

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 616**

51 Int. Cl.:
C08F 2/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07857658 .4**

96 Fecha de presentación: **17.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2121771**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.11.2009**

54 Título: **Composiciones curables por radiación novedosas**

30 Prioridad:
21.12.2006 EP 06126858
18.01.2007 US 885502 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.07.2012

73 Titular/es:
AGFA GRAPHICS NV
SEPTESTAAT 27
2640 MORTSEL, BE

72 Inventor/es:
LOCCUFIER, Johan;
CLAES, Roland y
VAN LUPPEN, Jaymes

74 Agente/Representante:
Temño Ceniceros, Ignacio

ES 2 385 616 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones curables por radiación novedosas.

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención hace referencia a composiciones curables por radiación que comprenden un nuevo tipo de coiniador. El nuevo coiniador puede utilizarse en composiciones curables por radiación tales como barnices, lacas y tintas de impresión, por ejemplo, tintas de impresión curables por radiación.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Una composición curable por radiación, por ejemplo, una tinta de inyección curable por radiación, suele comprender un fotoiniciador. Tras la exposición de esta composición, el fotoiniciador inicia el proceso de curado, es decir, la polimerización, de dicha composición.

Los fotoiniciadores por radicales libres pueden clasificarse en fotoiniciadores Norrish Tipo I o Norrish Tipo II. Un fotoiniciador de Tipo I experimenta una fotoescisión para producir radicales libres, mientras que un fotoiniciador de Tipo II produce radicales libres mediante un proceso de abstracción, en la mayoría de los casos por abstracción de hidrógeno. Mientras que un fotoiniciador de Tipo I produce radicales libres mediante una reacción de escisión de enlace unimolecular, un fotoiniciador de Tipo II forma radicales libres en presencia de una segunda molécula denominada coiniador o sinergista de polimerización.

Un primer problema de los procesos de polimerización por radicales libres es la inhibición de la polimerización, es decir, el descenso de la velocidad de curado por la presencia de oxígeno. La inhibición por oxígeno produce no solo un descenso general en la velocidad de curado, sino que puede dar lugar a un curado no homogéneo, lo que, por ejemplo, puede generar un curado deficiente de la superficie, y por ende, producir superficies pegajosas.

Las aminas son coiniadores de fotoiniciadores de Tipo II conocidos en la técnica y permiten evitar la inhibición de oxígeno de los procesos de polimerización de radicales libres. Autores como R.S. Davidson han revisado la función de las aminas en los sistemas de curado en obras como "*Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Volumen III*", editada por J.P. Fouassier et al., Elsevier Applied Science, 1993, páginas 153 a 176.

Un segundo problema asociado con los coiniadores, por ejemplo, a las aminas presentes en una composición curable por radiación, puede surgir cuando el coiniador sin reaccionar permanece en la composición curada. La transferencia de hidrógeno desde un coiniador de amina hasta un fotoiniciador de Tipo II es rara vez cuantitativa. El coiniador sin reaccionar permanece móvil en la composición curada y puede afectar adversamente a las propiedades físicas de la composición curada o dispersarse de la misma. En los casos en los que la composición curable por radiación se imprime sobre envases alimentarios, la extracción del coiniador sin reaccionar (también denominados extraíbles) hasta el alimento puede provocar problemas de salud. Una manera de reducir la cantidad de extraíbles puede ser mejorar la reactividad de los coiniadores, con el objetivo de evitar la presencia de coiniadores sin reaccionar tras el curado. Otra manera de reducir los extraíbles puede ser disminuyendo la dispersión de los coiniadores sin reaccionar, lo que puede conseguirse dotando a los coiniadores de un grupo polimerizable con el fin de copolimerizar el coiniador tras el curado, o aumentando el peso molecular de los coiniadores.

Los documentos US 3 845 056, US 3 963 771 y US 4 045 416 describen acrilatos de amina producidos por la reacción de un éster de poliacrilato, preferiblemente un éster de diacrilato, con una amina con al menos un hidrógeno unido al átomo de nitrógeno. Estos acrilatos de aminas, que comprenden grupos polimerizables, aportan una velocidad de curado rápida a las composiciones de recubrimiento curables por radiación.

