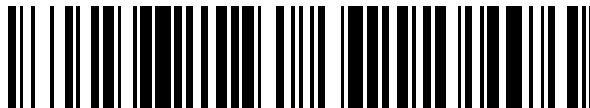


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 656**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07119179 .5**  
96 Fecha de presentación: **24.10.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2053102**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.04.2009**

54 Título: **FLUIDOS Y TINTAS DE INYECCIÓN CURABLES POR RADIACIÓN MEJORADAS PARA EL FOTOAMARILLAMIENTO.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.02.2012**

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

72 Inventor/es:  
**Loccufier, Johan y**  
**Hoogmartens, Ivan**

74 Agente: **Temño Ceniceros, Ignacio**

**ES 2 374 656 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

Fluidos y tintas de inyección curables por radiación mejoradas para el fotoamarillamiento.

5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere a los fluidos y tintas de inyección curables por radiación que presenten un grado menor de fotoamarillamiento y mejora de las propiedades de adhesión.

10 **Estado de la técnica**

En la impresión por inyección de tinta, pequeñas gotas de fluido de tinta se proyectan directamente sobre una superficie receptora de tinta sin contacto físico entre el dispositivo de impresión y el receptor de tinta. El dispositivo de impresión almacena los datos de impresión electrónicamente y los controla un mecanismo para la eyección de las gotas a modo de imagen. La impresión se logra moviendo un cabezal de impresión a lo largo del receptor de tinta o viceversa, o ambas cosas.

Cuando se expulsa la tinta de inyección por chorro sobre un receptor de tinta, la tinta suele incluir un vehículo líquido y uno o más sólidos, tales como tintes o pigmentos y polímeros. Las composiciones de tinta se pueden dividir aproximadamente en:

- basadas en agua, el mecanismo de secado que implica la absorción, penetración y evaporación;
- basadas en disolvente, el secado implica esencialmente la evaporación;
- basadas en aceite, el secado implica la absorción y penetración;
- fusión en caliente o cambio de fases, en las que la tinta es líquida a la temperatura de eyección pero sólida a temperatura ambiente y en la que el secado se reemplaza por solidificación; y
- curables por UV, en las que el secado se reemplaza por polimerización.

Debe estar claro que los primeros tres tipos de composiciones de tinta son más adecuados para un receptor de tinta absorbente, mientras que las tintas de fusión en caliente y las tintas curables por UV puede imprimirse también sobre receptores de tinta no absorbentes. Debido a los requisitos térmicos que plantean las tintas de fusión en caliente en los sustratos, especialmente las tintas curables por radiación, se han ganado el interés de la industria en aplicaciones de impresión por inyección de tinta.

El comportamiento y la interacción de una tinta curable por UV en un receptor de tinta sustancialmente no absorbente resultó ser bastante complicado en comparación con tintas al agua en receptores de tinta absorbentes.

En particular, una difusión óptima y controlada de la tinta en el receptor de tinta demostró ser problemática y se observaron problemas de adhesión en el uso de diferentes tipos de receptores de tinta no absorbentes.

Una manera de abordar estos problemas consiste en desarrollar y utilizar diferentes conjuntos de tinta para diferentes tipos de sustratos, pero esto no es la solución preferida ya que el cambio de las tintas en la impresora y el cabezal de impresión es laborioso y realmente no es una solución viable para un entorno de impresión industrial.

La adhesión puede estar influenciada por el uso de diferentes compuestos polimerizables, agentes tensioactivos, aglutinantes y / o disolventes orgánicos. US 6814791 (DOMINO PRINTING SCIENCES) describe los métodos de impresión por inyección de tinta en los que la composición de tinta que comprende acetato de metilo como disolvente se imprime sobre sustratos de propileno y etileno. El uso de un disolvente adecuado normalmente resulta en el hinchamiento o disolución parcial de la superficie del sustrato que lleva a una mejor adhesión, pero también puede causar problemas de taponamiento de los inyectoros en el cabezal de impresión, debido a la evaporación del disolvente.

Se sabe que la adhesión de las tintas curables por radiación también se puede promover en los sustratos de cloruro de polivinilo, cuando se utilizan uno o más monómeros que son adecuados para el hinchamiento del sustrato de PVC y que se seleccionan del grupo formado por acrilato de tetrahidrofurfurilo, diacrilato de 1,6-hexanodiol y caprolactama de N-vinilo. Sin embargo, la adhesión a los sustratos de policarbonato se promueve cuando se utilizan uno o más monómeros que son adecuados para el hinchamiento del sustrato de policarbonato y que se seleccionan del grupo que consiste en acrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo y diacrilato de polietilenglicol. Como una consecuencia es preciso realizar una mezcla "óptima" de monómeros adecuados para hinchar tanto los sustratos de cloruro de polivinilo como los sustratos de policarbonato. A menudo tal compromiso, mediante el cual se obtiene una adhesión aceptable en varios receptores de tinta, haciendo una mezcla compleja de ingredientes, tiene un efecto negativo sobre la estabilidad de la dispersión de una tinta de inyección pigmentada.

Asimismo, se han asociado problemas de adhesión a la contracción de una capa de tinta después de curación por radiación. En este aspecto, las tintas catiónicas han sido consideradas superiores en comparación con las tintas

polimerizables por radicales libres. La EP 1705229 A (FUJI) describe las tintas de inyección por chorro catiónicamente polimerizables con una buena adhesión y estabilidad en el almacenamiento.

5 La patente US 6310115 (AGFA) da a conocer composiciones de tinta de inyección curables por radiación que comprenden monómeros curables por radiación que contienen las funciones de viniléter y acrilato, que se pueden curar, tanto por la polimerización catiónica y la polimerización por radicales libres.

10 En tintas de inyección por radicales libres, se cree que grandes cantidades de acrilatos monofuncionales son ventajosas para la adhesión. Tanto la EP 1668084 A (Sun Chemical) y US 7104642 (KONICA MINOLTA) abordan la adhesión y describen las tintas de inyección curables por radiación de tinta que comprenden compuestos monofuncionales de acrilato en cantidades de 65% en peso o más.

15 En lugar de adaptar las tintas de inyección utilizadas, se ha convertido en el enfoque general la modificación de la química de la superficie del receptor de tinta, ya sea por un pre-tratamiento como el plasma o el tratamiento por corona o mediante la aplicación de una capa superficial adecuada, la denominada imprimación.

20 El tratamiento de descarga de corona y el tratamiento de plasma aumentan el costo, la complejidad y el mantenimiento de los equipos utilizados para procesar los sustratos. Los sustratos pueden contener impurezas o irregularidades importantes que pueden interferir con el tratamiento del sustrato, y por lo tanto, no resultan en la difusión y adhesión uniformes de la tinta.

25 La otra posibilidad es la aplicación de una imprimación antes de la inyección de la tinta de inyección. En general, la capa de la superficie está cubierta y secada o curada antes de la inyección de la tinta de inyección como, por ejemplo, en el proceso de impresión con tinta de inyección en el documento EP 1671805 A (AGFA) y US 2003021961 (3M), pero también puede ser una capa superficial húmeda, sin curar como en WO 00/30856 (XAAR).

30 El fotoamarillamiento es un efecto de decoloración observado tras la curación debido a la descomposición de los fotoiniciadores. Esto puede ser especialmente observado también en las tintas cian y blanca curables por radiación que contienen grandes cantidades de fotoiniciadores tipo isopropiltioxantona, que después de la impresión y el curado resultan en un color cian verdoso, respectivamente, de un color blanco amarillento.

35 EP 0036075 (MERCK) y DE 3126433 (MERCK) describen el uso de mezclas específicas de fotoiniciadores en la fotopolimerización de compuestos etilénicamente insaturados para obtener polímeros que sólo experimentan niveles extremadamente bajos de amarillamiento.

40 Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de tintas de inyección curables por radiación y fluidos que se adhieran bien a múltiples sustratos y que no presenten ninguna o sólo un leve fotoamarillamiento a la vez que mantengan una buena velocidad de curación.

## 40 **Descripción de la invención**

### Objeto de la invención

45 Es objeto de la presente invención proporcionar fluidos y tintas de inyección curables por radiación que presenten una buena adhesión sobre una pluralidad de soportes y un mínimo de fotoamarillamiento. Estos y otros objetos de la invención serán evidentes a partir de la descripción expuesta abajo.

### Resumen de la invención

50 Sorprendentemente se hallaron buenas propiedades de fotoamarillamiento y de adhesión mediante el uso de un fotoiniciador que comprende un grupo amino terciario en combinación con una composición curable por radiación que contiene un acrilato de viniléter y un acrilato polifuncional tal y como se define en la reivindicación 1. La velocidad de curado y otras características relevantes en la impresión por inyección de tinta se mantuvieron a pesar de que la isopropiltioxantona o derivados como fotoiniciador estaban ausentes, o al menos reducidos  
55 considerablemente en la concentración.

Los objetos de la presente invención se realizan con un fluido de inyección de tinta curable por radiación como se define en la reivindicación 1.

60 Los objetos de la presente invención también se realizan con un método de impresión de inyección de tinta como se define en la reivindicación 12.

Otras ventajas y realizaciones de la presente invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción.

65

Definiciones

- 5 El término "tinte", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, se refiere 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 pertinentes.
- El término "pigmento" se define en la norma DIN 55943, que se incorpora aquí a modo de referencia, como un colorante que es prácticamente insoluble en el medio de aplicación en las condiciones ambientales correspondientes, teniendo por tanto una solubilidad de menos de 10 mg/L en el mismo.
- 10 El término "I.C." se utiliza en la descripción de la presente solicitud como una abreviatura para el índice de colores.
- El término "alquilo" se refiere a todas las variantes posibles para cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo es decir, para tres átomos de carbono: n-propilo e isopropilo; para cuatro átomos de carbono: n-butilo, isobutilo y butilo terciario; para cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetil-propilo, 2,2 dimetilpropilo-y 2-metil-butilo, etc.
- 15 El término "radiación actínica" tal y como se usa en la descripción de la presente invención, se refiere a la radiación electromagnética capaz de iniciar reacciones fotoquímicas.
- 20 El término "radiación ultravioleta" que se utiliza en la descripción de la presente invención, se refiere a la radiación electromagnética en el rango de longitud de onda de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 nanómetros.

Fluidos y tintas de inyección curables por radiación

- 25 Un fluido curable por radiación de acuerdo con la presente invención contiene una composición curable por radiación que comprende al menos un 25% en peso, preferiblemente al menos 30% en peso de un acrilato de viniléter y al menos 15% en peso, preferiblemente al menos 20% en peso de un compuesto polimerizable que comprende al menos tres grupos de acrilato; y un sistema de fotoiniciación que contiene de 0 a 3% en peso de isopropiltioxantona o derivados de la misma y un fotoiniciador que comprende un grupo amino terciario en el que los otros monómeros y oligómeros presentes se definen en la reivindicación 1.
- 30 Mientras que los fluidos de inyección de tinta son sustancialmente incoloros, las tintas de inyección son capaces de producir imágenes en color. Por lo tanto, las tintas de inyección curables por radiación de acuerdo con la presente invención comprenden al menos un colorante, que puede ser un colorante o un pigmento o una combinación de ambos. Preferiblemente, el colorante es un pigmento, más preferiblemente un pigmento disperso. El dispersante es preferiblemente un dispersante polimérico.
- 35 En una realización preferida, las tintas y los fluidos de inyección curables por radiación son fluidos y tintas de inyección curables por UV.
- 40 La impresión por inyección de tinta se puede hacer con un fluido o tinta curable por radiación según la presente invención. Sin embargo, preferiblemente se utiliza una combinación de uno o más fluidos o tintas curables por radiación.
- 45 En una realización preferida, el fluido curable por radiación se utiliza como imprimación sobre un sustrato. El fluido curable por radiación también puede ser usado como un fluido de recubrimiento, por ejemplo, para mejorar el brillo de una imagen impresa. La imprimación o fluido de recubrimiento se puede aplicar al sustrato mediante impresión por inyección de tinta, pero también puede ser aplicado mediante técnicas de impresión, como la impresión offset, impresión flexográfica, grabado y serigrafía, por técnicas de pulverización o mediante técnicas de recubrimiento, tales como el revestimiento por inmersión, revestimiento con cuchilla, recubrimiento por extrusión, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento con tolva deslizante y recubrimiento con cortina. Cuando se utiliza como imprimación, son especialmente beneficiosas las propiedades de adhesión mejoradas, mientras que el uso como fluido de recubrimiento beneficia sobre todo la reducción del fotoamarillamiento.
- 50
- 55 Una tinta de inyección curable por radiación de acuerdo con la presente invención se utiliza preferentemente en un conjunto de tintas de inyección curables por radiación. El conjunto de tintas de inyección curables por radiación de acuerdo con la presente invención comprende al menos una tinta de inyección curable amarilla (Y), al menos una tinta de inyección curable cian (C) y al menos una tinta de inyección curable magenta (M) y preferiblemente también al menos una tinta de inyección curable negro (K). El conjunto de tintas de inyección curables CMYK también se puede extender con tintas adicionales, tales como rojo, verde, azul y / o naranja para ampliar aún más la gama de colores de la imagen. El conjunto de tintas CMYK también podrá ser ampliado por la combinación de tintas de densidad total y densidad ligera de tintas de ambos colores y / o tintas de color negro para mejorar la calidad de la imagen al reducir la granularidad y mejorar la reproducción tonal.
- 60

Además del acrilato de viniléter y el compuesto polimerizable que comprende al menos tres grupos de acrilato, los fluidos y tintas de inyección curables por radiación pueden contener otros monómeros, oligómeros y / o prepolímeros con diferentes grados de funcionalidad. Una mezcla que incluye combinaciones de monómeros, oligómeros o prepolímeros mono-, di-, tri- y / o de mayor funcionalidad se pueden utilizar.

