático sustituido por dialquilamino polimerizable que contiene al menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado.

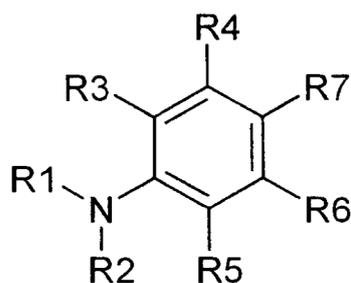
25 El co-iniciador polimerizable puede contener dos, tres o más grupos funcionales polimerizables etilénicamente insaturados seleccionados independientemente del grupo consistente en acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, éster alílico, éter alílico, éster de vinilo, éter de vinilo, fumarato, maleato, maleimida y nitrilvinilo.

En una realización preferida, el co-iniciador aromático sustituido por dialquilamino contiene al menos un grupo acrilato o un grupo metacrilato.

30 En una realización más preferida, el co-iniciador aromático sustituido por dialquilamino contiene al menos un grupo acrilato.

En una realización preferida, el co-iniciador aromático sustituido por dialquilamino que comprende al menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado es un co-iniciador que figura en la Fórmula (II):

35



Fórmula (II)

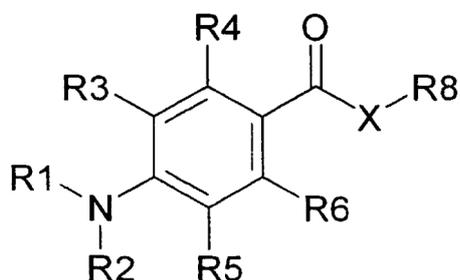
donde:

- 5 R1 y R2 se seleccionan independientemente del grupo consistente en un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;
 R3 a R6 se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo acilo, un grupo tioalquilo, un grupo alcoxi, un halógeno, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;
 10 R7 se selecciona del grupo consistente en hidrógeno, un grupo aldehído, un grupo cetona, un grupo éster, un grupo amido, un grupo acilo, un grupo tioalquilo, un grupo alcoxi, un halógeno, un grupo nitrilo, un grupo sulfonato, un grupo sulfonamido, un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;
 R1 y R2, R1 y R3, R2 y R5, R3 y R4, R4 y R7, R5 y R6 y R6 y R7 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de cinco a ocho miembros con la condición de que la amina aromática contenga al menos un hidrógeno α ; y
 al menos uno de R1 a R7 contiene un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo consistente en acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, éster alílico, éter alílico, éster de vinilo, éter de vinilo, fumarato, maleato, maleimida y nitrilvinilo. En el co-iniciador polimerizable R7
 20 representa, por orden de preferencia creciente (de menos a más), un grupo electroceptor seleccionado del grupo consistente en un aldehído, una cetona, un éster y un amido; y R3, R4, R5 y R6 representan hidrógeno.

Los grupos alquilo, los grupos alqueno, los grupos alquino, los grupos aralquilo, los grupos alcarilo, los grupos arilo y los grupos heteroarilo utilizados para R1 a R7 pueden ser grupos sustituidos o no sustituidos, es decir, puede usarse 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 (hetero)arilo sustituido o no sustituido.

En una realización preferida, el co-iniciador polimerizable se corresponde con la Fórmula (III):

30



Fórmula (III)

donde:

- 35 R1 a R6 posee definiciones idénticas a las de la Fórmula (II);
 X se selecciona del grupo consistente en O, S y NR9;
 R8 y R9 se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;
 R1 y R2, R1 y R3, R2 y R5, R3 y R4, R5 y R6, R4 y R8, R6 y R8, y R8 y R9 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de cinco a ocho miembros; y al menos uno de R1 a R6 y R8 comprende un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo consistente en acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, éster alílico, éter alílico, éster de vinilo, éter de vinilo, fumarato, maleato, maleimida y nitrilvinilo. En el co-iniciador polimerizable, preferiblemente R3, R4, R5 y R6 representan hidrógeno en todos los casos.

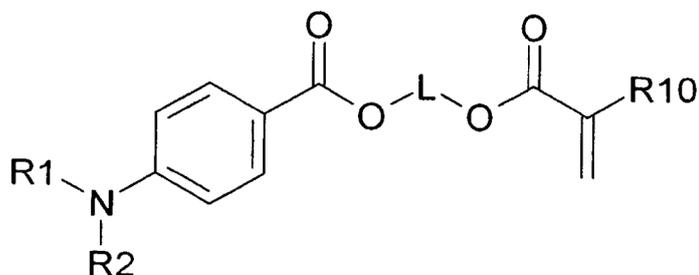
45

En otra realización preferida del co-iniciador polimerizable que contiene la Fórmula (III), R1 representa metilo o etilo

y R2 comprende un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo consistente en acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, éster alílico, éter alílico, éster vinílico, éter vinílico, fumarato, maleato, maleimida y nitrilvinilo; y R3, R4, R5 y R6 también representan preferiblemente hidrógeno.

5 En otra realización preferida del co-iniciador polimerizable que contiene la Fórmula (III), R1 y R2 representan independientemente metilo o etilo y R8 comprende un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo consistente en acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, éster alílico, éter alílico, éster vinílico, éter vinílico, fumarato, maleato, maleimida y nitrilvinilo; y R3, R4, R5 y R6 también representan preferiblemente hidrógeno.

En una realización más preferida, el co-iniciador polimerizable se corresponde con la Fórmula (IV):



Fórmula (IV)

donde:

R1 y R2 se seleccionan independientemente del grupo consistente en metilo, etilo, propilo y butilo:

L representa un grupo de enlace divalente que comprende al menos un átomo de carbono; y

R10 representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo o butilo.

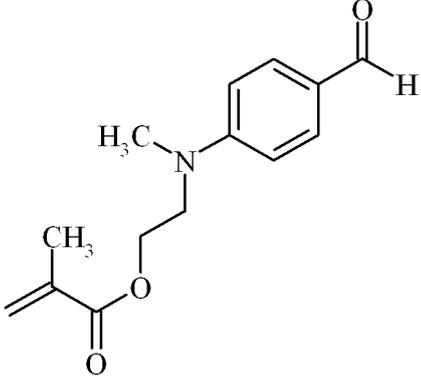
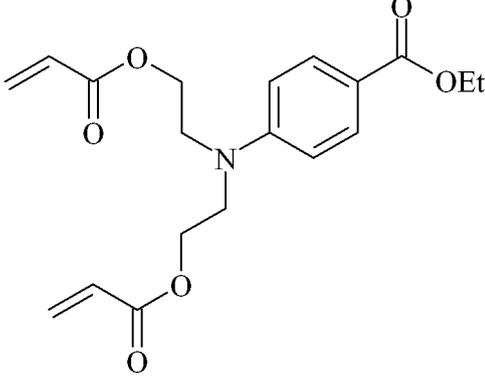
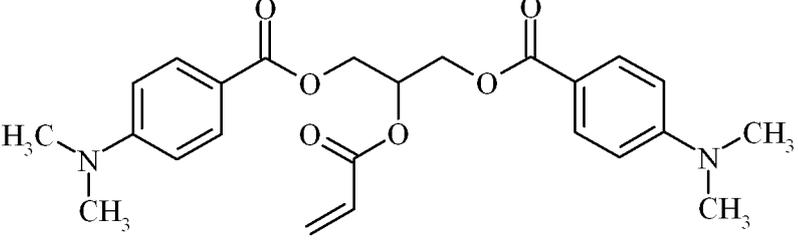
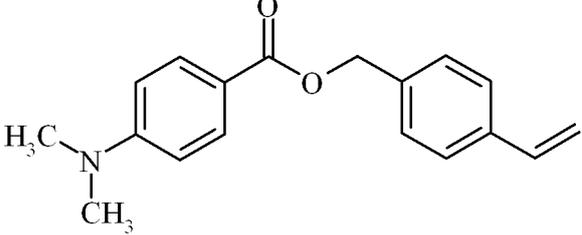
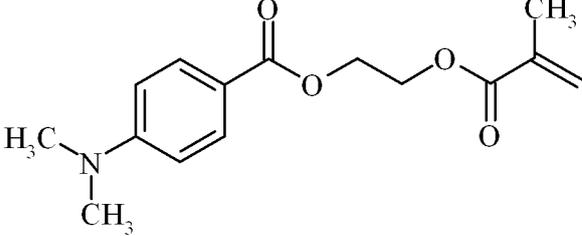
En una realización preferida del co-iniciador polimerizable que se corresponde con la Fórmula (IV), el grupo de enlace divalente L comprende, por orden de preferencia creciente (de menos a más), de 1 a 30 átomos de carbono, de 2 a 10 átomos de carbono, y de 3 a 6 átomos de carbono.

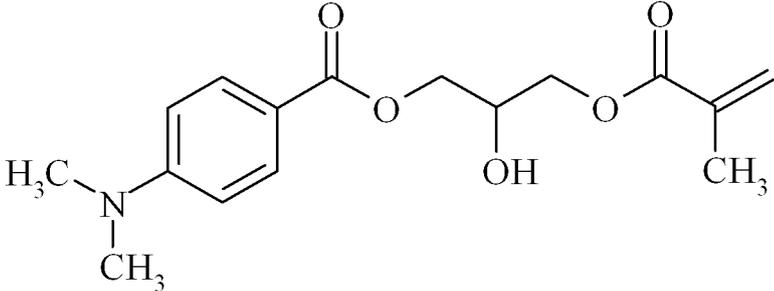
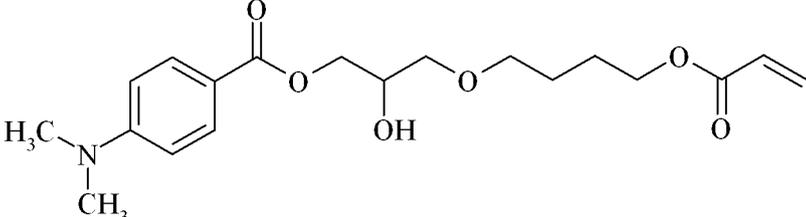
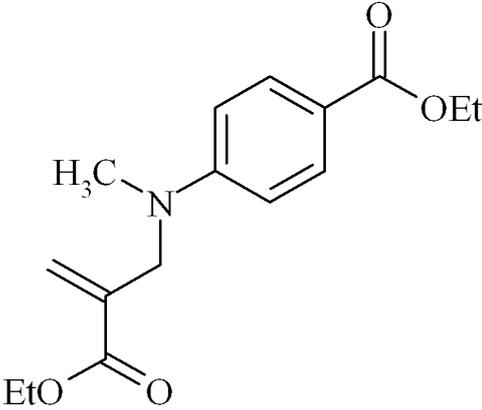
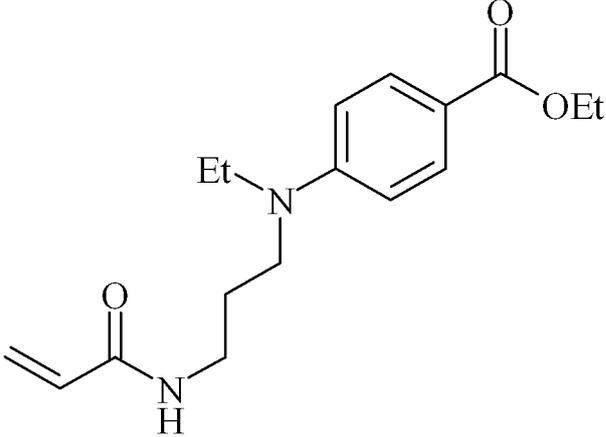
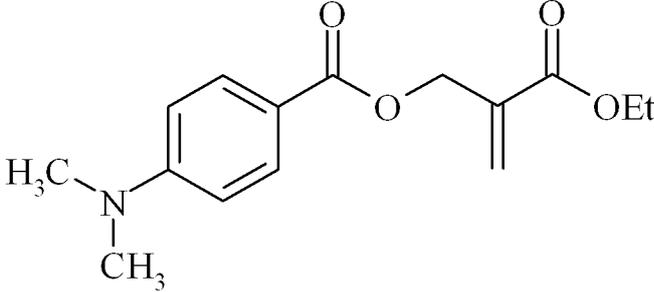
El co-iniciador polimerizable puede contener también más de un grupo funcional amino terciario y el segundo o tercer grupo funcional amino terciario es además, por orden de preferencia creciente (de menos a más), una amina terciaria aromática o un derivado de ácido dialquilamino-benzoico.