El documento EP-A 1 147 098 describe acrilatos de amina reactiva multifuncionales con una baja viscosidad preparados a partir de la reacción de (met)acrilatos multifuncionales con aminas secundarias cíclicas. Estos acrilatos de amina aportan a las composiciones curables por radiación una buena velocidad de curado, una estabilidad térmica superior y una menor cantidad de extraíbles.

El documento WO 03/091288 describe una nueva clase de coiniadores de aminas que combinan fotoiniciadores de Tipo I y/o de Tipo II. Estos coiniadores de aminas son trialquilaminas con un total de entre 10 hasta alrededor de 36 átomos de carbono, en las que al menos un grupo alquilo tiene una longitud de cadena de al menos ocho átomos de carbono. Según el documento WO 03/091288, estos coiniadores de aminas, cuando se utilizan en combinación con un fotoiniciador de Tipo II, aportan una cantidad inferior de extraíbles tras el curado que las aminas convencionales, como por ejemplo la N-metil-N,N-dietanolamina.

El documento WO 99/07746 presenta una composición curable por radiación que contiene una resina curable por radiación, un fotoiniciador y una amina como coiniador, caracterizada por que dicha amina es un compuesto que

5 contiene al menos un grupo amino terciario, en el que al menos un sustituyente del grupo amino terciario es una cadena alifática que contiene al menos un grupo electroceptor. Este compuesto de amina es preferiblemente un dendrímero ramificado, altamente ramificado o un dendrímero en forma de estrella que comprende al menos un grupo amino terciario. Estos co iniciadores, en combinación con los fotoiniciadores de Tipo II, aportan una velocidad de curado más elevada y una cantidad inferior de extraíbles.

10 El documento EP-A 1 616 922 describe una composición curable por radiación que contiene una resina curable por radiación, un fotoiniciador y un co iniciador caracterizado por que comprende un núcleo de polímero dendrítico con al menos un grupo funcional co iniciador, por ejemplo, aminas alifáticas o aromáticas, como grupo final en el núcleo del polímero. Las composiciones curables por radiación descritas en el documento EP-A 1 616 922 se caracterizan por una elevada velocidad de curado y una escasa cantidad de extraíbles.

15 Sin embargo, el aumento del peso molecular del co iniciador para disminuir la cantidad de extraíbles puede dar lugar a una viscosidad demasiado elevada de la composición curable.

Otros problemas asociados a las composiciones curables, en particular a las tintas de inyección, son el fotoamarillamiento y la adhesión.

20 El fotoamarillamiento es un efecto de decoloración observado tras la curación debido a la descomposición de fotoiniciadores y/o co iniciadores. Esto puede ser especialmente observado también en las tintas cian y blanca curables por radiación que contienen grandes cantidades de fotoiniciadores tipo isopropilotioxantona, que después de la impresión y el curado resultan en un color cian verdoso, respectivamente, de un color blanco amarillento. EP-A 0 036 075 y DE-A 3 126 433 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.

25 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 acuosas 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 6 814 791 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 inyectores 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-A 1 705 229 describe las tintas de inyección por chorro catiónicamente polimerizables con una buena adhesión y estabilidad en el almacenamiento. La patente US 6 310 115 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. En tintas de inyección por radicales libres, se cree que grandes cantidades de acrilatos monofuncionales son ventajosas para la adhesión. Tanto la EP-A 1 668 084 y US 7 104 642 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. 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. 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. 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-A 1 671 805 y US 2003 021 961, pero también puede ser una capa superficial húmeda, sin curar como en WO 00/30856.

OBJETOS DE LA INVENCION

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición curable por radiación que comprenda una nueva clase de coiniadores combinados con un fotoiniciador Norrish Tipo I o Norrish Tipo II o con una combinación de ambos. Dichas composiciones tienen una viscosidad aceptable, una velocidad de curado elevada y una pequeña cantidad de extraíbles, hecho que abre la posibilidad de su utilización en procesos de impresión por inyección de tinta en envases alimentarios.