Otros fotoiniciadores pueden incluirse en la tinta de inyección de pigmento curable por radiación. El fotoiniciador adecuado para su uso en la dispersión del pigmento curable incluye un iniciador tipo Norrish I y un iniciador de tipo Norrish II.

La viscosidad de los fluidos y las tintas de inyección curables por radiación es preferentemente menor de 30 mPa.s, más preferiblemente menos de 15 mPa.s, y aún más preferiblemente entre 2 y 10 mPa.s a una velocidad neta de 100 s<sup>-1</sup> y una temperatura de chorro de entre 25 y 70°C.

Los fluidos y las tintas de inyección curables por radiación también pueden contener al menos un tensioactivo.

Los fluidos y tintas de inyección curables por radiación preferiblemente no contienen un componente evaporable, pero a veces, puede ser ventajoso incorporar una pequeña cantidad de un disolvente orgánico en estos fluidos y tintas para mejorar la adhesión a la superficie del receptor de tinta después de la curación por UV. En este caso, el disolvente añadido puede ser cualquier cantidad en el rango que no causa problemas de resistencia a los disolventes y COV, y preferentemente desde 0,1 hasta 10,0% en peso y especialmente preferentemente 0,1-5,0% en peso, cada uno basado en el peso total de la radiación fluido o tinta de inyección curable.

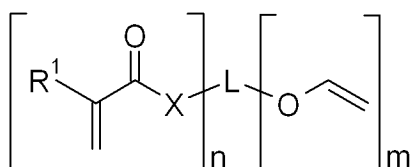
Las tintas de inyección curables por radiación pueden contener un agente sinérgico de dispersión para mejorar aún más la estabilidad de la dispersión de la tinta de inyección pigmentada.

Los fluidos y las tintas de inyección curables por radiación pueden también contener al menos un inhibidor de polimerización.

Los fluidos y las tintas de inyección curables por radiación también pueden contener al menos un tensioactivo.

Acrilatos de viniléter

El acrilato de viniléter es un monómero curable por radiación representado por la fórmula (I):



Fórmula (I)

donde:

R<sup>1</sup> representa hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido,  
L representa un grupo de unión que comprende al menos un átomo de carbono,  
X representa O, S o NR<sup>2</sup> donde R<sup>2</sup> tiene el mismo significado que R<sup>1</sup>;  
cuando X = NR<sup>2</sup>, L y R<sup>2</sup> pueden formar juntos un sistema de anillos, y  
n y m representan independientemente un valor de 1 a 5.

En una realización preferida, el compuesto según la fórmula (I) R<sup>1</sup> representa el hidrógeno, X representa O, y n representa un valor de 1. El valor de m es preferiblemente de 1, 2 o 3. L comprende, preferentemente, 2, 3 ó 4 átomos de carbono.

Acrilatos de viniléter preferidos son los descritos en US 6310115 (AGFA), incorporada aquí a modo de referencia. En particular, los compuestos preferidos son (met)acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)-etilo, lo más preferible es el compuesto acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo.

Otros (met)acrilatos de viniléter adecuados son los descritos en las columnas 3 y 4 de US 67679890 B (NIPPON SHOKUBAI), incorporada aquí a modo de referencia específica.

Los acrilatos de viniléter puede prepararse de acuerdo con los métodos estándar sintéticos conocidos por los expertos en el arte de la síntesis orgánica. Se exponen métodos de síntesis adecuados en US 6310115 (AGFA) y US 67679890 B (NIPPON SHOKUBAI).

Un solo compuesto o una mezcla de acrilatos de viniléter puede ser utilizado.

5 En un fluido o una tinta de inyección curable por radiación de acuerdo con la presente invención, el acrilato de viniléter está presente preferentemente en una cantidad de al menos 25% en peso, más preferiblemente al menos 30% en peso y aún más preferiblemente al menos un 40% en peso basado en el peso total de la composición curable por radiación utilizada en la tinta o fluido de inyección curable por radiación.

Compuesto polimerizable que comprende al menos tres grupos de acrilato

10 El compuesto polimerizable que comprende al menos tres grupos acrilato puede contener tres, cuatro, cinco o seis grupos de acrilato.

15 En una realización preferida, el compuesto polimerizable que comprende al menos tres grupos de acrilato es un triacrilato.

20 Acrilatos trifuncionales adecuados incluyen triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano modificado por EO, triacrilato de tri(propilenglicol), triacrilato de trimetilolpropano modificado por caprolactona, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de glicerina propoxilada y triacrilato de trimetilolpropano propoxilado. Más preferiblemente triacrilato de trimetilolpropano se utiliza como triacrilato.

25 Acrilatos de mayor funcionalidad adecuados incluyen tetraacrilato de di-trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilados, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritoletoxi, hexaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol modificado por caprolactama.

30 Un solo compuesto polimerizable que comprende al menos tres grupos de acrilato o una mezcla de ellos pueden ser utilizados.

35 En un fluido o tinta de inyección curable por radiación según la presente invención, el compuesto polimerizable que comprende al menos tres grupos de acrilato está presente preferentemente en una cantidad de al menos 15% en peso, más preferiblemente al menos 20% en peso y aún más preferiblemente al menos 30 en peso % basado en el peso total de la composición curable por radiación utilizada en el fluido o tinta de inyección curable por radiación.

40 La relación de peso entre uno o más acrilatos de viniléter y uno o más compuestos polimerizables que comprenden al menos tres grupos de acrilato es preferentemente de 3 a 2 o más. Una relación de peso entre uno o más acrilatos de viniléter y uno o más compuestos polimerizables que comprenden al menos tres grupos de acrilato de 1 a 1 o menos frecuentemente resulta en unas capas curadas más frágiles.

Otros monómeros y oligómeros

45 Una combinación de monómeros y / u oligómeros también se puede utilizar. Los monómeros, oligómeros y / o prepolímeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad, y una mezcla que incluye combinaciones de monómeros y / u oligómeros monofuncionales y difuncionales pueden ser utilizados. La viscosidad del fluido o la tinta de inyección se puede ajustar mediante la variación de la relación entre los monómeros y oligómeros.

50 Compuestos polimerizables adecuados incluyen monómeros y oligómeros de acrilato monofuncionales y difuncionales, como el acrilato isoamílico, acrilato de estearilo, acrilato de laurilo, acrilato de octilo, acrilato de decilo, acrilato de isoamilstilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de 2-etilhexil-diglicol, acrilato de 2-hidroxibutilo, ácido 2-acriloiloxietilhexahidroftálico, acrilato de butoxietilo, acrilato de glicoletoxidielileno, acrilato de metoxidietilenoglicol, acrilato de metoxipolietilenglicol, acrilato de metoxipropilenglicol, acrilato de fenoxietilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de isobornilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxí-3-fenoxipropilo, acrilato de viniléter, ácido 2-acriloiloxietilsuccínico, ácido 2-acriloiloxietilftálico, ácido 2-acriloiloxietilo-2-hidroxietilftálico, acrilato flexible modificado por lactona y acrilato de t-butilciclohexilo, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de dimetiloltricitododecano, diacrilato de aducto de un bisfenol A EO (óxido de etileno), diacrilato de aducto de un bisfenol A PO (óxido de propileno), diacrilato de hidroxipivalatoneopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, diacrilato de dimetiloltricitododecano alcoxilado, diacrilato de ciclohexanonadimetanol y diacrilato de politetrametilenglicol.

60 Los compuestos polimerizables adecuados incluyen N-vinilamidas tales como N-vinilcaprolactama o N-vinilformamida, y acrilamidas o acrilamidas sustituidas, como la acriloilmorfolina.

Otros acrilatos monofuncionales adecuados incluyen el acrilato de caprolactona, acrilato formal de trimetilolpropano

cíclico, acrilato de nonilfenol etoxilado, acrilato de isodecilo, acrilato de isooctilo, acrilato de octildecil, acrilato de fenol alcoxilado y acrilato de tridecil.

5 Otros acrilatos difuncionales adecuados incluyen diacrilato de dimetanol ciclohexanona alcoxilado, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de dioxanoglicol, diacrilato de dioxanoglicol, diacrilato de dimetanol ciclohexanona, diacrilato de dietilenglicol y diacrilato de neopentilglicol.

10 Además, como metacrilatos, el metacrilato de metoxipolietilenglicol, metacrilato de glicol metoxitrietileno, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de ciclohexilo, dimetacrilato tetraetilenglicol, y dimetacrilato de polietileno se pueden utilizar debido a su sensibilidad relativamente alta y una mayor adhesión a una superficie del receptor de tinta.

15 Ejemplos de oligómeros polimerizables incluyen acrilatos epoxi, acrilatos de uretano alifáticos, acrilatos de uretano aromático, acrilatos de poliéster y oligómeros acrílicos de cadena recta.

#### Fotoiniciadores

20 El fluido y la tinta de inyección curables por radiación según la presente invención contiene al menos un fotoiniciador que comprende un grupo amino terciario.

El fotoiniciador que comprende un grupo amino terciario puede ser un iniciador de tipo Norrish I o un iniciador de tipo Norrish II.

25 En una realización preferida el fotoiniciador que comprende un grupo amino terciario es un fotoiniciador que tiene al menos un grupo morfolino.

El fotoiniciador que comprende un grupo amino terciario es preferiblemente un fotoiniciador que tiene al menos un grupo  $\alpha$ -hidroxialquilfenona.

30 Fotoiniciadores adecuados incluyen 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-(4-morfolinofenil) butan-1-ona y 2-metil-1-[4-(metiltio)-fenil]-2-morfolinopropan-1-ona.

35 Otros fotoiniciadores se pueden combinar con el fotoiniciador, sin embargo en el caso de isopropiltioxantona (ITX), el fluido y tinta de inyección curables por radiación según la presente invención puede contener sólo 0-3% en peso de isopropiltioxantona. Cantidades mayores resultan en un fotoamarillamiento inaceptable.

La irradiación con radiación actínica se puede realizar en dos pasos, cambiando la longitud de onda o la intensidad. En tales casos, es preferible utilizar dos tipos de fotoiniciadores juntos.

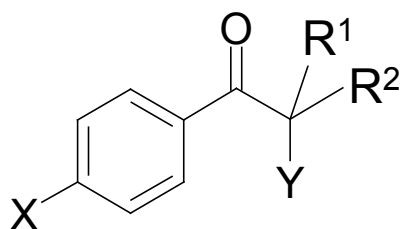
40 El fotoiniciador o sistema fotoiniciador absorbe la luz y es responsable de la producción de especies de iniciación, es decir, los radicales libres. Los radicales libres son especies de alta energía que inducen la polimerización de monómeros, oligómeros y polímeros y con monómeros y oligómeros polifuncionales con ello también inducen enlaces cruzados.

45 Un iniciador preferido tipo Norrish I se selecciona del grupo formado por éteres de benzoína, cetales bencilo,  $\alpha,\alpha$ -dialcoxiacetofenonas,  $\alpha$ -hidroxialquilfenonas,  $\alpha$ -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina  $\alpha$  - haloquetonas,  $\alpha$ -halosulfonas y  $\alpha$ -halofenilgloxalatos.

50 Un iniciador preferido tipo Norrish II se selecciona del grupo formado por benzofenonas, tioxantonas, 1,2-dicetonas y antraquinonas. Un co-iniciador preferido se selecciona del grupo formado por una amina alifática, una amina aromática y un tiol. Las aminas terciarias, tioles heterocíclicos y ácido 4-dialquilamino-benzoico son especialmente preferidos como co-iniciador.

55 Fotoiniciadores adecuados se describen en CRIVELLO, J.V., et al. VOLUMEN III: *Photoinitiators for Free Radical Cationic*. 2<sup>a</sup> edición. Editado por BRADLEY, G.. Londres, Reino Unido: John Wiley and Sons Ltd, 1998. p.287-294.

En una realización preferida, el fotoiniciador que comprende un grupo amino terciario tiene una estructura de acuerdo con la Fórmula (II):



Fórmula (II),

donde:

- 5 X se selecciona del grupo formado por un hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo, un grupo heteroarilo,  $OR^5$ ,  $SR^6$  y  $NR^7R^8$ ;  
 Y se selecciona del grupo formado por un hidroxilo y  $NR^3R^4$ ; con la salvedad de que al menos uno de X e Y cuenta con un grupo amino terciario;  
 10  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste de un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;  
 $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;  
 15  $R^1$  y  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  y  $R^7$  y  $R^8$  pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 hasta 8 miembros opcionalmente sustituido, y  
 cada uno de los grupos alquilo, grupos alquenilo, los grupos alquinilo, los grupos aralquilo, los grupos alcarilo, los grupos arilo y los grupos heteroarilo para X, Y,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  pueden de forma independiente ser un grupo sustituido o no sustituido.