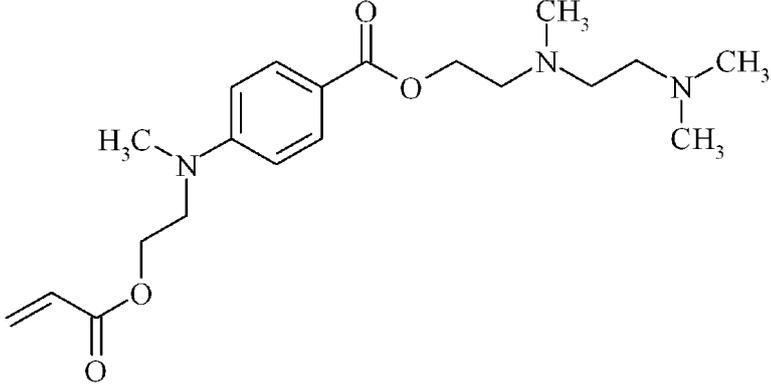
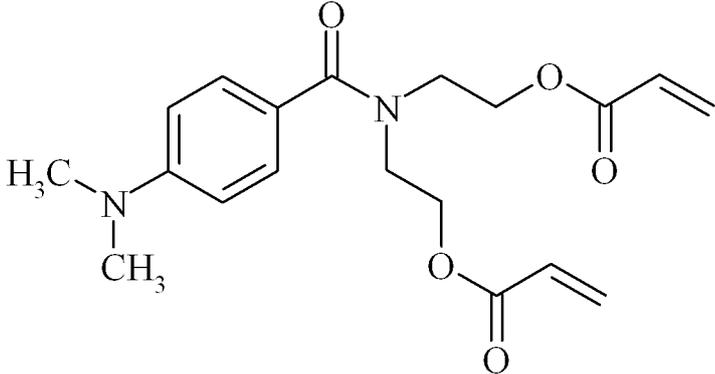
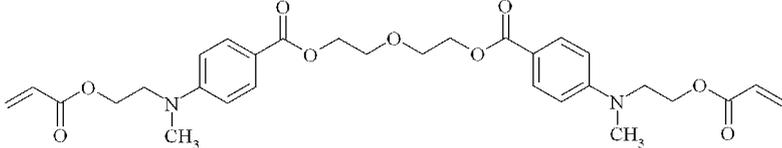
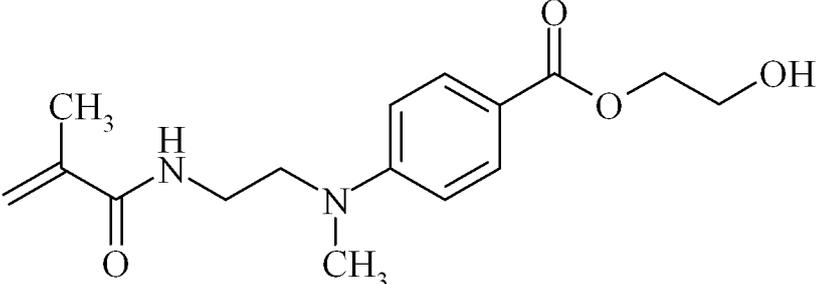
En la Tabla 3 se incluyen de forma no exhaustiva ejemplos adecuados de co-iniciadores polimerizables aromáticos sustituidos por dialquilamino.

Tabla 3

POLCOINI-1	
------------	--

POLCOINI-2	 <chem>CN(C1=CC=C(C=C1)C=O)CCOC(=O)C=C</chem>
POLCOINI-3	 <chem>CCOC(=O)C1=CC=C(C=C1)N(CCOC(=O)C=C)CCOC(=O)C=C</chem>
POLCOINI-4	 <chem>CN(C)C1=CC=C(C=C1)C(=O)OCC2OC(C=C)OC(=O)C2OC(=O)C1=CC=C(C=C1)N(C)C</chem>
POLCOINI-5	 <chem>CN(C)C(=O)C1=CC=C(C=C1)COC2=CC=C(C=C2)C=C</chem>
POLCOINI-6	 <chem>CN(C)C(=O)C1=CC=C(C=C1)COC2CCOC(=O)C=C</chem>

POLCOINI-7	
POLCOINI-8	
POLCOINI-9	
POLCOINI-10	
POLCOINI-11	

POLCOINI-12	
POLCOINI-13	
POLCOINI-14	
POLCOINI-15	

Monómeros y oligómeros

5 Los monómeros y oligómeros utilizados en las composiciones y tintas curables por radiación, especialmente para aplicaciones de envasado de alimentos, son preferiblemente compuestos purificados sin impurezas, o con una cantidad mínima de ellas, y particularmente sin impurezas tóxicas o carcinogénicas. Las impurezas suelen ser compuestos derivados generados durante la síntesis del compuesto polimerizable. En ocasiones, sin embargo, pueden añadirse deliberadamente determinados compuestos a compuestos polimerizables puros en cantidades inocuas, como por ejemplo inhibidores o estabilizadores de polimerización.

10 Cualquier monómero u oligómero capaz de experimentar una polimerización por radicales libres puede usarse como compuesto polimerizable. También puede emplearse una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros. Los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad, y puede utilizarse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros mono-, di-, o trifuncionales y de una funcionalidad superior. La viscosidad de las composiciones y tintas curables por radiación puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y los oligómeros.

15 En los párrafos [0106] a [0115] del documento EP 1911814 A (AGFA GRAPHICS) figura una lista de los monómeros y oligómeros particularmente preferidos.

Una clase preferida de monómeros y oligómeros son los acrilatos de éter vinílico tales como los descritos en el documento US 6310115 (AGFA). Los compuestos particularmente preferidos son, por orden de preferencia creciente (de menos a más), (met)acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo o acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo.

5 Inhibidores

Las composiciones y tintas curables por radiación pueden contener un inhibidor de polimerización. Los inhibidores de polimerización adecuados incluyen antioxidantes de tipo fenol, fotoestabilizadores de amina con impedimentos estéricos, antioxidantes de tipo fósforo y monometil éter de hidroquinona usado comúnmente en monómeros de (met)acrilato. También pueden utilizarse hidroquinona, t-butilcatecol, pirogalol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol.

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

El inhibidor es preferiblemente un inhibidor polimerizable.

Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización puede reducir la velocidad de curado, es preferible que se determine la cantidad capaz de evitar la polimerización antes del mezclado. La cantidad de inhibidor de la polimerización es, por orden preferente creciente (de menos a más), inferior al 5% en peso e inferior al 3% en peso en relación con el total de la tinta o el líquido.

25 Tensioactivos

Las composiciones y tintas curables por radiación pueden contener un tensioactivo. El/los tensioactivo(s) puede(n) ser aniónico(s), catiónico(s), no iónico(s) o zwitteriónico(s) y suele(n) añadirse en una cantidad total inferior al 10% en peso en relación con el peso total de la composición o tinta curable por radiación y, particularmente, en una cantidad total inferior al 5% en peso en relación con el peso total de la composición o tinta curable por radiación.

Los tensioactivos adecuados incluyen los descritos en los párrafos [0283] a [0291] del documento WO 2008/074548 (AGFA GRAPHICS).

35 Colorantes

Los colorantes utilizados en las tintas curables por radiación pueden ser tintes, pigmentos o una combinación de los mismos. Pueden emplearse pigmentos orgánicos y/o inorgánicos. El colorante es, por orden de preferencia creciente (de menos a más), un pigmento, un tinte polimérico o un pigmento.

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

Los pigmentos adecuados se describen en los párrafos [0128] a [0138] del documento WO 2008/074548(AGFA GRAPHICS).

Los pigmentos adecuados incluyen cristales mixtos de los pigmentos particularmente preferidos mencionados anteriormente. Los cristales mixtos se denominan también soluciones sólidas. Por ejemplo, en ciertas condiciones, diferentes quinacridonas se mezclan entre sí para formar soluciones sólidas, que son bastante distintas tanto de las mezclas físicas de los compuestos como de los propios compuestos. En una solución sólida, las moléculas de los componentes entran normalmente, aunque no siempre, en la misma red cristalina que uno de los componentes. El patrón de difracción por rayos x del sólido cristalino resultante es característico de ese sólido y puede diferenciarse claramente del patrón de una mezcla física de los mismos componentes en la misma proporción. En dichas mezclas físicas, es posible distinguir el patrón de rayos x de cada uno de los componentes, y la desaparición de muchas de sus líneas es uno de los criterios de la formación de soluciones sólidas. Un ejemplo disponible en el mercado es Cinquasia Magenta RT-355-D, de Ciba Specialty Chemicals.

También es posible utilizar mezclas de pigmentos en las tintas curables por radiación. Por ejemplo, en determinadas aplicaciones de tinta de inyección, se prefiere una tinta de inyección negra neutra que puede obtenerse, por ejemplo, mezclando un pigmento negro y un pigmento cian en la tinta. La aplicación de tinta de inyección también puede requerir uno o varios colores suplementarios, por ejemplo para impresión por inyección de tinta de envases o la impresión por inyección de tinta de textiles. Los colores plateados y dorados suelen ser deseables para la impresión por inyección de tinta de cartelería o mostradores de tiendas.

Pueden utilizarse pigmentos no orgánicos en las tintas de inyección de color. Los pigmentos particularmente

preferidos son pigmento metal C.I. 1, 2 y 3. Ejemplos ilustrativos de los pigmentos inorgánicos son rojo de óxido de hierro (III), rojo de cadmio, azul ultramar, azul de Prusia, verde de óxido de cromo, verde cobalto, ámbar, negro de titanio y negro de hierro sintético.

5 Las partículas de pigmento de las tintas de inyección deben ser lo suficientemente pequeñas como para permitir que la tinta fluya libremente a través del dispositivo de impresión por inyección de tinta, especialmente a través de las boquillas de eyección. También es recomendable utilizar partículas pequeñas para maximizar la fuerza de color y ralentizar la sedimentación.