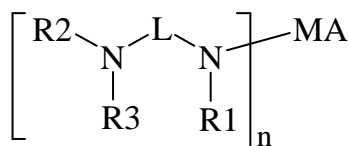
Otro objeto de la presente invención es proporcionar composiciones curables caracterizadas por sus bajos niveles de amarillamiento y por una adhesión mejorada en sustratos plásticos, más específicamente en poliolefinas.

Estos y otros objetos adicionales de la invención se harán evidentes en la siguiente descripción.

RESUMEN DE LA INVENCION

Las aminas alifáticas y aromáticas son conocidas en la técnica como coiniadores de fotoiniciadores de Tipo II.

Los autores de la presente patente han descubierto que los coiniadores de amina correspondientes a la siguiente Fórmula I



25 Fórmula I

aportan una velocidad de curado elevada a las composiciones curables que comprenden un fotoiniciador de Tipo I o de Tipo II, o una combinación de ambos. Asimismo, estos coiniadores proporcionan una viscosidad aceptable y una pequeña cantidad de extraíbles a las composiciones curables.

Esta nueva clase de coiniadores son fácilmente accesibles mediante la conocida reacción por adición de Michael de un aceptor de Michael mono- u oligofuncional con una amina secundaria, que comprende al menos una amina terciaria alifática adicional en su estructura.

Esta nueva clase de coiniadores también aportan a la composición curable un menor grado de amarillamiento y una mejor adhesión a sustratos plásticos.

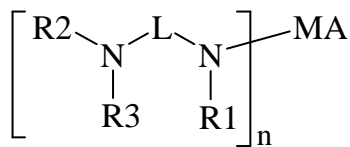
Las realizaciones preferidas de la presente invención se definen en las reivindicaciones independientes.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La composición curable por radiación contiene al menos tres componentes : (i) un compuesto curable, (ii) un fotoiniciador y (iii) un coiniador. Dicha composición puede contener además uno o más inhibidores, tensioactivos, colorantes, dispersantes o sinergistas de dispersión. Preferiblemente, la composición curable por radiación es una tinta de inyección curable por radiación, más preferiblemente una tinta de inyección curable por UV.

Coiniadores

Los coiniadores de la presente invención tienen una estructura que corresponde a la Fórmula I,



55 Fórmula I

en la que

MA representa el resto de un aceptor de Michael mono- o oligofuncional,

L representa un grupo de enlace divalente que posiciona las dos aminas terciarias en una posición 1-3 a una posición 1-10, con la condición de que ambas aminas son alifáticas,

5 R1, R2 y R3 representan independientemente un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alqueno opcionalmente sustituido, un grupo alquino opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)alcarilo opcionalmente sustituido,

cualquier combinación de dos grupos de entre R1, R2 y R3 puede representar los átomos necesarios para formar un anillo,

10 cualquier combinación de dos grupos de entre R1, R2 y R3 puede representar los átomos necesarios para formar un anillo con cualquier de los átomos del grupo de enlace L, n es un número entero del 1 al 6.

Una amina alifática representa una amina en la que todos los sustituyentes son alifáticos o comprende un grupo alifático que está unido directamente al átomo de nitrógeno de la amina. Los sustituyentes pueden comprender un grupo funcional aromático, con la condición de que el grupo funcional aromático no es unido directamente al átomo de nitrógeno de las aminas (por ejemplo grupos alcarilo).

15

El grupo de enlace divalente L comprende al menos un átomo de carbono. Un grupo de enlace divalente L que comprende sólo uno átomo de carbono posiciona las dos aminas secundarias en posición 1-3. Preferiblemente, el grupo de enlace divalente L es un grupo de enlace divalente alifático que comprende 2 a 6 átomos de carbono.

20

El grupo de enlace divalente L posiciona las dos aminas secundarias en posición 1-3 a posición 1-10, preferiblemente en posición 1-3 a posición 1-8, más preferiblemente en posición 1-3 a posición 1-6.

25

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

30

Preferiblemente, R1, R2 and R3 representan independientemente un grupo alquilo C1 a C5.

En otra realización preferida, R2 y R3 representan los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 6 miembros.

35 En otra realización preferida adicional, R1 y R2 representan los átomos necesarios para formar un anillo de 6 miembros opcionalmente sustituido con un átomo del grupo de enlace L.