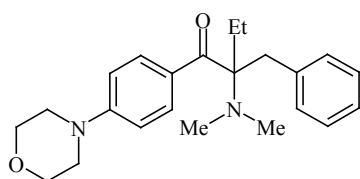
20 En una realización preferida del fotoiniciador de acuerdo con la Fórmula (II),  $R^1$  y  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  y  $R^7$  y  $R^8$  pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de seis miembros opcionalmente sustituido.

25 En una realización más preferida del fotoiniciador de acuerdo con la Fórmula (II),  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste de un grupo analquilo, analquenilo, un grupo analquinilo, grupo y grupo anaralquilo analcarilo.

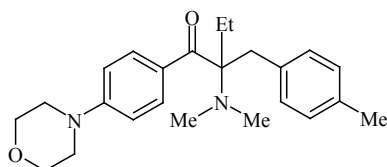
En una realización muy preferida del fotoiniciador de acuerdo con la Fórmula (II),  $R^1$  y  $R^2$  representan ambos un grupo metilo.

30 En una realización muy preferida del fotoiniciador de acuerdo con la Fórmula (II),  $R^1$  y  $R^2$  representan ambos un grupo metilo, Y representa un grupo hidroxilo y X representa un grupo  $OR^5$  donde  $R^5$  es como se definió anteriormente.

35 Ejemplos típicos de fotoiniciadores que comprende un grupo amino terciario se exponen en la lista siguiente, sin limitación.

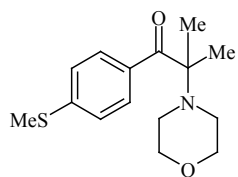


INI-1

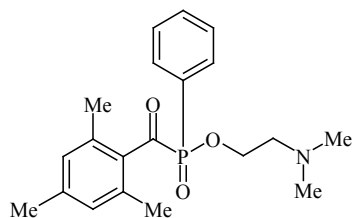


INI-2

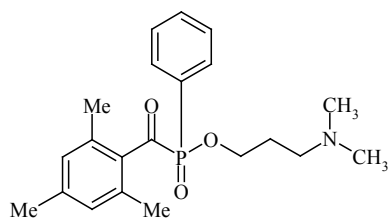




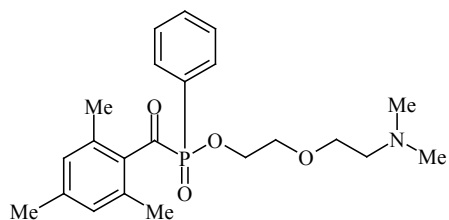
INI-3



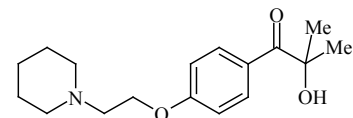
INI-4



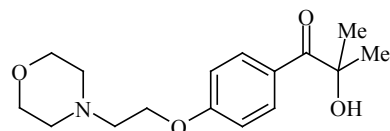
INI-5



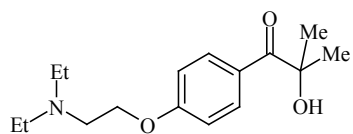
INI-6



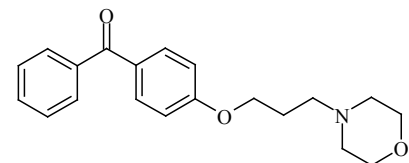
INI-7



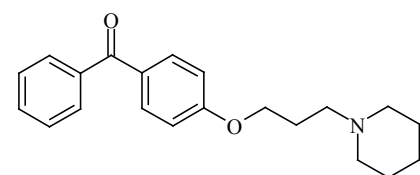
INI-8



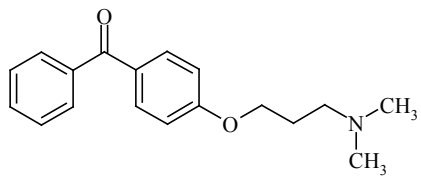
INI-9



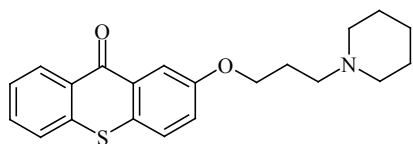
INI-10



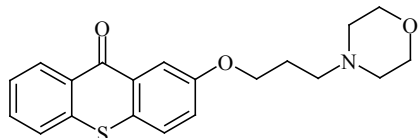
INI-11



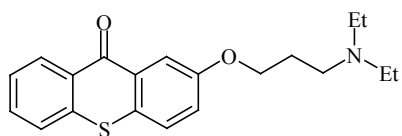
INI-12



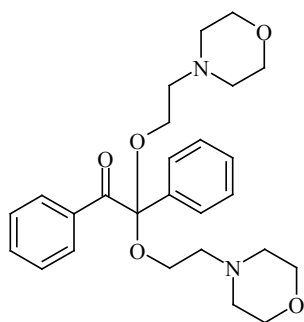
INI-13



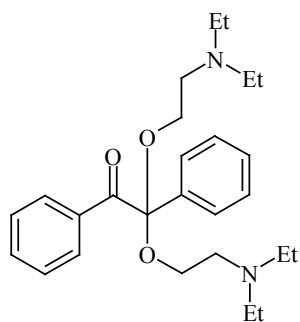
INI-14



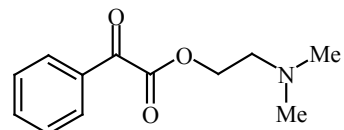
INI-15



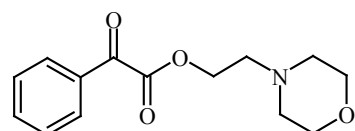
INI-17



INI-17



INI-18

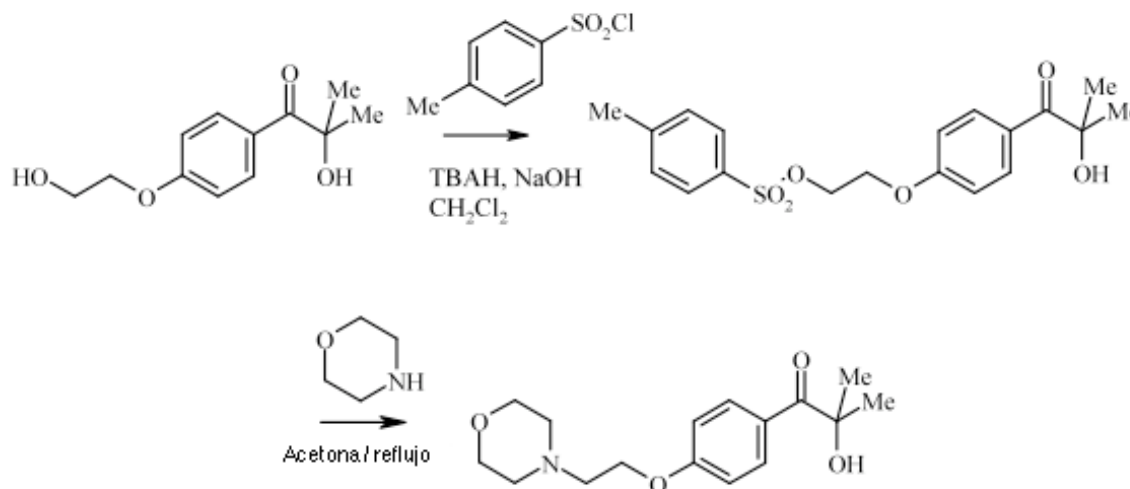


INI-19

Los iniciadores INI-1, INI-2 e INI-3 están disponibles en el mercado de Ciba Specialty Chemicals como Irgacure™ 369, Irgacure™ 379 e Irgacure™ 907, respectivamente.

5 Los iniciadores de óxido de aminofosfina INI-4 a INI-6 pueden ser preparadas como se describe en el ejemplo 12 de DE 10206096 (BASF A.-G.).

Los iniciadores INI-7 e INI-8 pueden ser preparados de una manera similar como se ejemplifica en la síntesis de 2-metil-(4-(2-morfolino-etoxi) fenil)-2-hidroxi-propano-1-ona (INI-8):



10 donde TBAH representa tetrabutil amonio sulfato de hidrógeno.

15 El tosilato se preparó de acuerdo a Knaus S. y Gruber H.F., *Journal of Polymer Science Part A: Química de Polímeros*, 33, 929 a 939 (1995). 3,78 g (10 mmol) del tosilato intermedio se disolvió en 50 ml de acetona. 3,48 g (40 mmol) de morfolina se añadió y la mezcla se calienta a reflujo durante 20 horas. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se trató con 120 ml de acetato de isopropilo. La mezcla se enfrió a 0°C y las sales se eliminaron por filtración. El acetato de isopropilo se eliminó a presión reducida y el crudo 2-metil-(4-(2-morfolino-etoxi)-fenil)-2-hidroxi-propano-1-ona, se purificó mediante cromatografía en columna preparativa en una columna SVP D40 Merck utilizando un gradiente de elución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a acetato de etilo, seguido de un segundo gradiente de elución a acetato de etilo / metanol 95/5. El 2-metil-(4-(2-morfolino-etoxi)-fenil)-2-hidroxi-propano-1-ona aislado se volvió a disolver en una cantidad pequeña de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se cristalizó mediante la adición de n-hexano. 1,2 g (41%) de 2-metil-(4-(2-morfolino-etoxi)-fenil)-2-hidroxi-propano-1-ona (INI-8) fue aislado.

25 Los iniciadores INI-10, INI-11, y el INI-12 se puede preparar por la síntesis de amino-benzofenonas descritas por Allen et al, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry*, 54, 367-388 (1990).

La síntesis de los aminoácidos tioxantonas INI-13, INI-14 e INI-15 ha sido descrita por Peinado et al. *Eur. Polym. Journal*, 28 (10), desde 1.315 hasta 1320 (1992).

30 La síntesis de los cetales bencilo modificados por aminoácidos INI-16 e INI-17 se ha descrito en el ejemplo 1 y 3 de EP0002707 (Ciba Geigy A.-G.).

La síntesis de amino-fenil glioxalatos INI-18 e INI-19 ha sido descrita por Shenghui H. y Neckers D.C., *Tetrahedron*, 53 (8), 2751 a 2766 (1997).

35 Ejemplos específicos de fotoiniciadores otros pueden incluir, sin limitación, los siguientes compuestos o combinaciones de los mismos: benzofenona y benzofenonas sustituidas, 1- hidroxiclohexil fenil cetona, tioxantonas como isopropiltioxantona, dimetilquetal bencilo, óxido de bis-(2,6- dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de 2,4,6 trimetilbenzoildifenilfosfina, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona o 5,7-diyodo-3-butoxi-6-fluorona, fluoruro de difenilyodonio y hexafluorofosfato de trifenilsulfonio.

40 Fotoiniciadores comerciales adecuados incluyen Irgacure™ 184, Irgacure™ 500, Irgacure™ 907, Irgacure™ 369, Irgacure™ 379, Irgacure™ 1700, Irgacure™ 651, Irgacure™ 819, Irgacure™ 1000, Irgacure™ 1300, Irgacure™ 1870, Darocur™ 1173, Darocur™ 2959, Darocur™ 4265 y Darocur™ ITX de CIBA SPECIALTY CHEMICALS, Lucerin™ TPO de BASF AG, Esacure™ KT046, Esacure™ KIP150, Esacure™ KT37 y Esacure™ EDB de LAMBERTI, H-Nu™ 470 y H-Nu™ 470X de SPECTRA GROUP Ltd..

Una cantidad preferida de fotoiniciador es de 0,3-50% en peso del peso total del fluido o tinta de inyección curable por radiación, y más preferiblemente de 1 a 15% en peso del peso total del líquido del fluido o tinta de inyección curable por radiación.

5 Pigmentos

La tinta curable por radiación de acuerdo con la presente invención contiene un colorante. Los colorantes utilizados en las tintas curables pueden ser tintes, pigmentos o una combinación de ambos. Los pigmentos orgánicos y / o inorgánicos se pueden utilizar.

10 El colorante es preferiblemente un pigmento o un tinte polimérico, más preferiblemente un pigmento.

El efecto de la invención puede observarse mejor con tintas blancas, por ejemplo, que comprenden un pigmento de dióxido de titanio, y las tintas cian, por ejemplo, un pigmento de β-ftalocianina de cobre.

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

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

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

Pigmentos en particular preferidos son I.C. Pigmento Violeta 1, 2, 19, 23, 32, 37 y 39.

30 Pigmentos en particular preferidos son I.C. Pigmento Azul 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 56, 61 y pigmentos de aluminio ftalocianina.

Pigmentos en particular preferidos son I.C. Pigmento Naranja 5, 13, 16, 34, 40, 43, 59, 66, 67, 69, 71 y 73.

35 Pigmentos en particular preferidos son I.C. Pigmento Verde 7 y 36.

Pigmentos en particular preferidos son I.C. Pigmento Marrón 6 y 7.

40 Pigmentos adecuados incluyen cristales mixtos de los anteriores pigmentos preferidos en particular. A los cristales mixtos también se les conoce como soluciones sólidas. Por ejemplo, en ciertas condiciones quinacridonas diferentes se mezclan entre sí para formar soluciones sólidas, que son muy diferentes de las dos mezclas físicas de los compuestos y de los propios compuestos. En una solución sólida, las moléculas de los componentes entran en la misma red cristalina, por lo general, pero no siempre, la de uno de los componentes. El patrón de difracción de rayos X del sólido cristalino resultante es característico de sólidos y pueden diferenciarse claramente de la pauta de una mezcla física de los mismos componentes en la misma proporción. En tales mezclas físicas, el patrón de rayos X de cada uno de los componentes se pueden distinguir, y la desaparición de muchas de estas líneas es uno de los criterios de la formación de soluciones sólidas. Un ejemplo disponible en el mercado es Magenta Cinquasia<sup>TM</sup> RT 355-D de Ciba Specialty Chemicals.