10 La media numérica del tamaño de partícula de pigmento es, por orden de preferencia creciente (de menos a más), de entre 0,050 y 1 μm , de entre 0,070 y 0,300 μm y de entre 0,080 y 0,200 μm . No obstante, se prefiere por encima de las anteriores que la media numérica del tamaño de partícula de pigmento no sea superior a $0,150 \mu\text{m}$. Un tamaño de partícula medio inferior a 0,050 μm es menos deseable como consecuencia de la disminución de la solidez a la luz, aunque lo es también porque las partículas de pigmento de tamaño muy reducido o las moléculas de pigmento individuales de las mismas pueden extraerse en las aplicaciones de envasado de alimentos. El tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento se determinó con un analizador de tamaño de partícula BI90plus de Brookhaven Instruments basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta se diluyó con acetato de etilo a una concentración de pigmento del 0,002% en peso. Los ajustes de medición del BI90plus fueron: 5 ensayos a 23 °C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

20 Sin embargo, en el caso de una tinta blanca curable por radiación, la media numérica del diámetro de partícula del pigmento blanco es, por orden de preferencia creciente (de menos a más), de entre 50 y 500 nm, de entre 150 y 400 nm, y de entre 200 y 350 nm. No es posible obtener una potencia de enmascarado suficiente cuando el diámetro medio es inferior a 50 nm, y la capacidad de almacenamiento y la idoneidad de eyección de la tinta tienden a degradarse cuando el diámetro medio supera los 500 nm. La determinación del diámetro de partícula como media numérica se realiza más adecuadamente mediante espectroscopia de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm utilizando un láser de HeNe de 4 mW en una muestra diluida de la tinta de inyección pigmentada. Se utilizó el analizador de tamaño de partícula adecuado Malvern™ nano-S, disponible a través de Goffin-Meyvis. Para preparar una muestra puede, por ejemplo, añadirse una gota de tinta a una cubeta con un contenido de 1,5 ml de acetato de etilo y mezclar hasta obtener un producto homogéneo. El tamaño de partícula medido es el valor medio de tres mediciones consecutivas, consistente en seis ensayos de 20 segundos.

25 La Tabla 2 del párrafo [0116] del documento WO 2008/074548 (AGFA GRAPHICS) describe los pigmentos blancos adecuados. El pigmento blanco es preferiblemente un pigmento con un índice de refracción superior a 1,60. Los pigmentos blancos pueden emplearse individualmente o en combinación. Para el pigmento con un índice de refracción superior a 1,60 se emplea preferiblemente dióxido de titanio. Los párrafos [0117] y [0118] del documento WO 2008/074548 (AGFA GRAPHICS) describen pigmentos de dióxido de titanio adecuados.

30 Los pigmentos están presentes, por orden de preferencia creciente (de menos a más), en una proporción del 0,01 al 10% en peso y en una proporción del 0,1 al 5% en peso en relación con el peso total de la tinta curable por radiación. Para las tintas blancas curables por radiación, el pigmento blanco está presente, por orden de preferencia creciente (de menos a más), en una proporción del 3% al 30% o en una proporción del 5% al 25% en peso de la composición de la tinta. Una proporción inferior al 3% en peso no permite obtener la potencia de enmascarado necesaria y normalmente presenta una estabilidad de almacenamiento y una capacidad de eyección muy deficientes.

35 Por lo general, los pigmentos se estabilizan en el medio de dispersión mediante agentes dispersantes tales como dispersantes poliméricos. Sin embargo, es posible modificar la superficie de los pigmentos para obtener los denominados pigmentos "autodispersables" o "autodispersantes", es decir, pigmentos capaces de dispersarse en el medio de dispersión sin necesidad de que intervengan dispersantes.

Dispersantes

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

- monómeros polimerizados aleatoriamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB);
- monómeros polimerizados alternativamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABABABAB);
- monómeros polimerizados (ahusados) en gradiente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAABAABBABBB);
- copolímeros de bloque (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAAAABBBBBB) en los que la longitud de 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 (copolímeros de injerto consistentes en una estructura básica polimérica con cadenas

- laterales poliméricas unidas a la estructura básica); y
- formas mixtas de estos polímeros, como por ejemplo copolímeros de bloque en gradiente.

5 En la sección "Dispersantes", más concretamente en los párrafos [0064] a [0070] y [0074] a [0077] del documento EP 1911814 A (AGFA GRAPHICS) se muestra una lista de dispersantes poliméricos adecuados.

El dispersante polimérico tiene, por orden de preferencia creciente (de menos a más), un peso molecular medio en número Mn de entre 500 y 30,000 o de entre 1,500 y 10,000.

10 El dispersante polimérico tiene, por orden de preferencia creciente (de menos a más), un peso molecular medio en peso Mw inferior a 100,000, inferior a 50,000 o inferior a 30,000.

El dispersante polimérico tiene, por orden de preferencia creciente (de menos a más), una dispersidad polimérica DP inferior a 2, inferior a 1,75 e inferior a 1,5.

15 Los siguientes son ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos:

- dispersantes DISPERBYK™, disponibles a través de BYK CHEMIE GMBH;
- dispersantes SOLSPERSE™, disponibles a través de NOVEON;
- 20 • dispersantes TEGO™ DISPERS™, de DEGUSSA;
- dispersantes EDAPLAN™, de MÜNZING CHEMIE;
- dispersantes ETHACRYL™, de LYONDELL;
- dispersantes GANEX™, de ISP;
- dispersantes DISPEX™ y EFKA™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC;
- 25 • dispersantes DISPONER™, de DEUCHEM; y
- dispersantes JONCRYL™, de JOHNSON POLYMER;

Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos incluyen los dispersantes Solperse™, de NOVEON, los dispersantes Efka™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC, y los dispersantes Disperbyk™, de BYK CHEMIE GMBH, Los dispersantes particularmente preferidos son Solperse™ 32000, 35000 y 39000, de NOVEON.

El dispersante polimérico se utiliza, por orden de preferencia creciente (de menos a más), en una proporción del 2 al 600% en peso o del 5 al 200% en peso en relación con el peso del pigmento.

35 Sinergistas de dispersión

Normalmente, un sinergista de dispersión se compone de una parte aniónica y una parte catiónica. La parte aniónica del sinergista de dispersión muestra una cierta similitud molecular con el pigmento de color, y la parte catiónica del sinergista de dispersión se compone de uno o más protones y/o cationes que compensan la carga de la parte aniónica del sinergista de dispersión.

Es preferible añadir el sinergista en una cantidad inferior a la del/de los dispersante(s) polimérico(s). La proporción de dispersante polimérico/sinergista de dispersión depende del pigmento y debe determinarse experimentalmente. Normalmente, la proporción de porcentaje en peso de dispersante polimérico/ porcentaje en peso de sinergista de dispersión se establece entre 2:1 y 100:1, y preferiblemente entre 2:1 y 20:1.

Algunos sinergistas de dispersión adecuados disponibles en el mercado son Solperse™ 5000 y Solperse™ 22000, de NOVEON.

50 Los pigmentos particularmente preferidos para la tinta magenta son un pigmento de dicetopirrolpirrol o un pigmento de quinacridona. Los documentos EP 1790698 A (AGFA GRAPHICS), EP 1790696 A (AGFA GRAPHICS), WO 2007/060255 (AGFA GRAPHICS) y EP 1790695 A (AGFA GRAPHICS) describen sinergistas de dispersión adecuados.

55 En la dispersión del pigmento azul C.I. 15:3, se prefiere la utilización de un sinergista de dispersión de Cu-ftalocianina sulfonada, como por ejemplo Solperse™ 5000, de NOVEON. El documento EP 1790697 A (AGFA GRAPHICS) contiene una lista de sinergistas de dispersión adecuados para tintas de inyección amarillas.

60 Preparación de tintas curables por radiación

El tamaño medio de partícula y su distribución son características importantes para las tintas de inyección. La tinta puede prepararse precipitando o moliendo el pigmento en el medio de dispersión en presencia del dispersante.

65 Los aparatos de mezcla pueden incluir un amasador de presión, un amasador abierto, una mezcladora planetaria, un disolutor y una mezcladora universal Dalton. Los aparatos de molienda y dispersión adecuados son un molino de

bolas, un molino de perlas, un molino coloidal, un dispersador de alta velocidad, dobles rodillos, un molino de bolas pequeñas, un acondicionador de pintura y rodillos triples. Las dispersiones también pueden prepararse utilizando energía ultrasónica.

5 Pueden emplearse muchos tipos de materiales diferentes como medio de molienda, como por ejemplo vidrios, cerámicas, metales y plásticos. En una realización preferida, el medio de molienda puede contener partículas, preferiblemente con forma sustancialmente esférica, como por ejemplo perlas consistentes en una resina polimérica o perlas de óxido de zirconio estabilizado con itrio.

10 En el proceso de mezcla, molienda y dispersión, cada proceso se realiza con refrigeración para evitar la acumulación de calor y, en el caso de las tintas curables por radiación, en la medida de lo posible bajo condiciones de iluminación en las que la radiación actínica quede prácticamente excluida.

15 La tinta puede contener más de un pigmento y prepararse utilizando dispersiones diferentes para cada pigmento o, como alternativa, pueden mezclarse y comolarse diversos pigmentos al preparar la dispersión.

El proceso de dispersión puede realizarse en un modo discontinuo, continuo o semicontinuo.

20 Las cantidades y proporciones preferidas de los ingredientes de la molienda del molino variarán en gran medida en función de los materiales específicos y las aplicaciones que pretendan utilizarse. Los contenidos de la mezcla de molienda comprenden una molienda de molino y el medio de molienda. La molienda de molino comprende el pigmento, el dispersante polimérico y un vehículo líquido. Para tintas de inyección, el pigmento suele estar presente en la molienda de molino en una proporción de entre el 1 y el 50% en peso, sin computar el medio de molienda. La proporción en peso de los pigmentos con respecto al dispersante polimérico debe ser de entre 20:1 y 1:2.

25 El tiempo de molienda puede variar en gran medida y depende del pigmento, los medios mecánicos y las condiciones de residencia seleccionadas, el tamaño de partícula inicial y final deseado, etc. En la presente invención, pueden prepararse dispersiones de pigmento con un tamaño de partícula medio inferior a 100 nm.

30 Una vez completada la molienda, el medio de molienda se separa del producto particulado molido (en forma seca o de dispersión líquida) empleando técnicas de separación convencionales tales como la filtración o el tamizado a través de un tamiz de malla o similar. A menudo, el tamiz se construye dentro del molino, como por ejemplo en el caso de los molinos de bolas pequeñas. El concentrado de pigmento molido se separa del medio de molienda preferiblemente por filtración.

35 En general, es recomendable preparar las tintas en forma de una molienda de molino concentrada, la cual debe diluirse posteriormente en la concentración apropiada para su uso en el sistema de impresión. Esta técnica permite preparar una mayor cantidad de tinta pigmentada utilizando el equipo. Mediante la disolución, la tinta se ajusta a la viscosidad, la tensión superficial, el color, la tonalidad, la densidad de saturación y el cubrimiento del área impresa deseados de la aplicación particular.

Métodos de impresión por inyección de tinta

El método de impresión por inyección de tinta de la presente invención comprende las siguientes etapas:

- 45 a) aplicación de una composición curable por radiación de conformidad con la presente invención; y
b) curación al menos parcial de la composición curable por radiación.

50 En una realización preferida del método de impresión por inyección de tinta, la composición curable por radiación se aplica a un sustrato mediante una impresión por inyección de tinta o mediante una impresión flexográfica. Por ejemplo, la composición curable por radiación se aplica como imprimación sobre un sustrato por impresión flexográfica y al menos parcialmente curada. A continuación, se imprime una tinta de inyección disolvente o una tinta de inyección curable por radiación sobre la imprimación al menos parcialmente curada.