El coiniador de la Fórmula I es el producto de la reacción de un aceptor de Michael mono- u oligofuncional con una amina secundaria, que comprende al menos una amina terciaria alifática adicional en su estructura. La 1,4-adición de un compuesto nucleófilo, como una amina secundaria, para un doble enlace activado, también denominado aceptor de Michael, se considera una reacción por adición de Michael. Se considera que un doble enlace es un doble enlace activado o un aceptor de Michael cuando se sustituye por al menos un grupo electroceptor. Los grupos electroceptores preferidos se seleccionan de entre el grupo que contiene un nitrilo, un éster, una amida, una sulfonamida, un sulfonato, una sulfona, un sulfóxido, un fosfonato, un aldehído y una cetona. La adición nucleófila de una amina secundaria a un doble enlace activado es un ejemplo típico de una reacción por adición de Michael de 1,4-.

45

La amina no debe ser una amina primaria, con el fin de evitar una reacción de policondensación entre la amina primaria y el aceptor de Michael.

50 El número entero n de la Fórmula I refleja la funcionalidad de un aceptor de Michael: n = 1 para un aceptor de Michael monofuncional, n = 2 para un aceptor de Michael difuncional, etc.

La cantidad de aminas utilizadas en la síntesis del coiniador se ajusta a la funcionalidad del aceptor de Michael.

55 Según una realización, al ajustar la cantidad de amina a la funcionalidad del aceptor de Michael, se obtiene un coiniador según la presente invención que no comprende grupos polimerizables: al usar un aceptor de Michael monofuncional, se utiliza aproximadamente 1 equivalente de amina para un equivalente de aceptor de Michael; al usar un aceptor de Michael difuncional, se utilizan aproximadamente dos equivalentes de amina para un equivalente de aceptor de Michael; etc.

60

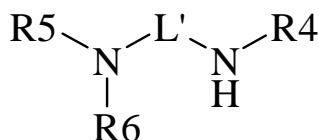
Según otra realización, al ajustar la cantidad de amina a la funcionalidad del aceptor de Michael, se obtiene un coiniador según la presente invención que comprende un grupo polimerizable etilénicamente insaturado: con un aceptor de Michael tetravalente, al usar aproximadamente dos equivalentes de amina, el resultado es un coiniador con dos grupos polimerizables. El grupo polimerizable etilénicamente insaturado del coiniador de la presente realización es preferiblemente un grupo acrilato, es decir, el aceptor de Michael es preferiblemente un acrilato. Se ha descubierto que un coiniador según la presente invención que comprenda un grupo polimerizable etilénicamente

65

insaturado, preferiblemente un grupo acrilato, aporta a una composición curable una adhesión mejorada a sustratos plásticos, más específicamente, a polioleofinas como polipropileno. Asimismo, se ha descubierto que la mejora de la adhesión está también vinculada al valor de pKa de la amina secundaria utilizada para preparar el coiniador (consultar a continuación): cuanto más alto es el pKa, mejor es el rendimiento del coiniador en lo que respecta a la mejora de su adhesión. Sin embargo, los coiniadores de la presente realización, que contienen un pKa elevado, tienden a influir de manera negativa en la estabilidad coloidal de una tinta curable por radiación, dependiendo del dispersante utilizado. Se ha descubierto que es posible obtener un equilibrio óptimo entre el rendimiento de la adhesión y la estabilidad coloidal cuando el valor de pKa de las aminas secundarias utilizadas en la preparación de los coiniadores es de entre 7,0 y 9,5. Por tanto, son particularmente preferidos los coiniadores que comprenden una fracción de piperazina o morfolina, con un pKa intermedio en el intervalo del pKa de los coiniadores aromáticos clásicos, como el éster de etilo de ácido 4-dimetilamino-benzoico, y los coiniadores alifáticos, conocidos en la técnica anterior como Craynor CN386, ya que presentan un equilibrio óptimo entre el rendimiento de la adhesión y la estabilidad coloidal.