50 El negro de carbón es preferido como pigmento negro. Los pigmentos negros adecuados incluyen el negro carbón tal como Pigmento Negro 7 (e.g. Carbon Black MA8<sup>®</sup> de MITSUBISHI CHEMICAL), Regal<sup>®</sup> 400R, Mogul<sup>®</sup> L, Elftex<sup>®</sup> 320 de CABOT Co., o Carbon Black FW18, Special Black 250, Special Black 350, Special Black 550, Printex<sup>®</sup> 25, Printex<sup>®</sup> 35, Printex<sup>®</sup> 55, Printex<sup>®</sup> 90, Printex<sup>®</sup> 150T de DEGUSSA. Otros ejemplos de pigmentos adecuados se describen en US 5389133 (XEROX).

55 También es posible hacer mezclas de pigmentos. Por ejemplo, en algunas aplicaciones de tinta de inyección una tinta negra neutra de inyección es preferida y se puede obtener por ejemplo, mediante la mezcla de un pigmento negro y un pigmento cian en la tinta. También los pigmentos se pueden combinar para ampliar la gama de colores de un conjunto de tintas. La aplicación de inyección de tinta también puede requerir uno o más colores planos. El plateado y el dorado son a menudo los colores deseados para hacer un producto más atractivo, dándole un aspecto exclusivo.

60 También los pigmentos no orgánicos pueden estar presentes en las tintas. Los pigmentos adecuados son I.C. Pigmento Metal 1, 2 y 3. Ejemplos ilustrativos de los pigmentos inorgánicos incluyen óxido de titanio, sulfato de bario, carbonato de calcio, óxido de zinc, sulfato de plomo, plomo amarillo, cinc amarillo, 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

65

negro de hierro sintético. Sin embargo, se debe tener cuidado para evitar la migración y la extracción de metales pesados en su aplicación en alimentos. En la realización preferida no se utilizan pigmentos que contienen un metal pesado seleccionado del grupo que consiste de arsénico, plomo, mercurio y cadmio.

5 Las partículas de pigmento en la tinta de inyección deben ser lo suficientemente pequeñas para permitir el libre flujo de la tinta a través del dispositivo de impresión de tinta de inyección, especialmente en las boquillas de expulsión. También es conveniente utilizar pequeñas partículas para obtener una fuerza máxima del color y disminuir la velocidad de sedimentación.

10 El tamaño medio numérico de la partícula de pigmento es preferiblemente entre 0,050 y 1  $\mu\text{m}$ , más preferentemente entre 0,070 y 0,300  $\mu\text{m}$  y con especial preferencia entre 0,080  $\mu\text{m}$  y 0,200  $\mu\text{m}$ . Más preferiblemente, el tamaño medio numérico de la partícula de pigmento no es mayor que 0,150  $\mu\text{m}$ . Un tamaño medio de partícula inferior a 0,050  $\mu\text{m}$  es menos deseable por la disminución de resistencia a la luz, pero sobre todo también porque las partículas de pigmento muy pequeñas o moléculas individuales de pigmento de las mismas aún se pueden extraer en las aplicaciones de envasado de alimentos.

15 El tamaño medio numérico de la partícula de pigmento de partículas de pigmento se determina mejor con un calibrador de partículas BI90 plus de Brookhaven Instruments basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta se diluye, por ejemplo, con acetato de etilo a una concentración de pigmentos de 0,002% en peso. La configuración de la medición de la BI90plus son: 5 ciclos a 23°C, un ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

20 En el caso de una tinta curable blanca, de preferencia un pigmento con un índice de refracción superior a 1,60, preferiblemente mayor que 2,00, más preferiblemente mayor que 2,50 y más preferiblemente aún mayor que 2,60. Los pigmentos blancos pueden ser empleados solos o en combinación.

25 Preferentemente se utiliza el dióxido de titanio para los pigmentos con un índice de refracción superior a 1,60. El óxido de titanio se encuentra en las formas cristalinas de tipo anatasa, tipo rutilo y el tipo brookita. El tipo anatasa tiene una densidad relativamente baja y es fácil de moler en partículas finas, mientras que el tipo rutilo tiene un índice de refracción relativamente alto, exhibiendo un alto poder de cobertura. Cualquiera de estos se puede utilizar en esta invención. Es preferible hacer el máximo uso posible de las características y realizar las selecciones de acuerdo con el uso de las mismas. El uso del tipo anatasa con una densidad baja y un tamaño de partícula pequeña puede lograr una estabilidad de la dispersión superior, la estabilidad de almacenamiento de tinta y eyectabilidad. Al menos dos formas cristalinas diferentes pueden ser usados en combinación. El uso combinado del tipo anatasa y del tipo rutilo que presenta un alto poder colorante puede reducir la cantidad total de óxido de titanio, lo que lleva a la mejora en la estabilidad de almacenamiento y rendimiento de expulsión de tinta.

30 Para el tratamiento de la superficie del óxido de titanio, se aplica un tratamiento acuoso o un tratamiento en fase gaseosa, y generalmente se emplea un agente de tratamiento de silicato de alúmina. Se puede emplear óxido de titanio sin tratar, tratado con aluminio, o tratado con silicato de alúmina.

35 El diámetro medio numérico de partícula del óxido de titanio o de otros pigmentos blancos es preferentemente de 50 a 500 nm, más preferentemente de 150 a 400 nm, y aún más preferiblemente de 200 a 350 nm. No se puede obtener un poder cubriente suficiente cuando el diámetro promedio es de menos de 50 nm, y la capacidad de almacenamiento y la adecuación de la eyección de la tinta tiende a degradarse cuando el diámetro medio es superior a 500 nm. La determinación del diámetro medio numérico se realiza mejor mediante espectroscopia de correlación de fotones en una longitud de onda de 633 nm con un láser de 4 mW HeNe con una muestra diluida de la tinta de inyección pigmentada. Un analizador de tamaño de partículas adecuado que se utilizó fue un Malvern<sup>TM</sup> nano-S de Goffin-Meyvis. Una muestra puede prepararse, por ejemplo, mediante la adición de una gota de tinta en una cubeta que contiene 1,5 ml de acetato de etilo y se mezcla hasta obtener una muestra homogénea. El tamaño de las partículas medido es el valor promedio de tres mediciones consecutivas que constan de 6 ciclos de 20 segundos.

40 En general los pigmentos se estabilizan en el medio de dispersión mediante agentes dispersantes, tales como dispersantes o tensioactivos poliméricos. Sin embargo, la superficie de los pigmentos puede ser modificada para obtener los llamados pigmentos "auto dispersantes" o "de auto dispersión", es decir pigmentos que son dispersables en el medio de dispersión sin dispersantes.

45 El pigmento se utiliza preferiblemente en una dispersión de pigmentos utilizada para la preparación de tintas de inyección en una cantidad de 10 a 40% en peso, más preferiblemente de 15 a 30% en peso basado en el peso total de la dispersión del pigmento. En una tinta de inyección curable el pigmento está presente preferentemente en una cantidad de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso basado en el peso total de la tinta de inyección.

Dispersantes

- El dispersante es preferiblemente un dispersante polimérico. Dispersantes poliméricos típicos son copolímeros de dos monómeros, pero pueden contener tres, cuatro, cinco o más monómeros. Las propiedades de los dispersantes poliméricos dependen tanto de la naturaleza de los monómeros y su distribución en el polímero. Dispersantes copoliméricos adecuados tienen las siguientes composiciones de polímero:
- monómeros polimerizados estadísticamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB);
  - alternando monómeros polimerizados (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABABABAB);
  - monómeros polimerizados gradientes (cónica) (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAABAABBABBB);
  - copolímeros en bloque (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAAAABBBBBB) donde la longitud del bloque de cada uno de los bloques (2, 3, 4, 5 o incluso más) es importante para la capacidad de dispersión de los dispersantes poliméricos;
  - copolímeros de injerto (copolímeros de injerto consisten en un esqueleto polimérico con cadenas laterales poliméricas unidas al esqueleto), y
  - formas mixtas de estos polímeros, por ejemplo, copolímeros de bloque y de gradiente.
- Dispersantes poliméricos pueden tener diferente arquitectura polimérica incluyendo la lineal, de peine / ramificada, de estrella, dendrítica (incluyendo dendrímeros y polímeros hiperramificados). Una revisión general sobre la arquitectura de los polímeros viene dada por ODIAN, George, *Principles of Polymerization*, 4ª edición, Wiley-Interscience, 2004, p. 1-18.
- Polímeros en peine / ramificados tienen ramas laterales de las moléculas de monómero vinculados que sobresalen de diversos puntos de la rama central a lo largo de la cadena polimérica principal (al menos 3 puntos de ramificación).
- Polímeros estrella son polímeros ramificados en los que tres o más homopolímeros lineales o copolímeros similares o diferentes están unidos a un solo núcleo.
- Polímeros dendríticos comprenden las clases de los dendrímeros y polímeros hiperramificados. En los dendrímeros, con estructuras mono-dispersas bien definidas, todos los puntos de ramificación se utilizan (síntesis multifase), mientras que los polímeros hiperramificados tienen una pluralidad de puntos de ramificación y ramas multifuncionales que conducen a una mayor ramificación con el crecimiento de polímeros (proceso de polimerización de un solo paso).
- Dispersantes poliméricos adecuados se pueden preparar mediante polimerizaciones tipo adición o condensación. Métodos de polimerización incluyen los descritos por ODIAN, George, *Principles of Polymerization*, 4ª edición, Wiley Interscience, 2004, p. 39-606.
- Métodos de polimerización por adición incluyen polimerización por radicales libres (FRP) y las técnicas de polimerización controlada. Métodos adecuados de polimerización por radicales libres controlada son:
- RAFT: transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible
  - ATRP: polimerización de radicales por transferencia de átomos
  - MADIX: proceso de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible, con un xantato activo de transferencia;
  - Transferencia de cadena catalítica (por ejemplo, utilizando complejos de cobalto);
  - Polimerizaciones mediadas por nitróxido (TEMPO, por ejemplo);
- Otros métodos adecuados de polimerización controlada incluyen:
- GTP: polimerización de transferencia de grupo;
  - Polimerizaciones catiónicas vivas (por apertura de anillo);
  - Polimerización con apertura de anillo por inserción de coordinación aniónica, y
  - Polimerización aniónica viva (por apertura de anillo).
- La transferencia por adición-fragmentación reversible (RAFT): polimerización controlada se produce a través de la transferencia de cadena rápida entre los radicales crecientes del polímero y las cadenas latentes del polímero. Un artículo de revisión sobre la síntesis de dispersantes RAFT con una geometría polimérica diferente es dado en QUINN J.F. et al., *Facile Synthesis of comb, star, and graft polymers via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization*, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 40, 2956-2966, 2002.
- La polimerización por transferencia de grupo (GTP): el método de GTP utilizada para la síntesis de copolímeros en bloque AB se describe por SPINELLI, Harry J, GTP y su uso en dispersantes pigmentos basados en el agua y estabilizantes de la emulsion, Proc. of 20th Int. Conf. Org. Coat. Sci. Technol., New Platz, N.Y., State Univ. N.Y., Inst. Mater. Sci. p. 511-518.