55 En una realización del método de impresión por inyección de tinta, la capa aplicada es una imprimación blanca que contiene preferiblemente un pigmento de dióxido de titanio. Las imprimaciones blancas pueden ser recomendables, por ejemplo, sobre sustratos transparentes para potenciar el contraste y la intensidad de las tintas de color. Seguidamente, las tintas curables blancas se emplean en la denominada "impresión superficial" o "impresión de revestimiento" para formar una imagen por reflexión sobre un sustrato transparente. En la impresión superficial, se forma un fondo blanco sobre un sustrato transparente utilizando una tinta blanca y, posteriormente, se imprime sobre
60 el mismo una imagen a color, donde en última instancia se visualiza la imagen final formada desde la cara impresa. En la denominada impresión de revestimiento, se forma una imagen a color sobre un sustrato transparente empleando tintas de color. Posteriormente, se aplica una tinta blanca sobre las tintas de color y la imagen final formada se visualiza a través del sustrato transparente. En una realización preferida, una tinta de inyección de color se eyecta sobre una tinta de inyección blanca parcialmente curada. Si la tinta blanca solo está parcialmente curada,
65 se observa una humectabilidad mejorada de la tinta de color sobre la capa de tinta blanca. El curado parcial inmoviliza la tinta sobre la superficie del sustrato. Puede realizarse un ensayo rápido para verificar que la tinta de

inyección blanca está parcialmente curada frotando la superficie impresa con el dedo o con una tela y comprobar si la tinta se corre o emborrona sobre la superficie.

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

10 Las capas superiores se aplican preferiblemente mediante una técnica de impresión seleccionada de entre el grupo consistente en impresión por inyección de tinta, impresión flexográfica, impresión por transferencia e impresión serigráfica.

15 Otra alternativa es aplicar las capas superiores mediante una técnica de recubrimiento seleccionada de entre el grupo consistente en recubrimiento por inmersión, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por extrusión, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento con tolva deslizante y recubrimiento con cortina.

Medios de impresión por inyección de tinta

20 Las composiciones y tintas curables de la presente invención pueden eyectarse a través de uno o más cabezales de impresión que proyectan pequeñas gotas de tinta de manera controlada a través de boquillas sobre la superficie receptora, que se mueve con respecto al/los cabezal(es) de impresión.

25 El cabezal de impresión preferido para el sistema de impresión por inyección de tinta es un cabezal piezoeléctrico. La impresión por inyección de tinta piezoeléctrica se basa en el movimiento de un transductor cerámico piezoeléctrico al aplicarle tensión. Al aplicar tensión, la forma del transductor cerámico piezoeléctrico del cabezal de impresión cambia y forma una cavidad que posteriormente se rellena con tinta. Cuando la tensión vuelve a retirarse, la cerámica se expande y recupera su forma original eyectando una gota de tinta desde el cabezal de impresión. No obstante, el método de impresión por inyección de tinta no se limita a la impresión por inyección de tinta piezoeléctrica, sino que pueden emplearse además otros cabezales de impresión por inyección de tinta de otra naturaleza, como los de tipo continuo y térmico o los de tipo de gota electrostática y acústica a demanda.

30 A velocidades de impresión altas, las tintas deben eyectarse directamente desde los cabezales de impresión, lo cual impone una serie de requisitos sobre las propiedades físicas de la tinta, como por ejemplo una viscosidad baja a la temperatura de eyección —que puede ser de entre 25 °C y 110 °C— una energía superficial que permita que la boquilla del cabezal de impresión forme pequeñas gotas, o una tinta homogénea capaz de convertirse rápidamente en una zona de impresión seca.

35 El cabezal de impresión por inyección de tinta suele escanear bidireccionalmente en sentido transversal toda la superficie móvil receptora de tinta. Con frecuencia, el cabezal de impresión por inyección de tinta no imprime en el recorrido de retorno. Sin embargo, es preferible optar por una impresión bidireccional para obtener un buen rendimiento en toda el área. Otro método de impresión preferido es un "proceso de impresión de paso único", que puede realizarse utilizando cabezales de impresión por inyección de tinta que cubren todo el ancho de la página o cabezales de impresión por inyección de tinta escalonados múltiples, que cubren la anchura total de la superficie receptora de tinta. En el proceso de impresión de paso único, los cabezales de impresión por inyección de tinta suelen permanecer estáticos y la superficie receptora de tinta se mueve bajo los cabezales de impresión.

Medios de curado

45 Las composiciones y tintas curables de la presente invención pueden curarse por exposición a radiación actínica, preferiblemente por radiación ultravioleta.

50 El medio de curado puede configurarse conjuntamente con el cabezal de impresión de la impresora de inyección de tinta para que se desplace con él y esponga la composición curable a la radiación de curado inmediatamente después de la eyección de tinta.

55 En estas configuraciones puede resultar complicado disponer una fuente de radiación lo suficientemente pequeña que esté conectada al cabezal de impresión y sea capaz de desplazarse con él. Por tanto, puede emplearse una fuente de radiación fija, es decir, una fuente de luz UV de curado conectada a la fuente de radiación a través de un medio conductor de radiación flexible, como un haz de cable de fibra óptica o un tubo flexible con reflexión interna.

60 Otra alternativa es suministrar la radiación actínica desde una fuente fija hasta el cabezal de radiación mediante una configuración de espejos que incluya un espejo en el cabezal de radiación.

65 La fuente de radiación que no se desplaza con el cabezal de impresión puede actuar también como una fuente de radiación alargada que se extiende transversalmente por toda la superficie receptora de tinta que va curarse y se sitúa junto al recorrido transversal del cabezal de impresión. De esta manera, las filas de imágenes sucesivas formadas por el cabezal de impresión pasan, por etapas o de manera continua, por debajo de la fuente de radiación.

Siempre y cuando parte de la luz emitida pueda ser absorbida por el fotoiniciador o por el sistema fotoiniciador, puede emplearse cualquier fuente de luz ultravioleta como fuente de radiación, como por ejemplo una lámpara de mercurio de alta o baja presión, un tubo de cátodo frío, una luz negra, un LED ultravioleta, un láser ultravioleta y flash. De las anteriores, la fuente preferida es aquella que presenta una contribución UV con una longitud de onda relativamente larga y cuya longitud de onda dominante es de entre 300 y 400 nm. En particular, se prefiere una fuente de luz UV-A por su dispersión de luz reducida, la cual aumenta la eficiencia del curado interior.

La radiación UV suele clasificarse como UV-A, UV-B, y UV-C en virtud de los siguientes parámetros:

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

Asimismo, es posible curar la imagen utilizando, de manera consecutiva o simultánea, dos fuentes de luz con longitudes de onda o iluminancias diferentes. Por ejemplo, puede seleccionarse una primera fuente UV rica en UV-C que se encuentre particularmente en el rango de 260 nm a 200 nm. La segunda fuente UV puede ser rica en UV-A, como por ejemplo una lámpara dopada con galio o una lámpara distinta cuya luz sea rica en UV-A y UV-B. La utilización de dos fuentes UV puede resultar ventajosa, ya que ofrece una alta velocidad y un alto grado de curado.

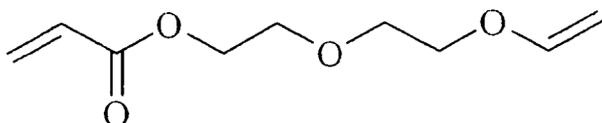
Para facilitar el curado, las impresoras de inyección de tinta suelen incluir una o más unidades de reducción de oxígeno. Las unidades de reducción de oxígeno colocan una capa de nitrógeno u otro gas relativamente inerte, (por ejemplo CO₂) con una posición ajustable y una concentración de gas inerte variable para reducir la concentración de oxígeno en el entorno de curado. Los niveles de oxígeno residual suelen mantenerse en niveles bajos de hasta 200 ppm, aunque generalmente permanecen en un rango de entre 200 ppm y 1200 ppm.

EJEMPLOS

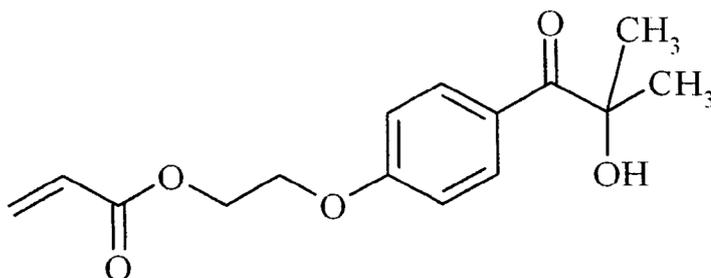
Materiales

Salvo que se especifique lo contrario, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica). El agua empleada fue agua desionizada.

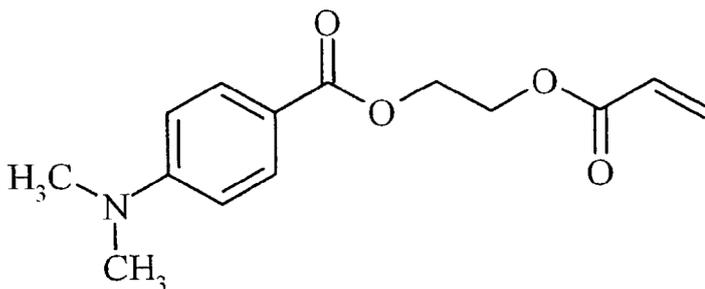
VEEA es acrilato de 2-(viniletoxi)etilo, un monómero difuncional disponible a través de NIPPON SHOKUBAI, Japón:



M600 es dipentaeritritol hexaacrilato y una abreviatura de Miramer™ M600, disponible a través de RAHN AG. IC127 es Irgacure™ y 127 es 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil}-2-metil-propano-1-ona, un fotoiniciador disponible a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS. Tipo I es un fotoiniciador Norrish Tipo I de α-hidroxi-cetona con la siguiente estructura:



COINI-1 es Genopol™ AB, un derivado de aminobenzoato polimérico suministrado por RAHN AG, COINI-2 es un co-iniciador polimerizable con la siguiente estructura:



TEGO™ Rad 2100 es un tensioactivo de acrilato de poliéter de silicona disponible a través de DEGUSSA.

5 PET100 es un sustrato de PET sin capa adhesiva de 100 µm que incluye una capa antibloqueante en la parte posterior con propiedades antiestáticas y que puede obtenerse a través de AGFA-GEVAERT como P100C PLAIN/ABAS.

Medición

10 1. Solubilidad del fotoiniciador

La solubilidad del fotoiniciador se examinó inspeccionando visualmente una composición curable por radiación de conformidad con el criterio descrito a continuación.

Criterio:

- 15 1 = soluble a temperatura ambiente.
 2 = insoluble a temperatura ambiente, pero soluble a 70 °C.
 3 = insoluble incluso a 70 °C.

20 2. Velocidad de curado

La velocidad de curado se definió como el porcentaje de potencia máxima necesario en la lámpara para curar las muestras. Cuanto más bajo era el número, más alta fue la velocidad de curado. Se consideró que una muestra estaba completamente curada si al rascar con una punta Q no se provocaba un daño visible.

25 Un porcentaje de más del 100% de potencia máxima de la lámpara obligó a reducir la velocidad de la cinta transportadora para obtener un curado completo de la muestra a la potencia máxima de la lámpara. Cuanto más alto era el porcentaje, más tuvo que reducirse la velocidad de la cinta. Una velocidad de curado del 160% implica que la velocidad de la cinta debe ser de 12,5 m/min a la potencia máxima de la lámpara. Un porcentaje de entre el 150% y el 200% se considera el límite de uso práctico. Un porcentaje superior al 200% se considera fuera del rango de uso

30 práctico, y de hecho no se miden porcentajes superiores.