15 Aminas secundarias

Las aminas secundarias utilizadas en la preparación de los coiniadores de la presente invención comprenden al menos una amina terciaria adicional y corresponden a la Fórmula II,



20

Fórmula II

en la que

25 L' representa un grupo de enlace divalente que posiciona la amina secundaria y la amina terciaria en una posición 1-3 a una posición 1-10, con la condición de que ambas aminas son alifáticas,

R4, R5 y R6 representan independientemente un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alqueno opcionalmente sustituido, un grupo alquino opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)alcarilo opcionalmente sustituido,

30 cualquier combinación de dos grupos de entre R4, R5 y R6 puede representar los átomos necesarios para formar un anillo,

cualquier combinación de dos grupos de entre R4, R5 y R6 puede representar los átomos necesarios para formar un anillo con cualquier de los átomos del grupo de enlace L'.

35 El grupo de enlace divalente L' comprende al menos un átomo de carbono. Un grupo de enlace divalente L' que comprende sólo uno átomo de carbono posiciona la amina secundaria y la amina terciaria en posición 1-3.

Preferiblemente, el grupo de enlace divalente L' es un grupo de enlace divalente alifático que comprende 2 a 6 átomos de carbono.

40

El grupo de enlace divalente L' posiciona la amina secundaria y la amina terciaria en posición 1-3 a posición 1-10, preferiblemente en posición 1-3 a posición 1-8, más preferiblemente en posición 1-3 a posición 1-6.

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

45

Preferiblemente, R4, R5 y R6 representan independientemente un grupo alquilo C1 a C5.

50

En otra realización preferida, R5 y R6 representan los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 6 miembros. En otra realización preferida adicional, R4 y R5 representan los átomos necesarios para formar un anillo de 6 miembros opcionalmente sustituido con un átomo del grupo de enlace L'.

55 En otra realización todavía más preferida, la amina secundaria amina de la Fórmula II comprende dos aminas terciarias.

En la Tabla 1, se enumeran algunos ejemplos de aminas secundarias de la Fórmula II.

60

Tabla 1

	AM-01
	AM-02
	AM-03
	AM-04
	AM-05
	AM-06
	AM-07
	AM-08
	AM-09
	AM-10

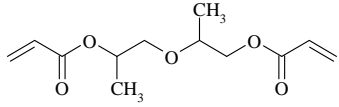
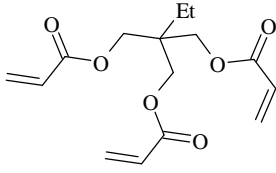
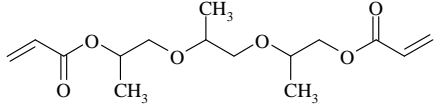
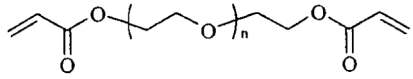
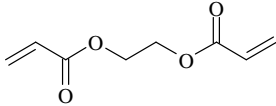
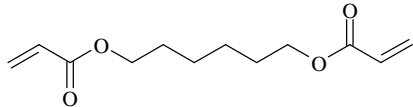
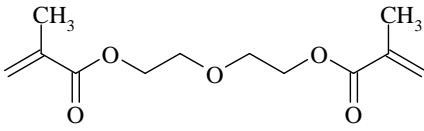
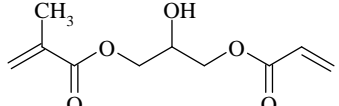
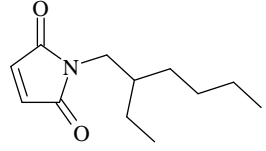
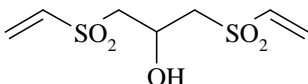
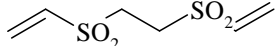
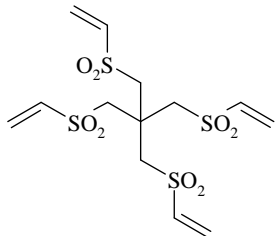
Aceptores de Michael