- La síntesis del polímeros dendríticos se describe en la literatura. La síntesis de los dendrímeros en NEWCOME, G.R., et al. *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*. VCH: WEINHEIM, 2001. La polimerización por hiperramificación se describe por BURCHARD, W.. *Solution properties of branched macromolecules. Advances in Polymer Science*. 1999, vol. 143, no.II, p. 113-194. Materiales hiperramificados pueden obtenerse por policondensación polifuncional como se describe por FLORY, P.J.. *Molecular size distribution in three-dimensional polymers. VI. Branched polymer containing A-R-Bf-1-type units. Journal of the American Chemical Society*. 1952, vol.74, p. 2718-1723.
- Las polimerizaciones catiónicas vivas son por ejemplo utilizados para la síntesis de éteres de polivinilo como se describe en WO 2005/012444 (CANON), US 20050197424 (CANON) y US 20050176846 (CANON). La polimerización de apertura del anillo de inserción de coordinación aniónica se usa por ejemplo para la síntesis de poliéster basado sobre lactonas. La polimerización aniónica viva (por apertura de anillo) se usa por ejemplo para la síntesis de macromonómeros de óxido de polietileno.
- La polimerización de radicales libres (FRP) procede a través de un mecanismo de cadena, que consiste básicamente en cuatro tipos de reacciones que involucran radicales libres: (1) generación de radicales de especies no radicales (iniciación), (2) adición de radicales a un alqueno sustituido (propagación), (3) reacciones de transferencia de átomos y de abstracción de átomos (transferencia de cadena y terminación por desproporciónación), y (4) reacciones de recombinación radical-radical (terminación por combinación).
- Dispersantes poliméricos que tienen varias de las anteriores composiciones de polímero se describen en US 6022908 (HP), US 5302197 (DU PONT) and US 6528557 (XEROX).
- Dispersantes copoliméricos estadísticos adecuados se describen en US 5648405 (DU PONT), US 6245832 (FUJI XEROX), US 6262207 (3M), US 20050004262 (KAO) y US 6852777 (KAO).
- Dispersantes copoliméricos alternantes adecuados se describen en US 20030017271 (AKZO NOBEL).
- Dispersantes copoliméricos de bloque adecuados se han descrito en numerosas patentes, especialmente dispersantes copoliméricos de bloque que contienen bloques hidrófobos e hidrófilos. Por ejemplo, US 5859113 (DU PONT) describe copolímeros bloque AB, US 6413306 (DU PONT) describe copolímeros bloque ABC.
- Dispersantes copoliméricos de injerto adecuados se describen en CA 2157361 (DU PONT) (esqueleto polimérico hidrófobo y cadenas laterales hidrófilas); otros dispersantes copoliméricos de injerto se describen en US 6652634 (LEXMARK), US 6521715 (DU PONT).
- Dispersantes copoliméricos adecuados se describen en US 6005023 (DU PONT), US 6031019 (KAO), US 6127453 (KODAK).
- Dispersantes copoliméricos dendríticos adecuados se describen por ejemplo en US 6518370 (3M), US 6258896 (3M), US 2004102541 (LEXMARK), US 6649138 (QUANTUM DOT), US 2002256230 (BASF), EP 1351759 A (EFKA ADDITIVES) y EP 1295919 A (KODAK).
- Diseños adecuados de dispersantes poliméricos para tintas inyección se describen en SPINELLI, Harry J., *Polymeric Dispersants in Inkjet technology, Advanced Materials*, 1998, Vol. 10, no. 15, p. 1215-1218.
- Los monómeros y / u oligómeros utilizados para preparar el dispersante polimérico puede ser cualquier monómero y / o oligómero que se encuentra en el *Polymer Handbook* Vol. 1 + 2, 4ª edición, editado por J. BRANDRUP et al., Wiley-Interscience, 1999.
- Polímeros útiles como dispersantes de pigmentos incluyen polímeros de origen natural, y los ejemplos específicos incluyen: las proteínas, como la cola, gelatina, caseína y albúmina, gomas de origen natural, tales como la goma arábiga y el tragacanto; glucósidos, tales como saponina, ácido alginico y derivados de ácido alginico, como el alginato de propilenglicol, y derivados de celulosa, tales como la metilcelulosa, carboximetilcelulosa e etilhidroxilcelulosa; lana y seda, y polímeros sintéticos.
- Ejemplos adecuados de monómeros para sintetizar dispersantes poliméricos incluyen: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico (o sus sales), anhídrido maleico, alquil(met)acrilatos (lineales, ramificados y cicloalquilo) tales como metil(met)acrilato, *n*-butil(met)acrilato, *terc*-butil(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato y 2-etilhexil(met)acrilato; aril(met)acrilatos tales como bencil(met)acrilato y fenil(met)acrilato; hidroxialquil(met)acrilatos tales como hidroxietil(met)acrilato e hidroxipropil(met)acrilato; (met)acrilatos con otros tipos de funcionalidades (por ejemplo sustituidos con oxiranos, amino, fluoro, óxido de polietileno, fosfato) tales como glicidil(met)acrilato, dimetilaminoetil(met)acrilato, trifluoroetil acrilato, metoxipolietilenglicol(met)acrilato y fosfato de tripropilenglicol(met)acrilato; derivados de alilo tales como alil glicidil éter; estirénicos tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno, 4-acetoestireno y ácido de estireno sulfónico; (met)acrilonitrilo; (met)acrilamidas (que

incluyen *N*-mono y *N,N*-disustituidos) tales como *N*-bencil (met)acrilamida; maleimidias tales como *N*-fenil maleimida; derivados de vinilo tales como alcohol vinílico, vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilnaftaleno y haluros de vinilo; viniléteres tales como vinilmetiléter; vinilésteres de ácidos carboxílicos tales como vinilacetato, vinilbutirato y vinilbenzoato.

5 Los polímeros de tipo condensación típicos incluyen poliuretanos, poliamidas, policarbonatos, poliéteres, poliureas, poliiminas, policetonas, poliéster, polisiloxano, fenolformaldehído, urea-formaldehído, melamina-formaldehído, polisulfuro, poliactal o combinaciones de los mismos.

10 Los dispersantes copoliméricos adecuados son copolímero de ácido acrílico/acrilonitrilo, copolímero de acetato de vinilo/éster acrílico, copolímero de ácido acrílico/éster acrílico, copolímero de estireno/ácido acrílico, copolímero de estireno/ácido metacrílico, copolímero de estireno/ácido metacrílico/éster acrílico, copolímero de  $\alpha$ -estireno/ -metilestireno/ácido acrílico, copolímero de estireno/ -metilestireno/ácido acrílico/éster acrílico, copolímero de estireno/ácido maleico, copolímero de estireno/anhídrido maleico, copolímero de vinilnaftaleno/ácido acrílico, copolímero de vinilnaftaleno/ácido maleico, copolímero de vinilacetato/etileno, copolímero de vinilacetato/ácido graso/etileno, copolímero de vinilacetato/éster maleico, copolímero de vinilacetato/ácido crotonico, copolímero de vinilacetato/ácido acrílico.

Los productos químicos adecuados de dispersantes copoliméricos también incluyen:

- 20 • Copolímeros que son el producto de un proceso de condensación de poli(etilen iminia) con un ácido carboxílico terminado en poliéster (preparado por polimerización de adición); y
- Copolímeros que son el producto de una reacción de un isocianato multifuncional con:
  - 25 - un compuesto monosustituido con un grupo que es capaz de reaccionar con un isocianato, por ejemplo poliéster;
  - un compuesto que contiene dos grupos capaces de reaccionar con un isocianato (reticulante); y/o
  - 25 - un compuesto con al menos un nitrógeno en el anillo básico y un grupo que es capaz de reaccionar con un grupo isocianato.

Una lista detallada de dispersantes poliméricos adecuados se describe en MC CUTCHEON, Functional Materials, North American Edition, Glen Rock, N.J.: Manufacturing Confectioner Publishing Co., 1990, pág. 110-129.

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

35 Un dispersante polimérico o una mezcla de dos o más dispersantes poliméricos puede estar presente para mejorar la estabilidad de la dispersión adicionalmente. Algunas veces los tensioactivos pueden usarse también como dispersantes de pigmentos, por lo tanto también es posible una combinación de un dispersante polimérico con un tensioactivo.

40 El dispersante polimérico puede ser no iónico, aniónico o catiónico por naturaleza; también pueden usarse las sales de los dispersantes iónicos

El dispersante polimérico tiene preferiblemente un grado de polimerización DP entre 5 y 1000, más preferiblemente entre 10 y 500 y lo más preferible entre 10 y 100.

45 El dispersante polimérico tiene preferiblemente un valor de peso molecular medio PM entre 500 y 30000, más preferiblemente entre 1500 y 10000.

El dispersante polimérico tiene preferiblemente un valor de peso molecular medio PM menor de 100000, más preferiblemente menor de 50000 y lo más preferible menor de 30000.

50 El dispersante polimérico tiene preferiblemente una dispersabilidad polimérica DP menor de 2, más preferiblemente menor de 1,75 y lo más preferible menor de 1,5.

Los ejemplos disponibles en el mercado de dispersantes poliméricos son los siguientes:

- 55 • Dispersantes DISPERBYK™ disponibles en BYK CHEMIE GMBH;
- Dispersantes SOLSPERSE™ disponibles en NOVEON;
- Dispersantes TEGO™ DISPERS™ de DEGUSSA;
- Dispersantes EDAPLAN™ de MÜNZING CHEMIE;
- Dispersantes ETHACRYL™ de LYONDELL;
- 60 • Dispersantes GANEX™ de ISP;
- Dispersantes DISPEX™ y EFKA™ de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC.;
- Dispersantes DISPONER™ de DEUCHEM; y
- Dispersantes JONCRYL™ de JOHNSON POLYMER.



Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos incluyen dispersantes Solsperse™ de NOVEON, dispersantes Efka™ de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC y dispersantes Disperbyk™ de BYK CHEMIE GMBH.

5 Los dispersantes particularmente preferidos para dispersiones pigmentadas curables por UV son dispersantes Solsperse™ 32000, 35000 y 39000 de NOVEON.

El dispersante polimérico se usa preferiblemente en una cantidad del 2 al 600% en peso, más preferiblemente del 5 al 200% en peso en base al peso del pigmento.

#### 10 Sinérgicos de dispersión

Un sinérgico de dispersión puede añadirse para mejorar la calidad de dispersión y estabilidad de dispersiones de pigmento y tintas de inyección. Una mezcla de sinérgicos de dispersión pueden emplearse para mejorar aún más la estabilidad de dispersión.

15 Los sinérgicos de dispersión consisten normalmente en una parte aniónica y una parte catiónica. La parte aniónica del sinérgico de dispersión muestra una cierta similitud molecular con el pigmento de color y la parte catiónica del sinérgico de dispersión consiste en uno o más protones y/o cationes para compensar la carga de la parte aniónica del sinérgico de dispersión.

20 El sinérgico se añade preferiblemente en una cantidad menor que el dispersante o dispersantes poliméricos. La proporción de dispersante polimérico/sinérgico de dispersión depende del pigmento y debe determinarse experimentalmente. Típicamente, la proporción % en peso de dispersante polimérico/% en peso de sinérgico de dispersión se selecciona entre 2:1 a 100:1, preferiblemente entre 2:1 y 20:1.

25 Los sinérgicos de dispersión adecuados que están disponibles en el mercado incluyen Solsperse™ 5000 y Solsperse™ 22000 de NOVEON.

30 Los pigmentos particularmente preferidos para la tinta magenta usada son un pigmento de dicetopirroló-pirrol o un pigmento de quinacridona. Los sinérgicos de dispersión adecuados incluyen aquellos descritos en los documentos EP 1790698 A (AGFA GRAPHICS) y EP 1790695 A (AGFA GRAPHICS).

35 En la dispersión del Pigmento Azul I.C. 15:3, se prefiere el uso de un sinérgico de dispersión de Cu-ftalocianina, por ejemplo, Solsperse™ de NOVEON. Los sinérgicos de dispersión adecuados para tintas de inyección por chorro amarillas incluyen aquellos descritos en el documento EP 1790697 A (AGFA GRAPHICS).

#### Inhibidores

40 Los fluidos y tintas de inyección curables por radiación según la presente invención pueden contener un inhibidor de polimerización. Inhibidores de la polimerización adecuados incluyen antioxidantes de tipo fenol, estabilizadores de luz amina obstaculizada, antioxidantes de tipo fósforo, el éter monometílico de la hidroquinona de uso común en monómeros de (meta)acrilato, y la hidroquinona, el t-butilcatecol, el pirogalol también se pueden utilizar.

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

50 Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de la polimerización disminuirá la sensibilidad del fluido y la tinta a la curación, es preferible que la cantidad capaz de prevenir la polimerización se determine antes de la mezcla. La cantidad de un inhibidor de polimerización es preferiblemente inferior a 2% en peso del total de fluido o tinta.

#### Tensioactivos

55 Los tensioactivos son conocidos por su uso en los fluidos y tintas de inyección para reducir la tensión superficial del fluido o tinta con el fin de reducir el ángulo de contacto sobre el sustrato, es decir, para mejorar la humectación del sustrato por el fluido o tinta. Por otro lado, el fluido o la tinta inyectable debe cumplir con unos estrictos criterios de rendimiento con el fin de ser debidamente inyectable con alta precisión, fiabilidad y durante un período prolongado de tiempo. Para lograr tanto la humectación del sustrato por el fluido o tinta e inyección de alto rendimiento, por lo general, la tensión superficial del líquido o la tinta se reduce por la adición de uno o más tensioactivos. Sin embargo, en el caso de tintas inyección curables, la tensión superficial de la tinta de inyección no sólo es determinada por la cantidad y el tipo de tensioactivo, sino también por los compuestos polimerizables, los dispersantes poliméricos y otros aditivos en la composición de la tinta.

60

El/los tensioactivo/s pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos, o iónicos-Zwitter y se suelen añadir en una cantidad total de menos del 20% en peso basado en el peso total de la tinta o fluido de inyección y en particular en un total de menos de 10% en peso basado en el peso total de la tinta o fluido de inyección.

5 Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos fluorados, sales de ácidos grasos, sales de ésteres de un alcohol superior, sales sulfonato de alquilbenzeno, sales sulfosuccinato éster y sales de fosfato de éster de un alcohol superior (por ejemplo dodecilbenzenesulfonato de sodio y dioctilsulfosuccinato de sodio), aductos de óxido de etileno de un alcohol superior, aductos de óxido de etileno de un alquilfenol, aductos de óxido de etileno de un éster de alcohol graso polivalentes, y el glicol de acetileno y aductos de óxido de etileno (por ejemplo, éter de polioxietileno nonilfenil y SURFYNOLTM 104, 104H, 440, 465 y TG disponibles de Air Products y Chemicals Inc.).

10 Los tensioactivos preferidos incluyen agentes tensioactivos fluorados (como los hidrocarburos fluorados) y surfactantes de silicona. Las siliconas son típicamente siloxanos y puede ser alcoxilados, modificados con poliéter, modificados con poliéter hidroxil funcional, modificados con amina, modificados con epoxi y otras modificaciones o combinaciones de ellos. Los siloxanos preferidos son los polímeros, por ejemplo, polidimetilsiloxanos.