3. Viscosidad

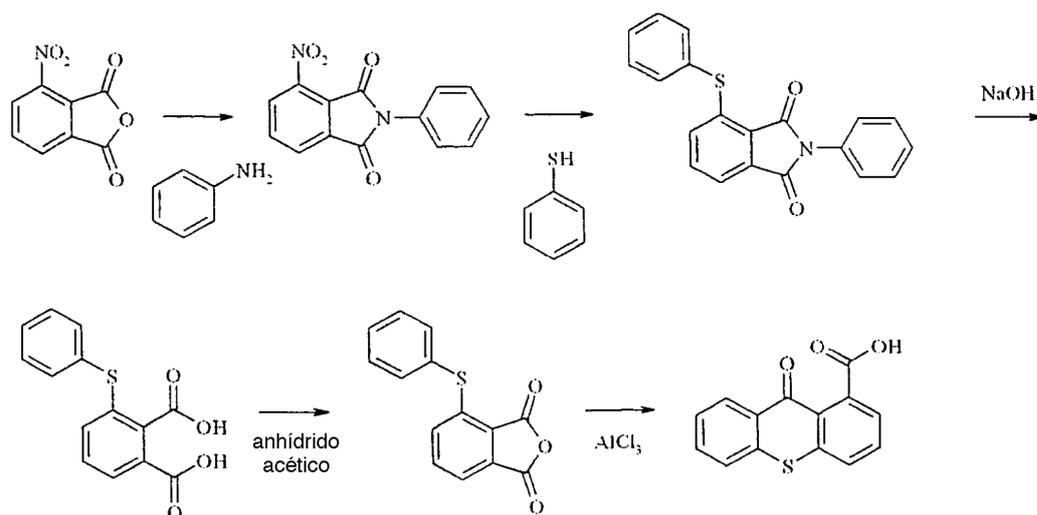
35 La viscosidad de las fórmulas se midió utilizando un viscosímetro Brookfield DV-II+ a 25 °C y 3 revoluciones por minuto (RPM) usando un eje CPE 40. Una viscosidad inferior a 50 mPas se consideró adecuada para la impresión por inyección de tinta.

EJEMPLO 1

40 Este ejemplo ilustra la síntesis de los fotoiniciadores Norrish Tipo II polimerizables para las composiciones curables por radiación de la presente invención.

Síntesis del ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxílico precursor

45 La síntesis del ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxílico se optimizó desde la propia síntesis, tal y como se describe en el documento US 4367324 (CIBA-GEIGY).



3-nitroftalanilida:

- 5 Se calentaron 50 g (259 mmol) de anhídrido 3-nitroftálico y 24,7 g (24,1 ml 266 mmol) de anilina en 710 ml de ácido acético a reflujo durante 3 horas en una atmósfera de argón. El ácido acético se retiró a presión reducida y el residuo se trató con 150 ml de etanol a 0 °C. La 3-nitroftalanilida se aisló por filtración, se lavó con una pequeña cantidad de etanol frío y se secó. Se aislaron 59,1 g (58%) de 3-nitroftalanilida (p.m. 139-141 °C).

10 3-pheniltioftalanilida:

- Se añadieron 22,2 ml (204 mmol) de tiofenol a una solución de metanolato sódico recién preparado a partir de 4,63 g (204 mmol) de sodio en 185 ml de metanol. El disolvente se retiró a presión reducida y el tiofenolato sódico aislado se disolvió en 185 ml de DMSO. Se añadieron 49,7 g (185 mmol) de 3-nitroftalanilida y se calentó la mezcla sin dejar de remover hasta alcanzar una temperatura de 50 °C durante 90 minutos. La mezcla se añadió con cuidado a la mezcla de 185 ml de ácido acético y 185 ml de agua sin dejar de remover para evitar la formación de espuma. La 3-pheniltioftalanilida precipitada se aisló por filtración, se lavó con agua a 0 °C y se secó a presión reducida a 85 °C. Se aislaron 60,5 g (99%) de 3-pheniltioftalanilida (m.p. 150-2 °C).

20 Ácido 3-pheniltioftálico:

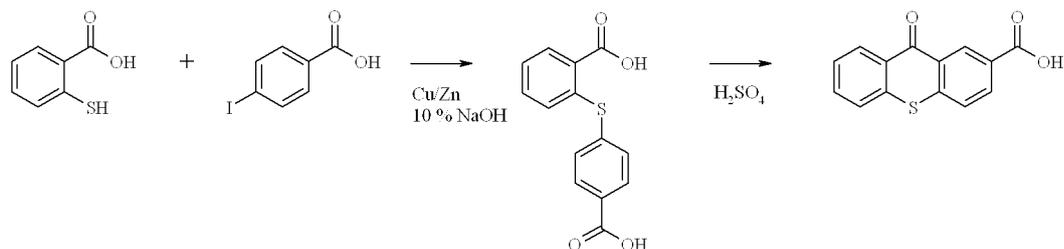
- Se suspendieron 34,33 g (103,6 mmol) de 3-pheniltioftalanilida en 466 ml de una solución de hidróxido sódico al 20 %. La mezcla se calentó durante 30 minutos a 105 °C (formación espuma intensa). La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se vertió con cuidado en 239 ml de ácido clorhídrico concentrado mientras se enfriaba. El ácido 3-pheniltioftálico crudo se aisló por filtración, se suspendió en 330 ml de ácido clorhídrico concentrado, se calentó a reflujo y se dejó enfriar. El ácido 3-pheniltioftálico se aisló por filtración, se lavó dos veces con 2 N de ácido clorhídrico, a continuación volvió a lavarse otras dos veces con una solución saturada de NaCl y se secó a presión reducida a una temperatura de 85 °C. Se aislaron 26,7 g (94%) de ácido 3-pheniltioftálico (m.p. 154-8 °C).

30 Anhídrido 3-pheniltioftálico:

- Se calentaron a reflujo durante seis horas 25,6 g (93,5 mmol) de ácido 3-pheniltioftálico y 26,4 ml (281 mmol) de anhídrido acético. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. Tras reposar durante una noche, el anhídrido 3-pheniltioftálico se precipitó del medio. Una primera cantidad de 16,8 g de anhídrido 3-pheniltioftálico se aisló por filtración y se secó. El filtrado se evaporó hasta reducir a la mitad su volumen y se aisló una segunda cantidad de 4,1 g de anhídrido 3-pheniltioftálico. Se aislaron 20,9 g (87%) de anhídrido 3-pheniltioftálico (m.p. 148-50 °C).

Ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxílico:

- 40 Se suspendieron 17,5 g (68,3 mmol) de anhídrido 3-pheniltioftálico en 170 ml de tolueno. Se añadieron 9,64 g (72,8 mmol) de AlCl₃ y se dejaron reaccionar durante 4 horas a temperatura ambiente. El tolueno se decantó y el residuo se trató con agua a 0 °C. El ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxílico se precipitó del medio, se aisló por filtración, se lavó con agua y se secó. Se aislaron 15,7 g (90 %) del ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxílico crudo (m.p. 269-70 °C). El ácido carboxílico se utilizó sin más purificación.

Síntesis del ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-2-carboxílico precursor

Ácido difenilsulfuro-2,4'-dicarboxílico:

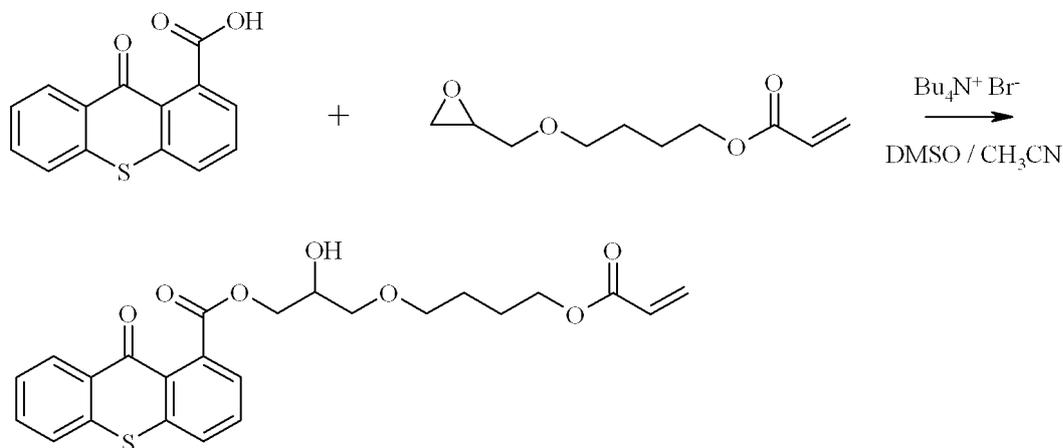
5 Se añadieron 31,08 g (202 mmol) de ácido tiosalicílico y 50 g (202 mmol) de ácido 4-yodo-benzoico a 410 ml de NaOH al 10%. Se añadieron 12,3 g de polvo de cobre y 2,04 g de polvo de cinc y la mezcla se sometió a reflujo durante 6 horas removiendo enérgicamente. Resultó complicado controlar la formación de espuma. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. El polvo de cobre y el polvo de cinc se retiraron por filtración. La mezcla de reacción se disolvió en 800 ml de agua y se neutralizó con 600 ml de 2N HCl. El ácido difenilsulfuro-2,4'-dicarboxílico precipitado se aisló por filtración, se lavó tres veces con agua y se secó. Se aislaron 55 g de ácido difenilsulfuro-2,4'-dicarboxílico, (m.p. 235-7 °C).

Ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-2-carboxílico:

15 Se disolvieron 52,74 g (192 mmol) de ácido difenilsulfuro-2,4'-dicarboxílico en 1 l de ácido sulfúrico concentrado y se dejaron reaccionar durante 24 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se añadió lentamente a 12 l de agua en ebullición. La mezcla se mantuvo a 100 °C durante una hora más. A continuación, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. El ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-2-carboxílico crudo precipitado de la mezcla se aisló por filtración, se lavó tres veces con agua y una vez con etanol y se secó. Se disolvieron 41,76 g del ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-2-carboxílico crudo en 417 ml de 2N NaOH, se removieron durante 30 minutos a temperatura ambiente y se acidificaron lentamente con 600 ml de 2N HCl. La mezcla se removió durante 30 minutos y el ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-2-carboxílico precipitado se aisló por filtración, se lavó dos veces con agua y dos veces con etanol y se secó. Se aislaron 31,5 g (64%) de ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-2-carboxílico (m.p.: 310-6 °C).

Síntesis de TX-1 (comparativa)

Síntesis del ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxílico-3-(4-acriloiloxibutoxi)2-hidroxi-propil éster:



30 Se calentó a reflujo una mezcla de reacción con ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxílico (3,8 g 15 mmol), acetonitrilo (40 ml), dimetilsulfóxido (23 ml), bromuro de tetrabutilamonio (0,5 g, 1,5 mmol) y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,03 g 0,122 mmol).

35 A esta temperatura se añadió 4-hidroxibutilacrilato glicidiléter (2,4 g, 12,2 mmol) y la mezcla se removió a temperatura de reflujo durante 24 horas.