15 El compuesto fluorado o de silicona que se utiliza como un agente tensioactivo puede ser un tensioactivo reticulable. Los compuestos copolimerizables con efectos tensioactivos adecuados incluyen, por ejemplo, copolímeros de poliacrilato, acrilato de silicona modificada, metacrilatos de silicona modificada, siloxanos acrilados, siloxanos modificados con acrílico y poliéter, acrilatos fluorados, y metacrilatos fluorados. Estos acrilatos pueden ser (met)acrilatos monofuncionales, difuncionales, trifuncionales o (met)acrilatos de mayor funcionalidad.

20 Dependiendo de la aplicación un tensioactivo puede ser utilizado con una tensión superficial dinámica alta, baja o intermedia. Tensioactivos de silicona son generalmente conocidos por tener la tensión superficial dinámica baja, mientras que los tensioactivos fluorados se sabe que tienen una mayor tensión superficial dinámica.

25 Tensioactivos fluorados útiles disponibles en el mercado son, por ejemplo, la gama de Zonyl™ de tensioactivos fluorados de DUPONT y la gama de Fluorad™ de tensioactivos fluorados de 3M. Otros agentes tensioactivos fluorados son por ejemplo los descritos en EP 1412438 A (3M).

30 Los tensioactivos de silicona se prefieren a menudo en los fluidos y tintas de inyección curables, especialmente los tensioactivos de silicona reactiva, que son capaces de polimerizarse junto con los compuestos polimerizables durante la etapa de curado.

35 Tensioactivos de silicona útiles disponibles en el mercado son a menudo tensioactivos polisiloxano, especialmente polisiloxanos modificados con poliéter, preferiblemente con una o más funciones de acrilato para llegar a ser polimerizable.

40 Algunos ejemplos de tensioactivos de silicona comerciales de utilidad son aquellos suministrados por BYK CHEMIE GMBH (incluyendo Byk™-302, 307, 310, 331, 333, 341, 345, 346, 347, 348, UV3500, UV3510 y UV3530), aquellos suministrados por TEGO CHEMIE SERVICE (incluyendo Tego Rad™ 2100, 2200N, 2250, 2300, 2500, 2600 y 2700), Ebecryl™ 1360 un hexaacrilato de polisiloxano de CYTEC INDUSTRIES BV y Efka™-3000 series (incluyendo Efka™-3232 y Efka™-3883) de EFKA CHEMICALS B.V..

#### 45 La preparación de las tintas de inyección

La tintas de inyección de pigmento curables por radiación de acuerdo con la presente invención pueden ser preparadas por la molienda del pigmento en el medio de dispersión, de preferencia en la presencia de un dispersante polimérico.

50 Los aparatos de mezcla puede incluir una amasadora de presión, una amasadora abierta, un mezclador planetario, un disolvente, y un mezclador de Dalton Universal. Una molienda adecuada y aparatos de dispersión incluyen un molino de bolas, un molino de perlas, un molino coloidal, un dispersor de alta velocidad, rodillos dobles, un molino de bolas, un acondicionador de pintura y rodillos triples. Las dispersiones también pueden prepararse usando la energía de ultrasónica.

55 Muchos tipos diferentes de materiales pueden ser utilizados como medios de molienda, tales como vidrios, cerámicas, metales y plásticos. En una realización preferida, los medios de molienda puede comprender partículas, preferiblemente y sustancialmente de forma esférica, por ejemplo, bolas que constan esencialmente de una resina polimérica o óxido de zirconio estabilizado con itrio.

60 En el proceso de la mezcla, molienda y dispersión, cada proceso se lleva a cabo con refrigeración para evitar la acumulación de calor, y tanto como sea posible en condiciones de luz en que se ha excluido sustancialmente la radiación actínica.

65

La tinta de inyección de pigmento curable puede contener más de un pigmento, la tinta de inyección se puede preparar utilizando dispersiones separadas para cada pigmento, o, alternativamente, varios pigmentos se pueden mezclar y co-moler en la preparación de la dispersión.

5 El proceso de dispersión puede llevarse a cabo en modo continuo, por tandas o semi-tandas.

10 Las cantidades preferidas y las proporciones de los ingredientes de la molienda de molino pueden variar ampliamente dependiendo de los materiales específicos y las aplicaciones previstas. El contenido de la mezcla de molienda comprende la trituración y el medio de molienda. La molienda comprende el pigmento, un dispersante polimérico y un vehículo de líquido. Para tintas de inyección, el pigmento está normalmente presente en la molienda en 1 a 50% en peso, con exclusión de los medios de molienda. La relación en peso del pigmento sobre el dispersante polimérico es de 20:1 a 1:2.

15 El tiempo de molienda puede variar mucho y depende de los pigmentos, los medios mecánicos elegidos y las condiciones de residencia, el tamaño inicial y final deseado de partícula, etc. En la presente invención se pueden preparar las dispersiones de pigmento, con un tamaño medio de partícula inferior a 150 nm.

20 Después de completarse la molienda, los medios de molienda se separan del producto molido en partículas (ya sea en forma de dispersión en seco o líquido) utilizando técnicas convencionales de separación, como por filtración, tamizado a través de un filtro de malla, etc. A menudo, el tamiz está integrado al molino, por ejemplo, de un molino de bolas. El concentrado de pigmentos molidos se separa preferentemente de los medios de molienda por filtración.

25 En general, es deseable hacer las tintas en la forma de un concentrado de molienda, que posteriormente se diluye a la concentración adecuada para su uso en el sistema de impresión por inyección de tinta. Esta técnica permite la preparación de una mayor cantidad de tinta pigmentada de los equipos. Por dilución, la tinta de inyección se ajusta a la viscosidad, la tensión superficial, color, matiz, saturación de la densidad y la cobertura de área de impresión deseados para la aplicación en concreto.

30 En la preparación de la tinta de inyección, es preferible que se realicen uno o más pasos de desgasificación en algún momento para eliminar las burbujas de aire o gas de la tinta. La desgasificación se realiza preferentemente por el calor y / o presión reducida. El paso o los pasos de desgasificación se pueden realizar en la dispersión de pigmentos concentrados y / o en la composición de tinta de inyección final.

### 35 Los medios de impresión

Los fluidos y tintas curables por radiación de acuerdo con la presente invención pueden ser eyectados por uno o más cabezales de impresión eyectándose pequeñas gotas de tinta de forma controlada a través de inyectores de tinta sobre una superficie-receptor, que se mueve en relación al/ a los cabezal/es de impresión.

40 Un cabezal de impresión preferido para el sistema de impresión por inyección de tinta es un cabezal piezoeléctrico.

45 La impresión por inyección de tinta piezoeléctrica se basa en el movimiento de un transductor piezoeléctrico de cerámica cuando se aplica un voltaje al mismo. La aplicación de un voltaje cambia la forma del transductor piezoeléctrico de cerámica en el cabezal de impresión creando un vacío que se llena de fluido o tinta. Cuando la tensión se retira de nuevo, la cerámica se expande a su forma original, expulsando una gota de fluido o tinta del cabezal de impresión. Sin embargo, el método de impresión por inyección de tinta de acuerdo con la presente invención no se limita a la impresión de inyección de tinta piezoeléctrica. Otros cabezales de impresión por inyección de tinta se pueden utilizar e incluyen diversos tipos, tales como un tipo continuo o tipo gota térmica, acústica y electrostática a demanda.

50 A altas velocidades de impresión, los fluidos y tintas deben ser expulsados fácilmente de los cabezales de impresión, lo que pone una serie de limitaciones en las propiedades físicas del fluido o la tinta, por ejemplo, una baja viscosidad a la temperatura de inyección, que pueden variar entre 25°C a 110°C, una energía superficial tal que la boquilla del cabezal de impresión pueda formar las gotas pequeñas necesarias, una tinta homogénea capaz de una rápida conversión a una zona impresa seca, ...

55 El cabezal de impresión por inyección de tinta generalmente escanea de un lado a otro en una dirección transversal a lo largo de la superficie receptora de tinta en movimiento. A menudo, el cabezal de impresión por inyección de tinta no imprime en el camino de regreso. La impresión bidireccional es el preferido para la obtención de un alto rendimiento de área. Otro método de impresión preferido es un "proceso de impresión de única pasada", que se puede realizar mediante el uso de cabezales de impresión por inyección del ancho de la página o varios cabezales de impresión por inyección de tinta escalonados que cubren todo el ancho de la superficie receptora de la tinta. En un proceso de impresión de pasada única los cabezales de impresión por inyección de tinta suelen permanecer estacionarios y la superficie receptora de la tinta es transportada bajo los cabezales de impresión por inyección de tinta.

60

65

Los medios de curación

5 Los fluidos y las tintas de inyección curables se puede curar mediante la exposición a la radiación actínica, por el curado térmico y / o curado de haz de electrones. Una manera preferida de curado por radiación es la radiación ultravioleta. Preferiblemente, la curación se lleva a cabo mediante una exposición total a la radiación actínica, por el curado térmico global y / o curado total de haz de electrones.

10 Los medios de curación se pueden organizar en combinación con el cabezal de impresión de la impresora de inyección de tinta, moviéndose con ellos para que el líquido curable sea expuesto a la radiación de curado muy poco después de haberse eyectado.

15 En dicha disposición puede ser difícil disponer una fuente de radiación lo bastante pequeña conectada a y moviéndose con el cabezal de impresión. Por lo tanto, una fuente estática de radiación fija se pueden emplear, por ejemplo, una fuente de curado de luz UV, conectado a la fuente de radiación por medio de medios conductores de la radiación flexibles tales como un cable de fibra óptica o de un tubo flexible de reflexión interna.

20 Por otra parte, la radiación actínica puede ser suministrada por una fuente fija al cabezal de la radiación por un arreglo de espejos incluyendo un espejo sobre el cabezal de radiación.

25 La fuente de radiación dispuesta para no moverse con el cabezal de impresión, también puede ser una fuente de radiación alargada que se extiende transversalmente a través de la superficie receptora de tinta para curación y adyacente al camino transversal del cabezal de impresión para que las filas posteriores de las imágenes formadas por el cabezal de impresión se pasen, por etapas o continuamente, debajo de esa fuente de radiación.

30 Cualquier fuente de luz ultravioleta, siempre y cuando parte de la luz emitida puede ser absorbida por el fotoiniciador o sistema fotoiniciador, se puede emplear como una fuente de radiación, como por ejemplo, una lámpara de alta o baja presión de mercurio, un tubo de cátodo frío, una luz negra, un LED ultravioleta, un láser ultravioleta, y una linterna. De éstos, la fuente preferida es la que demuestra tener una longitud de onda de contribución de UV relativamente larga con una longitud de onda dominante de 300 a 400 nm. En concreto, una fuente de luz UV- es preferible, debido a la reducción de dispersión de la luz con la misma que resulta en un curado interior más eficiente.

35 La radiación UV es generalmente clasificada como UV-A, UV-B y UV-C de la siguiente manera:

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

40 Además, es posible la curación de la imagen utilizando, de forma consecutiva o simultánea, dos fuentes de luz de diferente longitud de onda o iluminación. Por ejemplo, la primera fuente de rayos UV puede ser seleccionada para ser rica en UV-C, en particular en el rango de 260 nm-200 nm. La segunda fuente de rayos UV puede ser rica en UV-A, por ejemplo, una lámpara de galio dopado, o una lámpara diferente alta en UV-A y UV-B. El uso de dos fuentes de los rayos UV ofrece ventajas por ejemplo, una velocidad de curado rápido.

45 Para facilitar la curación, la impresora de inyección de tinta a menudo incluye una o más unidades de reducción de oxígeno. Las unidades de reducción de oxígeno colocan una manta de nitrógeno u otro gas relativamente inerte (por ejemplo CO<sub>2</sub>), con posición ajustable y la concentración ajustable de gas inerte, con el fin de reducir la concentración de oxígeno en el ambiente de curado. Los niveles de oxígeno residual generalmente se mantienen tan bajos como 200 ppm, pero en general están en el rango de 200 ppm a 1.200 ppm

50 **Ejemplos**

Materiales

55 Todos los materiales empleados en los siguientes ejemplos están disponibles de fuentes estándares como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica) salvo se indique lo contrario.

**PB15:4** es una abreviatura utilizada para Hostaperm™ Blue P-BFS, un pigmento cian (C.I. Pigmento Azul 15:4) disponible en CLARIANT.

**DB162** es una abreviatura utilizada para el dispersante polimérico Disperbyk™ 162 disponible en BYK CHEMIE GMBH del cual, la mezcla de disolvente de 2-metoxi-1-metiletilacetato, xileno y n-butilo fue eliminada.

60 **S35000** es una abreviatura utilizada para SOLSPERSE™ 35000, un hiperdispersante de polietilenimina-poliéster de NOVEON.

**DPGDA** es dipropilenglicoldiacrilato de SARTOMER.

**VEEA** es 2-(viniletoxi)etil acrilato, un monómero difuncional de NIPPON SHOKUBAI, Japón.

**TMPTA** es triacrilato de trimetilolpropano disponible como Sartomer™ SR351 de SARTOMER.

65 **VCL** es N-vinil caprolactama de BASF BELGIUM, NV.

**SR339** es 2-fenoxietil acralato disponible como Sartomer™ SR339C de SARTOMER.

**Genorad™ 16** es un inhibidor de polimerización de RAHN AG.

**GENOSOL** es una solución de 50% en peso de Genorad™ 16 en DPGDA.

5 **ITX** es una abreviatura para Darocur™ ITX, una mezcla isomérica de 2- y 4-isopropiltioxantona de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

**TPO** es una abreviatura utilizada para óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina disponible bajo la marca Darocur™ TPO de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

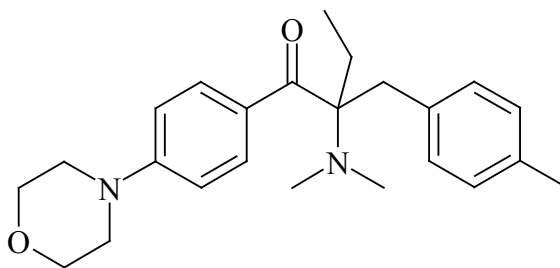
**PBZ** es una abreviatura utilizada para 4-fenilbenzofenona, un fotoiniciador disponible bajo la marca Genocure™ PBZ de RAHN AG.

10 **EPD** es etil 4-dimetilaminobenzoato, disponible bajo la marca Genocure™ EPD de RAHN AG.

**Irgacure™ 907** es 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino-propan-1-ona, un fotoiniciador de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

**Irgacure™ 369** es 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinifenil)-butan-1-ona, un fotoiniciador de CIBA SPECIALTY.

**Irgacure™ 379** es un fotoiniciador de CIBA SPECIALTY cuya estructura química es:



15 **BYKSOL** es una solución de 50 % en peso de BYK™ UV3510 en DPGDA. BYK™ UV3510 es un agente humectante de polidimetilsiloxano modificado por poliéter de BYK CHEMIE GMBH.

**TEGOSOL** es una solución de 50 % en peso de TEGO™ Rad 2100 en DPGDA; TEGO™ Rad 2100 es un tensoactivo de TEGO CHEMIE SERVICES GMBH.

20 **PET100** es un sustrato PET de 100 µm sin recubrir teniendo en la parte trasera una capa antibloqueo con propiedades antiestáticas de AGFA-GEVAERT como P100C PLAIN/ABAS.

**PP** es un sustrato de polipropileno para lo cual se usó Priplak™ Classic de ANTALIS, Bélgica, fabricado por PRIPLAK, Francia.

25 **PVC** es un sustrato de cloruro de polivinilo para el que se usó Penstick™ 5155 WH de ANTALIS, Bélgica, fabricado por MOLCO, Bélgica.

**PC** es un sustrato de policarbonato para el que se usó BARLO™ TL 30% de ANTALIS, Bélgica, fabricado por BARLO, Alemania.

**PMMA** es un sustrato de polimetilmetacrilato para el que se usó BARLO™ XT de ANTALIS, Bélgica, fabricado por BARLO, Alemania.

30 **PS** es un sustrato de poliestireno para el que se usó IROSTYRENE™ MAT de ANTALIS, Bélgica, fabricado por IROPLASTICS, Austria.

**ALU** es un sustrato de aluminio para el que se usó DIBOND™ WHITE 2mm de ANTALIS, Bélgica, fabricado por ALCAN SINGEN, Alemania.

### 35 Métodos de medición

#### 1. Tamaño medio de partícula

40 El tamaño medio de partícula de las partículas de pigmento en la tinta de inyección no acuosa se determinó con un medidor de partículas BI90plus de Brookhaven Instruments basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta o la dispersión se diluyó con acetato de etilo a una concentración de pigmentos de 0,002% en peso. La configuración de la medición de la BI90plus fueron: 5 ciclos a 23°C, un ángulo de 90°, una longitud de onda de 635 nm y gráficos = función corrección.

45 Para óptimas características de inyección de tinta (características de inyección y calidad de impresión), el tamaño medio de partícula de las partículas dispersas debe ser inferior a 200 nm, preferiblemente menos que 150 nm.

#### 2. Velocidad de curado

50 El porcentaje de la potencia máxima de la lámpara se ha tomado como una medida de velocidad de curación, cuánto menor sea el número mayor la velocidad de curado. Una muestra fue considerada como totalmente curada cuando al rasarse con un Q-tip no se causó ningún daño visual.

#### 3. Medición de parámetros CieL\*a\*b\*

55

Las muestras se midieron con un espectrofotómetro (Gretag SPM50) para determinar las coordenadas del sistema de colores  $L^*a^*b^*$  del método de indicación de diferencias de color especificado en CIE (Comisión Internacional de l'Eclairage). En este caso, la medición se llevó a cabo en condiciones de fuente de luz D50, ningún filtro de fuente de luz, el blanco absoluto como blanco de referencia, y el ángulo de visibilidad de 2°.

5

#### 4. La adhesión

La adhesión es evaluada por una prueba de corte transversal de acuerdo con *La norma internacional* ISO2409: 1992 (E). Pinturas. 15/08/1992. Usando un Braive No.1536 Tester de corte transversal de BRAIVE INSTRUMENTS con una separación de 1 mm entre cortes y con un peso de 600 g, en combinación con un Tesatape™ 4104 cinta de PVC.

10

La evaluación se realizó de acuerdo con la clasificación descrita a continuación.

Clasificación:

15

0 = Los bordes de los cortes son completamente lisos: ninguno de los cuadros de la reitucula está desconectada (= adhesión perfecta).

1 = Desprendimiento de pequeñas escamas de la capa en la intersección de los cortes. Un área de corte transversal no superior al 5% se ve afectado.

20

2 = El recubrimiento tiene escamas a lo largo de los bordes y / o en las intersecciones de los cortes. Un área de corte transversal superior al 5%, pero no significativamente mayor que el 15%, se ve afectado.

3 = El recubrimiento tiene escamas a lo largo de los bordes de los cortes en parte o totalmente, en cintas grandes y / o se ha desmenuzado en parte o totalmente en diferentes partes de los cuadros. Un área de corte transversal significativamente superior al 15%, pero no significativamente superior al 35%, se ve afectado.

25

4 = El recubrimiento tiene escamas a lo largo de los bordes de los cortes en cintas grandes, y / o algunas de los cuadros se ha desprendido en parte o totalmente. Un área de corte transversal significativamente superior al 35%, pero no significativamente superior al 65%, se ve afectado.

5 = Cualquier grado de descamación que ni siquiera pueden ser clasificado según la clasificación 4.

30

#### 5. El fotoamarillamiento

El efecto del fotoamarillamiento de una muestra se evaluó mediante el cálculo de la fórmula (A) utilizando los parámetros  $CieL^*a^*b^*$  (marcado con el índice "0") determinado directamente después del curado y mediante el uso de los parámetros  $CieL^*a^*b^*$  (señalado con el índice de "1"), determinado después de almacenar la muestra protegida de la luz ultravioleta y luz visible durante 24 horas.

35

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{(L_1 - L_0)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2} \quad \text{Fórmula (A)}$$

Los fluidos y las tintas de inyección curables por radiación, que exhiben buenas propiedades para el fotoamarillamiento, tienen un valor de  $\Delta E_{ab}$  que es inferior a 1,5, preferentemente inferior a 1,0. La ausencia de fotoamarillamiento corresponde a un valor igual a cero para  $\Delta E_{ab}$ .

40

#### Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra el efecto sobre el fotoamarillamiento y la adhesión mediante el uso de un fotoiniciador que comprende un grupo amino terciario en combinación con una composición curable por radiación que contiene VEEA y TMPTA.

45

#### Preparación de la dispersión del pigmento CPD1

500 g de dispersante polimérico DB162 y 33 g del inhibidor de polimerización Genorad™ 16 fueron disueltos en 3870 g de DPGDA en un recipiente de 6 litros con un dispersor DISPERLUX™ (de DISPERLUX SARL, Luxemburgo). 1000 g de pigmento cian PB15: 4 se añadió a la solución y se agitó durante 30 minutos. El recipiente fue entonces conectado a un molino de Bachofen DYNOMILL ECM Pilot con un volumen interior de 1,5 litros lleno para el 42% con perlas de zirconio estabilizadas con itrio de 0,4 mm ("el medio de molienda de zirconio de alta resistencia al desgaste" de Tosoh Co.).

55

La mezcla se circuló por el molino durante 2 horas y 18 minutos con un caudal de alrededor de 2 litros por minuto y una velocidad de rotación en el molino de unos 13 m/s. 1667 g de una solución de 30% en peso de DB162 en DPGDA se añadió a la dispersión del pigmento y circuló en el molino durante 20 minutos. Durante el proceso completo de molienda el contenido en el molino se enfrió a una temperatura de 42°C. Después de la molienda, la dispersión del pigmento concentrado CPD2 se evacuó a otro recipiente de 6 litros. La dispersión del pigmento concentrado CPD2 resultante de acuerdo a la Tabla 1 presentaba un tamaño medio de partícula de 108 nm.

60

Tabla 1

Componente	% en peso
PB15:4	15
DB162	15
Genorad™ 16	1
DPGDA	69

La preparación de tintas curables por radiación

- 5 Las tintas de inyección curables por radiación comparativas COMP-1 a COMP-5 y las tintas de inyección curables por radiación de la invención INV-1 a INV-5 se prepararon añadiendo a la dispersión del pigmento concentrado CPD2 y mezclando los componentes de acuerdo con Tabla 2 respectivamente Tabla 3. El % de peso (% en peso) de los componentes se basó en el peso total de la tinta de inyección curable por radiación.

10

Tabla 2

% en peso del componente:	COMP-1	COMP-2	COMP-3	COMP-4	COMP-5
CPD1	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
VEEA	41,52	41,22	40,32	40,32	37,92
TMPTA	27,68	27,48	26,88	26,88	25,28
ITX	5,00	1,50	5,00	5,00	---
TPO	---	5,00	---	---	7,50
EPD	---	2,00	---	---	5,00
PBZ	---	1,00	---	---	2,50
Irgacure 907	4,00	---	4,00	4,00	---
Irgacure 369	---	---	2,00	---	---
Irgacure 379	---	---	---	2,00	---
GENOSOL	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60
BYKUVSOL	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20

Tabla 3

% en peso del componente:	INV-1	INV-2	INV-3	INV-4	INV-5
CPD1	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
VEEA	41,52	42,72	41,52	42,72	40,32
TMPTA	27,68	28,48	27,68	28,48	26,88
ITX	3,00	1,00	3,00	1,00	---
TPO	---	---	---	---	6,00
EPD	---	---	---	---	1,00
PBZ	---	---	---	---	1,00
Irgacure 907	4,00	4,00	4,00	4,00	---
Irgacure 369	2,00	2,00	---	---	---
Irgacure 379	---	---	2,00	2,00	3,00
GENOSOL	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60
BYKUVSOL	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20

5 De media, la composición curable por radiación de las tintas de inyección curables por radiación comparativas COMP-1 a COMP-5 y las tintas de inyección curables radiación de la invención INV-1 a INV-5 todas contenían cerca de 49% en peso de VEEA, 33% en peso de TMPTA y 18% en peso de DPGDA.

#### Evaluación

10 Las tintas de inyección curables por radiación comparativas COMP-1 a COMP-5 y las tintas de inyección curables por radiación de la invención INV-1 a INV-5 se recubrieron sobre un sustrato PET100 utilizando un aplicador de barras y una barra de alambre de 10 micras. Cada muestra recubierta fue curada con una transportadora Fusion DRSE-120, equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla-D), que transporta las muestras bajo la lámpara UV en una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min. La dosis medida por la bombilla D fue de 1,57 J/cm<sup>2</sup> y una intensidad máxima de 8,9 W/cm<sup>2</sup>. Se encontró que todas las muestras se curaron por completo. Posteriormente,

15 la velocidad de curado se determinó para cada tinta.

Los parámetros Ciel\*a\*b\* fueron determinados inmediatamente después del curado y de nuevo después de almacenar las muestras protegidas de la luz ultravioleta y luz visible durante 24 horas en una caja de metal negro en condiciones ambientales. Los resultados se muestran en Tabla 4.



Tabla 4

Muestra	Recién curado			Tras 1 día a oscuras		
	L <sub>0</sub>	a* <sub>0</sub>	b* <sub>0</sub>	L <sub>1</sub>	a* <sub>1</sub>	b* <sub>1</sub>
COMP-1	48,0	-40,8	-51,6	48,8	-40,0	-53,4
COMP-2	48,8	-42,0	-50,3	49,5	-40,6	-52,9
COMP-3	45,7	-40,7	-50,6	46,5	-40,3	-52,3
COMP-4	45,1	-39,5	-51,3	45,7	-39,3	-52,6
COMP-5	46,2	-35,4	-56,3	46,6	-35,6	-56,8
INV-1	44,0	-37,3	-52,8	44,4	-36,6	-54,0
INV-2	48,8	-40,5	-52,3	49,2	-40,7	-52,8
INV-3	45,1	-38,9	-52,0	45,9	-38,6	-53,1
INV-4	46,0	-37,3	-54,2	46,5	-37,5	-54,5
INV-5	51,6	-42,4	-50,3	51,8	-42,9	-50,7

Las tintas de inyección curables por radiación comparativas COMP-1 a COMP-5 y las tintas de inyección curables por radiación de la invención INV-1 a INV-5 fueron recubiertas de la misma manera que antes en receptores de tinta diferentes para evaluar sus propiedades de adhesión.