40 La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró para eliminar el ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxílico residual no disuelto. El filtrado se evaporó a presión reducida.

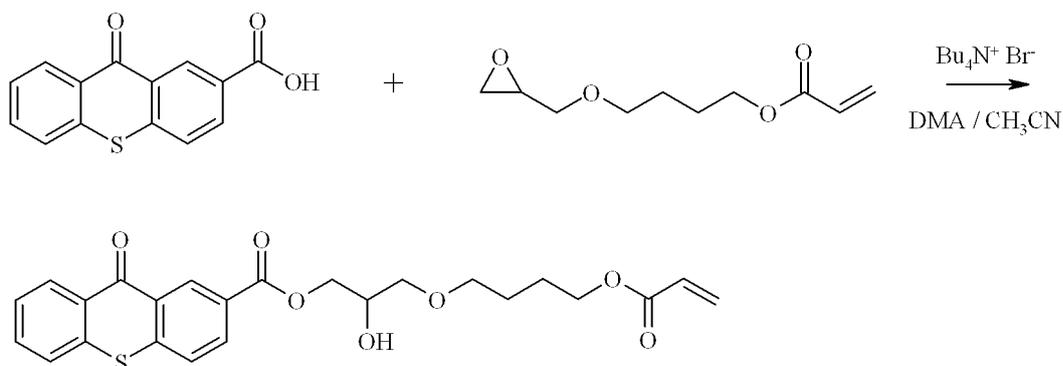
El aceite residual, que contenía dimetilsulfóxido, se vertió en agua destilada. Tras remover durante una hora, la capa acuosa se decantó. El residuo se disolvió en cloruro de metileno (100 ml) y se extrajo con una mezcla de una solución acuosa de hidróxido sódico (1N) y agua destilada (1/2).

5 La capa orgánica se separó, se secó en MgSO_4 , se filtró y se evaporó dando lugar a 4,9 g de un aceite amarillo.

El producto se purificó en una columna SVP D40 Merck Np usando cloruro de metileno/acetato de etilo (80/20) como eluyente para obtener 2,6 g de un aceite amarillo.

10 Síntesis de TX-2 (comparativa)

Síntesis del ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-2-carboxílico-3-(4-acriloiloxibutoxi)2-hidroxi-propil éster:



15 Se calentó a reflujo una mezcla de reacción con ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-2-carboxílico (2,0 g 7,8 mmol), acetonitrilo (30 ml), dimetilacetamida (20 ml), bromuro de tetrabutilamonio (0,3 g, 0,78 mmol) y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,02 g, 0,0634 mmol).

20 A esta temperatura se añadió 4-hidroxibutilacrilato glicidiléter (1,3 g, 6,34 mmol) y la mezcla se removió a temperatura de reflujo durante 24 horas.

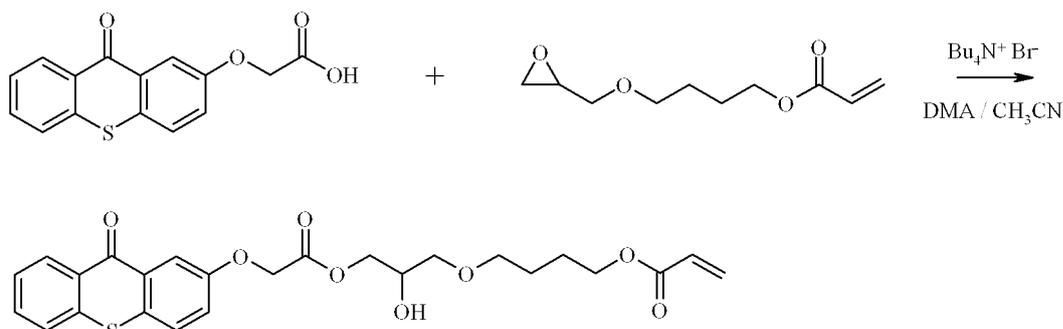
La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró para eliminar el ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-2-carboxílico residual no disuelto. El filtrado se evaporó a presión reducida.

25 El aceite residual se disolvió en metil-terc-butiléter (100 ml) y se extrajo con una mezcla de una solución acuosa de hidróxido sódico (1N) y agua destilada (1/4).

La capa orgánica se separó, se secó en MgSO_4 , se filtró y se evaporó dando lugar a 2,5 g de un aceite marrón.

30 Síntesis de TX-5

Síntesis del ácido acrílico 4-[2-hidroxi-3-[2-(9-oxo-9H-tioxanteno-2-iloxi)-acetoxi]-propoxi]-butiléster:



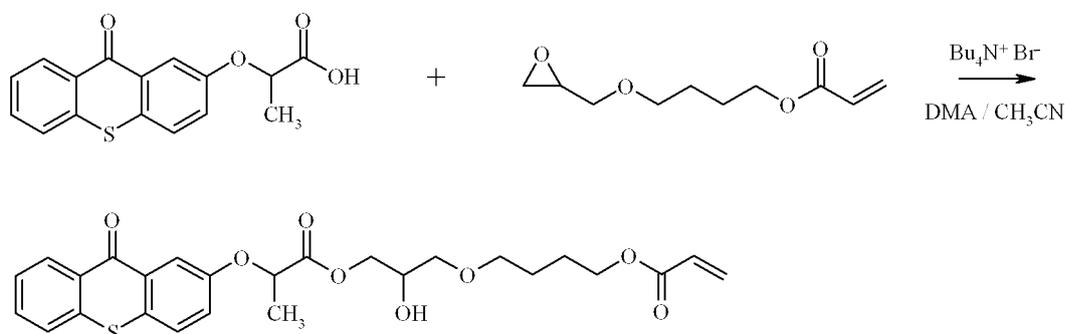
35 Se preparó ácido 2-[(9-oxo-9H-tioxanteno-2-il)oxi]-acético de acuerdo con el documento EP 1380580 A (GREAT LAKES).

40 Se calentó a reflujo una mezcla de reacción con ácido (9-oxo-9H-tioxanteno-2-iloxi) acético (4,0 g, 14 mmol),

5 acetonitrilo (55 ml), dimetilacetamida (10 ml), bromuro de tetrabutilamonio (0,5 g, 1,4 mmol) y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,03 g, 0,114 mmol). A esta temperatura se añadió 4-hidroxibutilacrilato glicidiléter (2,3 g, 11,4 mmol) y se removió la mezcla a temperatura de reflujo durante 16 horas. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y el disolvente se evaporó a presión reducida dando lugar 8,0 g de un aceite amarillo. El producto se purificó en una columna Prochrom LC80 Column utilizando de Kromasil Si 60A de 10 µm como fase estacionaria y cloruro de metileno/acetato de etilo (60/40) como eluyente para obtener 1,8 g de un aceite amarillo.

Síntesis de TX-7

10 Síntesis del ácido acrílico 4-{2-hidroxi-3-[2-(9-oxo-9H-tioxanteno-2-iloxi)-propioniloxi]-propoxi}-butiléster:



15 Se preparó ácido 2-[(9-oxo-9H-tioxanteno-2il)oxi]-propiónico de acuerdo con el documento EP 1380580 A (GREAT LAKES).

20 Se calentó a reflujo una mezcla de reacción con ácido 2(9-oxo-9H-tioxanteno-2iloxi)-propiónico (4,2 g, 14 mmol), acetonitrilo (55 ml), dimetilacetamida (10 ml), bromuro de tetrabutilamonio (0,5 g, 1,4 mmol) y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,03 g, 0,114 mmol).

A esta temperatura se añadió 4-hidroxibutilacrilato glicidiléter (2,3 g, 11,4 mmol) y se removió la mezcla a temperatura de reflujo durante 16 horas.

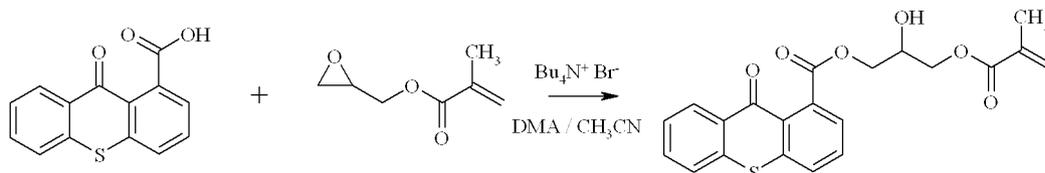
25 La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y el disolvente se evaporó a presión reducida.

El aceite residual se disolvió en metil-terc-butiléter (100 ml) y se extrajo con una mezcla de una solución acuosa de hidróxido de sodio (1N) y agua destilada (1/1).

30 La capa orgánica se separó, se secó en MgSO₄, se filtró y se evaporó dando lugar a 3,7 g de un aceite amarillo.

Síntesis de TX-8 (comparativa)

Síntesis del ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxílico-2-hidroxi-3-(2-metil-acriloil oxo)-propil éster.



35 Se calentó a reflujo una mezcla de reacción con ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxílico (4,0 g, 15,6 mmol), acetonitrilo (40 ml), dimetilacetamida (10 ml), bromuro de tetrabutilamonio (0,5 g, 1,56 mmol) y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,03 g, 0,127 mmol).

40 A esta temperatura se añadió glicidil metacrilato (1,8 g, 12,7 mmol) y se removió la mezcla a temperatura de reflujo durante 8 horas.

La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró para eliminar el ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxílico no disuelto residual. El filtrado se evaporó a presión reducida.

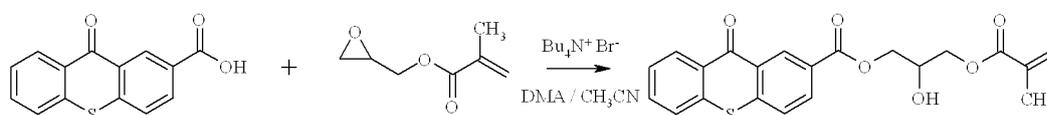
45 El aceite residual se disolvió en metil-terc-butiléter (100 ml) y se extrajo con una mezcla de una solución acuosa de hidróxido de sodio (1N) y agua destilada (1/4).

La capa orgánica se separó, se secó en MgSO_4 , se filtró y se evaporó dando lugar a 2,5 g de un sólido amarillo.

El producto se purificó en una columna Prochrom LC80 Column utilizando Kromasil Si 60A de 10 μm como sílice y cloruro de metileno/acetato de etilo (90/10) como eluyente para obtener 1,63 g de un sólido amarillo.

Síntesis de TX-9 (comparativa)

Síntesis del ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-2-carboxílico-2-hidroxi-3-(2-metil-acriiloil oxi)-propil éster:



Se calentó a reflujo una mezcla de reacción con ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-2-carboxílico (7,7 g, 30 mmol), acetonitrilo (115 ml), dimetilacetamida (77 ml), bromuro de tetrabutilamonio (1,0 g, 3 mmol) y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,05 g, 0,244 mmol).

A esta temperatura se añadió glicidil metacrilato (3,5 g, 24,4 mmol) y se removió la mezcla a temperatura de reflujo durante 16 horas.