5

Tabla 5

Tinta de inyección	PP	PVC	PC	PMMA	PS	ALU
COMP-1	1	0	0	5	0	0
COMP-2	1	0	0	5	0	0
COMP-3	1	0	0	5	0	0
COMP-4	2	0	0	5	0	0
COMP-5	3	1	0	5	0	0
INV-1	1	0	0	5	0	0
INV-2	2	0	0	5	0	0
INV-3	0	0	0	4	0	0
INV-4	1	0	0	5	0	0
INV-5	1	1	0	5	0	0

Los resultados se resumen en Tabla 6, donde el valor de adhesión representa la suma de evaluaciones de adhesión en Tabla 5. La adhesión perfecta en los seis sustratos de Tabla 5 sería un valor de adhesión de 0, mientras que la falta de adhesión en todos los sustratos sería un valor de adhesión de 30. Los valores de fotoamarillamiento se calculan a partir de los datos obtenidos sobre los parámetros Ciel\*a\*b\* de las tintas de la Tabla 4.

5

Tabla 6

Tinta de inyección	Velocidad curado	Valor adhesión	Fotoamarillamiento $\Delta E_{ab}$
COMP-1	40%	6	2,2
COMP-2	40%	6	3,1
COMP-3	40%	6	1,9
COMP-4	40%	7	1,5
COMP-5	45%	9	0,7
INV-1	40%	6	1,4
INV-2	45%	7	0,7
INV-3	40%	4	1,4
INV-4	45%	6	0,5
INV-5	35%	7	0,7

10 Se deduce de la Tabla 6 que se podría obtener una mejora en el fotoamarillamiento a la vez que se mantiene la velocidad de curado y las propiedades de adhesión al menos en el mismo nivel. La tinta de inyección INV-5 demuestra que es posible obtener una buena velocidad de curado, una buena adhesión y menos fotoamarillamiento a la vez que carece de ITX como segundo fotoiniciador.

## 15 Ejemplo 2

Este ejemplo muestra que una buena adhesión sobre una amplia variedad de sustratos sólo se obtiene mediante el uso de la fotoiniciador que comprende un grupo amino terciario en combinación con una composición curable por radiación que comprende un acrilato de viniléter y un acrilato polifuncional.

20

### Preparación de la dispersión del pigmento CPD2

25 4200 g del dispersante polimérico S35000 y 420 g del inhibidor de polimerización Genorad™ 16 se disolvieron en 11680 g de DPGDA en un recipiente de 50 L. 8400 g de pigmento cian PB15:4 se añadió a la solución y se agitó durante 10 minutos usando un dispersor DISPERLUX™ (de DISPERLUX SARL, Luxemburgo). El recipiente fue conectado a un molino de Bachofen DYNOMILL ECM POLY con un volumen interior de 8,2 L llena para el 42% con perlas de zirconio estabilizadas con itrio de 0,4 mm ("los medios de molienda de zirconio de alta resistencia al desgaste" de TOSOH Co.).

30 La mezcla circuló por el molino durante 2 horas y 31 minutos con un caudal de alrededor de 10 litros por minuto y una velocidad de rotación en el molino de unos 15 m/s. Durante el proceso completo de molienda el contenido del molino se enfrió a una temperatura de 51°C. La dispersión del pigmento concentrado CPD2 fue evacuado a otro recipiente de 50 L. Después de circular por el molino, 5300 g de DPGDA se añadió a la dispersión. Por último, 4.200

## ES 2 374 656 T3

g de S35000 y 7.800 g de DPGDA fue añadido para completar la dispersión del pigmento. La dispersión del pigmento concentrado resultante CPD2 de acuerdo con la Tabla 7 mostró un tamaño medio de partícula de 113 nm.

5

Tabla 7

Componente	% en peso
PB15:4	20
S35000	20
Genorad™ 16	1
DPGDA	59

### Preparación de tintas curables por radiación

10

Las tintas de inyección curables por radiación comparativas COMP-6 a COMP-10 y las tintas de inyección curables por radiación de la invención INV-6 se prepararon mediante la adición a la dispersión de pigmentos concentrados CPD2 y mezclando los componentes de acuerdo a la Tabla 8. El % en peso (% en peso) de los componentes se basan en el peso total de la tinta de inyección curable por radiación.

15

Tabla 8

% en peso del componente:	COMP-6	COMP-7	COMP-8	COMP-9	COMP-10	INV-6
CPD2	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
DPGDA	68,00	76,00	---	---	---	---
SR339	---	---	48,00	56,00	---	---
VCL	---	---	20,00	20,00	---	---
VEEA	---	---	---	---	41,00	46,00
TMPTA	---	---	---	---	27,00	30,00
EPD	5,00	---	5,00	---	5,00	---
TPO	5,00	---	5,00	---	5,00	---
ITX	5,00	1,00	5,00	1,00	5,00	1,00
IRGACURE 907	---	4,00	---	4,00	---	4,00
IRGACURE 369	---	2,00	---	2,00	---	2,00
GENOSOL	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
TEGOSOL	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20

Evaluación

Las tintas de inyección curables por radiación comparativas COMP-1 a COMP-5 y las tintas de inyección curables por radiación de la invención INV-6 se recubrieron sobre los sustratos de acuerdo con la Tabla 9 utilizando un aplicador de barra y una barra de alambre de 10 micras. Cada muestra recubierta fue curada con una transportadora Fusion DRSE-120, equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla-D), que transporta las muestras bajo la lámpara UV en una cinta transportadora a una velocidad de 20 m / min. La dosis medida por la bombilla D fue de 1,57 J/cm<sup>2</sup> y una intensidad máxima de 8,9 W/cm<sup>2</sup>. El resultado del test de adhesión para cada sustrato asimismo se muestra en la Tabla 9.

5

10

Tabla 9

Tinta de inyección	Adhesión de la tinta al sustrato				
	PP	PVC	PC	PS	ALU
COMP-6	4	5	5	4	5
COMP-7	4	3	0	0	5
COMP-8	5	5	0	0	5
COMP-9	5	5	0	0	5
COMP-10	0	5	0	0	5
INV-6	0	2	0	0	3

Tabla 10 muestra el valor de adhesión para cada una de las tintas de inyección. La adhesión representa la suma de las evaluaciones de adhesión en Tabla 9. La perfecta adhesión de los cinco sustratos de Tabla 9 sería un valor de adhesión de 0, mientras que la falta de adhesión de todos los sustratos sería un valor de adhesión de 25.

15

Tabla 10

Tinta de inyección	Fotoiniciador que comprende un grupo amino terciario	Acrilato de viniléter	Acrilato polifuncional	Valor de adhesión
COMP-6	No	No	No	23
COMP-7	Sí	No	No	12
COMP-8	No	No	No	15
COMP-9	Sí	No	No	15
COMP-10	No	Sí	Sí	10
INV-6	Sí	Sí	Sí	5

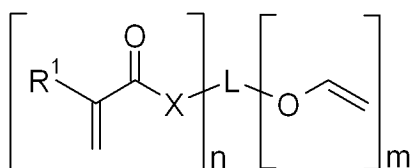
20

5 En la Tabla 10, debe quedar claro que sólo una combinación de un fotoiniciador que comprende un grupo amino terciario y una composición curable por radiación que comprende un acrilato de viniléter y un acrilato polifuncional resulta en un buen rendimiento en varios sustratos. También se puede ver que las tintas de inyección curables por radiación comparativas COMP-8 y a COMP-9 que comprenden más del 80% en peso de monómeros monofuncionales no dan lugar a propiedades de adhesión comparables a los obtenidos con la tinta de inyección curable por radiación de la invención INV-6. Por otra parte, la dificultad de hacer la mezcla óptima de monómeros, como se mencionó anteriormente en la sección de la técnica anterior, se ilustra con la mezcla elegida de N-vinil caprolactama y acrilato de 2-fenoxietilo en las tintas de inyección curables por radiación comparativas COMP-8 y a COMP-9, donde se observa una buena adhesión sobre un sustrato de policarbonato, pero no sobre un sustrato de PVC, a pesar de la N-vinil caprolactama promueve la adhesión a sustratos de PVC.

10

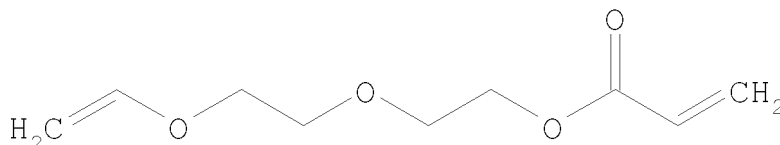
## REIVINDICACIONES

1. Un fluido de inyección de tinta curable por radiación incluyendo una composición curable por radiación que comprende al menos un 25% en peso de un acrilato de viniléter y al menos 15% en peso de un compuesto polimerizable que comprende al menos tres grupos acrilato, y un fotoiniciador que comprende un grupo amino terciario y de 0 a 3% en peso de isopropiltioxantona, todos basados sobre el peso total de la composición curable por radiación, y  
 5 donde los otros monómeros y oligómeros en el fluido de inyección de tinta curable por radiación consiste en compuestos polimerizables capaces de polimerización por radicales libres seleccionados del grupo que comprende monómeros y oligómeros de acrilato monofuncionales y difuncionales, N-vinilamidas, acrilamidas, metacrilato de metoxipolietilenglicol, metacrilato de metoxitrietilenglicol, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de ciclohexilo, dimetacrilato de tetraetilenglicol y dimetacrilato de polietilenglicol.
- 10
2. El fluido de inyección de tinta curable por radiación según la reivindicación 1, donde el acrilato de viniléter es un monómero curable por radiación representado por la Fórmula (I):
- 15

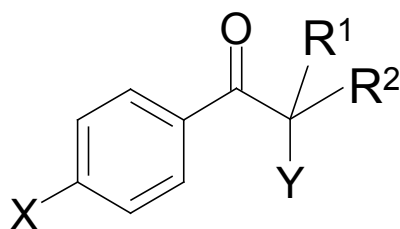


Fórmula (I)

- donde:
- 20  $\text{R}^1$  representa hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido, L representa un grupo de unión que comprende al menos un átomo de carbono, X representa O, S o  $\text{NR}^2$  donde  $\text{R}^2$  tiene el mismo significado que  $\text{R}^1$ , cuando  $\text{X} = \text{NR}^2$ , L y  $\text{R}^2$  pueden formar juntos un sistema de anillos, y n y m representan independientemente un valor de 1 a 5.
- 25
3. El fluido de inyección de tinta curable por radiación según la reivindicación 2, donde  $\text{R}^1$  representa hidrógeno, X representa O y n representa un valor de 1.
4. El fluido de inyección de tinta curable por radiación según la reivindicación 3, donde el monómero curable por radiación representado por Fórmula (I) es:



- 30
5. El fluido de inyección de tinta curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el compuesto polimerizable que comprende tres o más grupos de acrilato es triacrilato de trimetilolpropano.
- 35
6. El fluido de inyección de tinta curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende un compuesto polimerizable que comprende 4, 5 ó 6 grupos de acrilato.
7. El fluido de inyección de tinta curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el fotoiniciador que comprende un grupo amino terciario es un fotoiniciador con al menos un grupo morfolino.
- 40
8. El fluido de inyección de tinta curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el fotoiniciador que comprende un grupo amino terciario es un fotoiniciador con al menos un grupo  $\alpha$ -aminoalquilfenona.
- 45
9. El fluido de inyección de tinta curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el fotoiniciador que comprende un grupo amino terciario tiene una estructura de acuerdo con la Fórmula (II):



Fórmula (II),

donde:

- 5 X se selecciona del grupo formado por un hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenoilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, OR<sup>5</sup>, SR<sup>6</sup> y NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>,  
 Y se selecciona del grupo formado por un hidroxilo y NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, con la salvedad de que al menos uno de X e Y comprende un grupo amino terciario,  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste de un grupo alquilo, un grupo alquenoilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo,  
 10 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenoilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo,  
 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> y R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 hasta 8 miembros opcionalmente sustituido, y  
 15 cada uno de los grupos alquilo, los grupos alquenoilo, los grupos alquinilo, los grupos aralquilo, los grupos alcarilo, los grupos arilo y los grupos heteroarilo para X, Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> pueden independientemente ser un grupo sustituido o no sustituido.
- 20 10. El fluido de inyección de tinta curable por radiación según la reivindicación 9, donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste de un grupo alquilo, un grupo alquenoilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo y un grupo alcarilo.
- 25 11. El fluido de inyección de tinta curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el acrilato de viniléter está presente en una cantidad de al menos 40% en peso basado sobre el peso total de la composición curable por radiación usada en el fluido de inyección de tinta curable por radiación.
- 30 12. Una tinta de inyección curable por radiación que comprende el fluido de inyección de tinta curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y un dispersión de pigmento que comprende un pigmento y un dispersante polimérico.
- 35 13. La tinta de inyección curable por radiación según la reivindicación 12 que comprende un pigmento de ftalocianina de cobre.
14. La tinta de inyección curable por radiación según la reivindicación 12 que comprende un pigmento blanco, preferiblemente el dióxido de titanio.
15. Un método de impresión por inyección de tinta que comprende la aplicación del fluido de inyección de tinta curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en un sustrato.