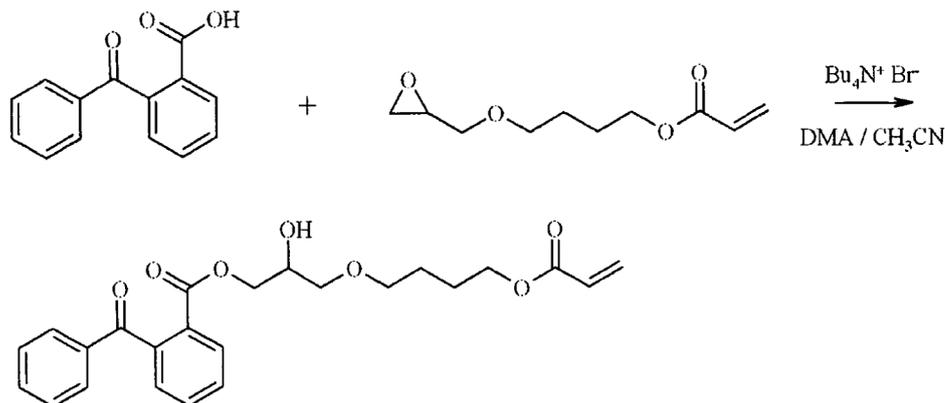
La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró para eliminar el ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-2-carboxílico no disuelto residual. El filtrado se evaporó a presión reducida.

El aceite residual se disolvió en metil-terc-butiléter (100 ml) y se extrajo con una mezcla de una solución acuosa de hidróxido de sodio (1N) y agua destilada (2,3/1).

La capa orgánica se separó, se secó en MgSO_4 , se filtró y se evaporó dando lugar a 5,9 g de un aceite marrón. El producto se purificó en una columna Prochrom LC80 Column usando Kromasil Si 60A 10 μm como sílice y cloruro de metileno/acetato de etilo (80/20) como eluyente para obtener 1,1 g de un aceite amarillo.

Síntesis de BP-3 (comparativa)

Síntesis del ácido 2-benzoil-benzoico-3-(4-acriiloiloxibutoxi)2-hidroxi-propil éster:



Se calentó a reflujo una mezcla de reacción con ácido 2-benzoil-benzoico (40,0 g, 0,1722 mmol), acetonitrilo (300 ml), dimetilacetamida (10 ml), bromuro de tetrabutilamonio (5,6 g, 17,22 mmol) y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,3 g, 1,4 mmol).

A esta temperatura se añadió 4-hidroxibutilacrilato glicidiléter (28,0 g, 140 mmol) y la mezcla se removió a temperatura de reflujo durante 16 horas.

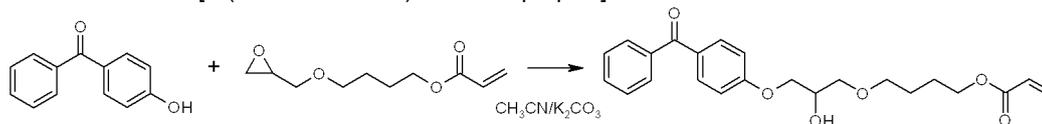
La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y el disolvente se evaporó a presión reducida.

El aceite residual se disolvió en metil-terc-butiléter (300 ml) y se extrajo tres veces con una mezcla de una solución acuosa de hidróxido sódico (1N) y agua destilada (1/2,4).

La capa orgánica se separó, se secó en MgSO_4 , se filtró y se evaporó dando lugar a 45,2 g de un aceite marrón.

Síntesis de BP-7

Síntesis del ácido acrílico 4-[3-(4-benzoil-fenoxi)-2-hidroxi-propoxi]butil éster:



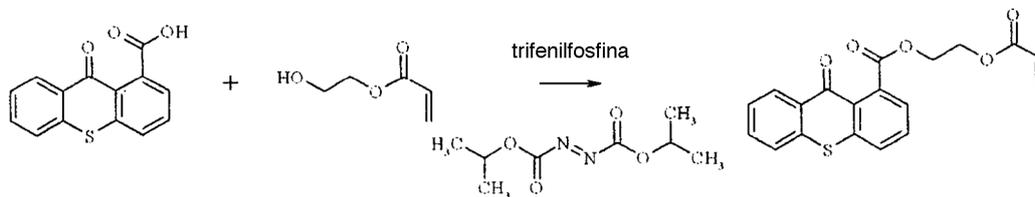
5 Se calentó a reflujo una mezcla de reacción con 4-hidroxibenzofenona (14,9 g, 75 mmol), acetonitrilo (40 ml), carbonato de potasio (7,8 g, 56,25 mmol) y 4-hidroxibutilacrilato glicidiléter (7,5 g, 37,5 mmol). La mezcla se removió a temperatura de reflujo durante 24 horas. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró para eliminar el carbonato de potasio no disuelto. El filtrado se evaporó a presión reducida. El aceite residual se diluyó con acetato de etilo (250 ml) y se extrajo con una mezcla de una solución acuosa de hidróxido sódico (1N) y agua destilada (4/1). La capa orgánica se separó, se secó en $MgSO_4$, se filtró y se evaporó dando lugar a 15,1 g de un aceite amarillo. El producto se purificó en una columna SVP D40 Merck Np utilizando cloruro de metileno/n-hexano (50/50) como eluyente para obtener 5,5 g de un aceite amarillo.

EJEMPLO 2

Este ejemplo revela que las composiciones curables por radiación de la presente invención no muestran problemas de solubilidad de los fotoiniciadores Norrish Tipo II polimerizables en comparación con los fotoiniciadores Norrish Tipo II polimerizables COMPINI-1 y COMPINI-2. Además, presentan una velocidad de curado mejorada, una cantidad de residuos extraíbles pequeña y viscosidades adecuadas para la impresión por inyección de tinta.

Síntesis del iniciador comparativo COMPINI-1

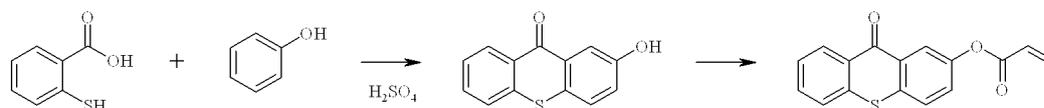
El iniciador comparativo COMPINI-1 es ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxílico-(2-acrililoietil éster).



30 Se disolvieron 10 g (39 mmol) de ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxílico, 33,2 g (128 mmol) trietilfosfina y 14,8 g (13,4 ml, 128 mmol) de acrilato de 2-hidroxi-etilo en 100 ml de dimetilformamida. Se añadieron 28 ml (128 mmol) de azodicarboxilato de diisopropilo gota a gota. Durante la adición, la temperatura subió a 80 °C y se dejó reaccionar durante 48 horas a temperatura ambiente. El disolvente se retiró a baja presión y a una temperatura de 45 °C. El residuo se trató con agua y se extrajo tres veces con 200 ml de cloroformo. El óxido de trietilfosfina precipitado se retiró por filtración y las fracciones de cloroformo recogidas se extrajeron dos veces con 200 ml de agua. La fracción orgánica se secó en $MgSO_4$ y se evaporó a presión reducida. El exceso de productos de reacción se retiró por cromatografía preparativa en Kieselgel 60 utilizando ciclohexano/acetato de etilo 1/1 como eluyente. Las fracciones recogidas que contenían ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxílico-(2-acrililoietil éster) se evaporaron a presión reducida y el residuo se trató con 50 ml de etanol. El ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxílico-(2-acrililoietil éster) se aisló por filtración, se lavó con etanol y se secó. Se aislaron 3,0 g (22 %) del ácido 9-oxo-9H-tioxanteno-1-carboxílico-(2-acrililoietil éster) (m.p. 118-9 °C).

Síntesis del iniciador comparativo COMPINI-2

El iniciador comparativo COMPINI-2 es ácido 2-propenoico (9-oxo-9H-tioxanteno-2-il éster).



2-hidroxi-tioxanteno-9-ona:

50 Se añadieron lentamente 16 g (103 mmol) de ácido tiosalicílico a 150 ml de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se removió durante 5 minutos y se añadieron 60 g (440 mmol) de fenol a los 30 minutos. La temperatura subió a 60 °C y se dejó reaccionar durante 2 horas a una temperatura de 80 °C. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se añadió lentamente a 3 l de agua en ebullición. La mezcla se mantuvo en ebullición durante 5 minutos.

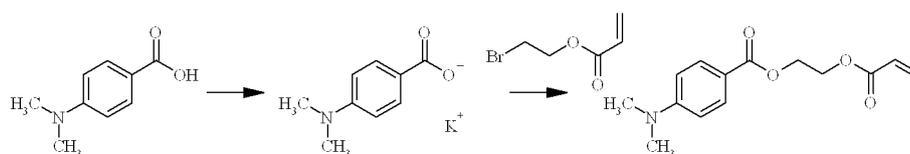
La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. La 2-hidroxi-tioxanteno-9-ona precipitada se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 14,1 g (63%) de 2-hidroxi-tioxanteno-9-ona (m.p. 232-241 °C).

Ácido 2-propenoico -(9-oxo-9H-tioxanteno-2-il éster):

Se suspendieron 30 g (130 mmol) de 2-hidroxi-tioxanteno-9-ona en 300 ml de acetona. Se añadieron 63,5 g (460 mmol) de carbonato de potasio y 0,7 g de BHT. Se añadieron 33 g (260 mmol) de cloruro 3-cloro-propionil a los 15 minutos. La mezcla se calentó a reflujo y se dejó reaccionar durante 3 horas a reflujo. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y las sales precipitadas se retiraron por filtración. El disolvente se evaporó a presión reducida y el ácido 2-propenoico-(9-oxo-9H-tioxanteno-2-il éster) crudo se purificó por cromatografía de columna preparativa en una columna Prochrom LC80 utilizando Kromasil Si 60A de 10 µm como fase y cloruro de metileno como eluyente. Se aislaron 15,6 g (43,3%) de ácido 2-propenoico -(9-oxo-9H-tioxanteno-2-il éster).

Síntesis del co-iniciador POLCOINI-1

La síntesis se realizó de acuerdo con el siguiente esquema:



Se disolvieron 14,2 g (215 mmol) de KOH al 85% en 100 ml de etanol. La temperatura subió a 30 °C. Se añadieron 30 g (178 mmol) de ácido 4-dimetilamino benzoico y la mezcla se removió durante 90 minutos. El disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se trató con 300 ml de éter metil tert-butílico, se aisló por filtración y se secó.

Se añadieron 9,4 g (47 mmol) de sal potásica del ácido 4-dimetilamino benzoico a una solución de 10 g (56 mmol) de acrilato de 2-bromoetilo en 40 ml de dimetilacetamida. Se añadió 1 g de BHT y la mezcla se calentó durante 2 horas hasta alcanzar 60 °C. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. El bromuro de potasio formado se retiró por filtración y se añadieron 150 ml de éter metil tert-butílico. La mezcla se extrajo con 150 ml de agua. La fracción orgánica se aisló y secó en MgSO₄ y se evaporó a presión reducida. El residuo volvió a disolverse en 150 ml de éter metil tert-butílico y se extrajo con 150 ml de una solución 1 M NaHCO₃. La capa orgánica se secó en MgSO₄ y se evaporó a presión reducida. El residuo se trató con agua. El POLCOINI-1 precipitado del medio se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 4,3 g de POLCOINI-1.

Preparación de composiciones curables por radiación

Se prepararon las composiciones curables por radiación comparativas COMP-1 a COMP-3 y las composiciones curables por radiación de la invención INV-1 a INV-7 según la Tabla 4 y Tabla 5. El porcentaje en peso (% en peso) se basó en el peso total de las composiciones curables por radiación. Se añadió dibutil ftalato a las composiciones curables por radiación para que pudieran utilizarse como referencia interna en el análisis de residuos extraíbles.

Tabla 4

% en peso de	COMP-1	COMP-2	COMP-3	COMP-4
VEEA	69,0	69,0	69,0	69,0
M600	20,0	20,0	20,0	20,0
IC127	2,5	2,5	2,5	2,5
COINI-1	5,0	5,0	5,0	-
POLCOINI-1	-	-	-	5,0
COMPINI-1	2,5	-	-	-
COMPINI-2	-	2,5	-	-
TX-1	-	-	2,5	2,5
Dibutil ftalato	1,0	1,0	1,0	1,0

Tabla 5

% en peso de	COMP-5	COMP-6	INV-1	INV-2	COMP-7	COMP-8
VEEA	66,5	66,5	66,0	66,0	67,0	67,0
M600	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
IC127	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
POLCOINI-1	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

TX-1	5,0	-	-	-	-	-
TX-2	-	5,0	-	-	-	-
TX-7	-	-	5,5	-	-	-
TX-5	-	-	-	5,5	-	-
TX-9	-	-	-	-	4,5	-
TX-8	-	-	-	-	-	4,5
Dibutil ftalato	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Se añadieron a cada composición 30 mg de Tegorad 2100 por cada 100 g de las composiciones curables por radiación.

5 Evaluación

Se evaluó la compatibilidad de los fotoiniciadores COMPINI-1, COMPINI-2, TX-1, TX-2, TX-5, TX-7, TX-8 y TX-9 con las composiciones curables por radiación.

10 Se evaluó la velocidad de curado de las composiciones curables por radiación COMP-1 a COMP-8 e INV-1 e INV-2. Las composiciones curables por radiación se recubrieron con un sustrato de PET100 utilizando un aplicador de barra y una barra de alambre de 10 µm. Cada capa recubierta se curó utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D) que introdujo las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min. La velocidad de curado se definió como el porcentaje de potencia máxima necesaria de la lámpara para curar las muestras.

La viscosidad de las composiciones curables por radiación COMP-1 a COMP-8 e INV-1 e INV-2 se midió usando un viscosímetro Brookfield DV-II+.

20 Los resultados se resumen en la Tabla 6 s(*: medidos a 45 °C a 12 revoluciones por minuto).

Tabla 6

Composiciones curables por radiación	Solubilidad del fotoiniciador	Viscosidad (mPas)	Velocidad de curado (% de potencia máxima)
COMP-1	2	5,4 *	80
COMP-2	3	---	---
COMP-3	1	5,4 *	80
COMP-4	1	5,1 *	75
COMP-5	1	11,8 (5,4*)	65
COMP-6	1	10,1	60
INV-1	1	9,9	65
INV-2	1	13,2	60
COMP-7	1	13,3	65
COMP-8	1	12,1	65

25 De la Tabla 6 se desprende que, incluso en concentraciones superiores, las composiciones curables por radiación de la presente invención no presentan problemas de solubilidad del fotoiniciador, ofrecen velocidades de curado equivalentes a temperatura ambiente y muestran una viscosidad dentro del rango aceptable para fórmulas eyeables.

30 Evaluación de los residuos extraíbles

Se prepararon muestras recubiertas de las composiciones curables por radiación COMP-4 a COMP-8 e INV-1 e INV-2 para determinar los residuos extraíbles presentes, tal y como se describe a continuación.

35 Las composiciones curables por radiación se recubrieron con un sustrato de PET100 utilizando un aplicador de barra y una barra de alambre de 10 µm. Cada muestra recubierta se curó utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D) que introdujo las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min. La lámpara se usó a su potencia máxima.

40 Procedimiento de extracción:

Se colocaron 7,068 cm² de cada composición en una cubeta de 50 ml y se extrajeron con 4,5 ml de acetonitrilo empleando ultrasonidos a temperatura ambiente durante 30 minutos. El extracto se transfirió a un matraz volumétrico de 5 ml. Las muestras se enjuagaron dos veces con una pequeña cantidad de acetonitrilo y el disolvente utilizado para enjuagar se transfirió a un matraz volumétrico de 5 ml hasta que el volumen se ajustó a 5 ml. La

ES 2 374 022 T3

solución se mezcló completamente y se filtró utilizando un filtro de 0,45 µm. Se inyectaron 15 µl de cada muestra en la HPLC.

Método cromatográfico:

5 Se utilizó una columna Alltima C18 de 5 µm (150 x 3,2 mm) suministrada por Alltech. Se empleó una tasa de flujo de 0,5 ml/min a una temperatura de 40 °C. Se utilizó un detector DAD a 258 nm y 312 nm para detectar el iniciador extraído.

10 El siguiente método de HPLC se empleó en todas las muestras.

- Eluyente A: H₂O + 0,02M KH₂PO₄ pH = 2,5 utilizando H₃PO₄
- Eluyente B: H₂O + 0,02M KH₂PO₄ pH = 2,5 utilizando H₃PO₄ / CH₃CN [40/60] (v/v)
- Eluyente C: H₂O/CH₃CN [40/60] (v/v)
- 15 • Eluyente D: H₂O/CH₃CN [10/90] (v/v)

El gradiente (ensayo final = 38 min) se muestra en la siguiente Tabla 7s.

Tabla 7

20

Tiempo (min)	% de eluyente A	% de eluyente B	% de eluyente C	% de eluyente D
	70	30	0	0
6	70	30	0	0
11	0	100	0	0
20	0	100	0	0
21	0	0	100	0
24	0	0	100	0
25	0	0	0	100
30	0	0	0	100
31	70	30	0	0
38	70	30	0	0

La concentración se determinó en comparación con una muestra de referencia de una concentración conocida de cada uno de los iniciadores de la invención eluidos en las mismas condiciones que las muestras extraídas. Para cada muestra, se presupuso un peso de recubrimiento total de 10 g/m².

25

Los resultados, que se resumen en la Tabla 8, muestran la baja cantidad de residuos extraíbles obtenidos con las composiciones curables por radiación de la presente invención.

Tabla 8

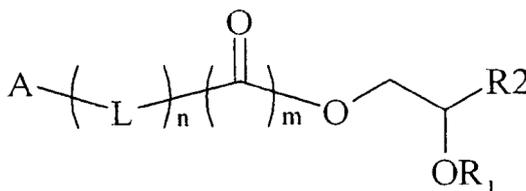
30

Composición curable por radiación	Residuos extraíbles (mg/m ²)	% del iniciador que continúa siendo extraíble
INV-1	0,4	0,15
INV-2	1,2	0,25
INV-3	0,7	0,15
INV-4	0,4	0,05
INV-5	0,4	0,05
INV-6	0,7	0,15
INV-7	0,8	0,20

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable por radiación que comprende al menos un co-iniciador aromático sustituido por dialquilamino con al menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado y al menos un fotoiniciador Norrish Tipo II polimerizable como el que figura en la Fórmula (I):

5



Fórmula (I)

donde:

10 A representa un grupo iniciador Norrish Tipo II seleccionado del grupo consistente en un grupo benzofenona opcionalmente sustituido y un grupo tiioxantona opcionalmente sustituido;

L representa a un grupo de enlace divalente que sitúa la fracción A del iniciador Norrish Tipo II y el grupo C=O en una posición de 1 a X, donde la posición 1 se define como el átomo en el anillo aromático de A con respecto al cual L se enlaza de manera covalente y la posición X se define como el átomo de carbono del grupo C=O;

15 n representa 1 y m representa 1 o de lo contrario n = 0 y m = 0;

X representa un número entero de 3 a 7;

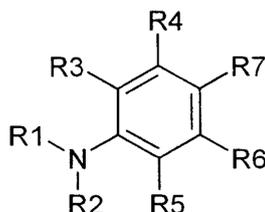
R1 se selecciona del grupo consistente en hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alqueno opcionalmente sustituido, un grupo alquino opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo opcionalmente sustituido, un grupo alcarilo opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido, un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido y un grupo acilo;

20 R2 se selecciona del grupo consistente en un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alqueno opcionalmente sustituido, un grupo alquino opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo opcionalmente sustituido, un grupo alcarilo opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido y un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido, o R2 representa un grupo -CH₂OR₃ donde R₃ se selecciona del grupo consistente en hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alqueno opcionalmente sustituido, un grupo alquino opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo opcionalmente sustituido, un grupo alcarilo opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido y un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido, con la condición de que al menos R1 o R2 contengan un grupo polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo consistente en un acrilato y un metacrilato.

30 2. La composición curable por radiación de la reivindicación 1, en la que para el fotoiniciador de la Fórmula (I) R1 se selecciona del grupo consistente en hidrógeno y un grupo acilo.

3. La composición curable por radiación de las reivindicaciones 1 y 2, en la que para el fotoiniciador de la Fórmula (I) R3 es un grupo alquilo opcionalmente sustituido o un grupo acilo.

35 4. La composición curable por radiación de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el al menos un co-iniciador aromático sustituido por dialquilamino con al menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado es un co-iniciador que figura en la Fórmula (II):



40

Fórmula (II)

donde:

R1 y R2 se seleccionan independientemente del grupo consistente en un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;

45 R3 a R6 se seleccionan independientemente del grupo que contiene un hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo acilo, un grupo tioalquilo, un grupo alcoxi, un halógeno, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;

R7 se selecciona del grupo consistente en hidrógeno, un grupo aldehído, un grupo cetona, un grupo éster, un grupo amido, un grupo acilo, un grupo tioalquilo, un grupo alcoxi, un halógeno, un grupo nitrilo, un grupo sulfonato, un

- grupo sulfonamido, un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alquilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;
R1 y R2, R1 y R3, R2 y R5, R3 y R4, R4 y R7, R5 y R6 y R6 y R7 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de cinco a ocho miembros; y con la condición de que la amina aromática contenga al menos un hidrógeno α ; y
al menos uno de R1 a R7 contenga un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo consistente en acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, éster alílico, éter alílico, éster de vinilo, éter de vinilo, fumarato, maleato, maleimida y nitrilvinilo.
- 5
- 10 5. La composición curable por radiación de la reivindicación 4, en la que para el co-iniciador de la Fórmula (II), R7 representa un grupo electroceptor seleccionado del grupo consistente en un aldehído, una cetona, un éster y una amida.
- 15 6. La composición curable por radiación de las reivindicaciones 4 ó 5, en la que para el co-iniciador de la Fórmula (II), R3, R4, R5 y R6 representan hidrógeno.
7. La composición curable por radiación de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el co-iniciador aromático sustituido por dialquilamino contiene al menos un grupo acrilato o un grupo metacrilato.
- 20 8. Una tinta de inyección curable por radiación que incluye la composición curable por radiación descrita en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Un método de impresión por inyección de tinta que comprende las siguientes etapas:
a) proporcionar una composición curable por radiación de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8; y
b) al menos un curado parcial de la composición curable por radiación.
- 25
10. El método de impresión por inyección de tinta descrito en la reivindicación 9, en el que la composición curable por radiación se aplica a un sustrato y una tinta de inyección se imprime sobre la composición curable por radiación al menos parcialmente curada.
- 30
11. El método de impresión por inyección de tinta de la reivindicación 9, en el que la composición curable por radiación se eyecta sobre un sustrato.
- 35 12. La utilización de un fotoiniciador Norrish Tipo II polimerizable como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 para reducir la cantidad de fotoiniciador extraíble de una capa curada de una composición curable por radiación que contenga el fotoiniciador.