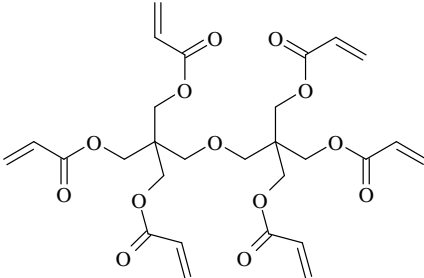
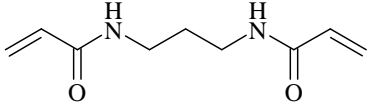
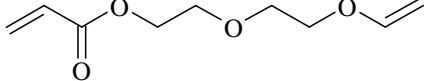
5 Los aceptores de Michael se seleccionan de entre el grupo consistente en (met)acrilatos, (met)acrilamidas, vinilsulfonas, vinilfosfonatos, vinilsulfonatos, vinilsulfonamidas, maleimidas, vinilnitrilos, vinilcetonas, vinilaldehídos y vinilsulfóxidos. Los aceptores de Michael preferidos son acrilatos, metacrilatos o vinilsulfonas. El aceptor de Michael puede ser mono- o polifuncional, pero preferiblemente, el aceptor de Michael es al menos difuncional.

10 Algunos ejemplos de aceptores de Michael se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	MI-01
--	-------

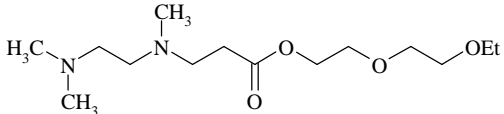
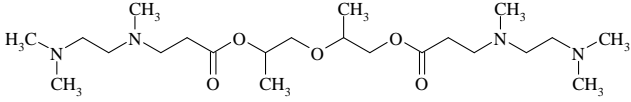
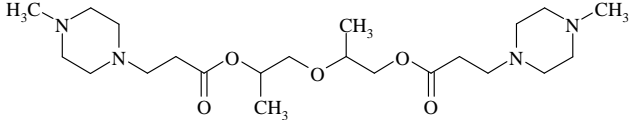
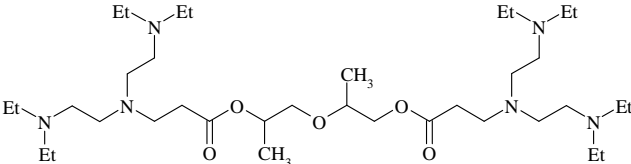
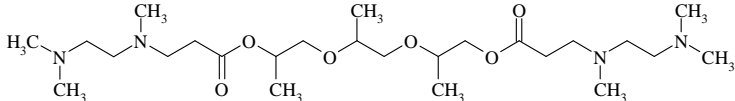
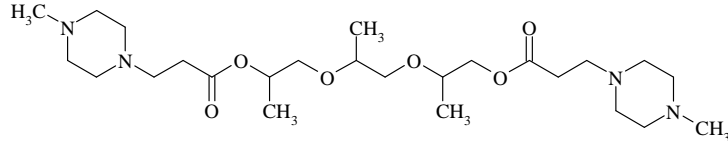
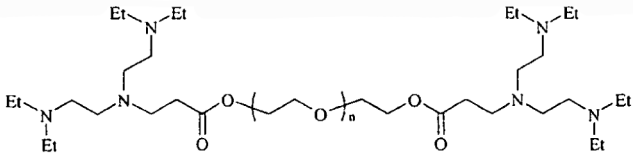
	MI-02
	MI-03
	MI-04
 <p>n = 4 en promedio</p>	MI-05
	MI-06
	MI-07
	MI-08
	MI-09
	MI-10
	MI-11
	MI-12
	MI-13

	<p>MI-14</p>
	<p>MI-15</p>
	<p>MI-16</p>

La Tabla 3 incluye algunos ejemplos específicos de coinizadores según una realización de la presente invención, en la que los coinizadores no contienen grupos polimerizables.

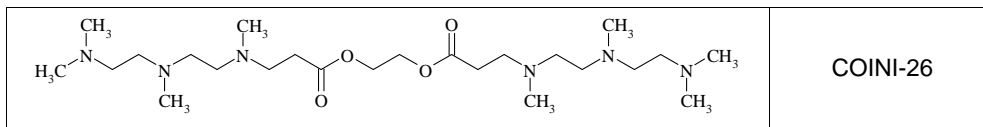
5

Tabla 3

	<p>COINI-01</p>
	<p>COINI-02</p>
	<p>COINI-03</p>
	<p>COINI-04</p>
	<p>COINI-05</p>
	<p>COINI-06</p>
 <p>n = 4 en promedio</p>	<p>COINI-07</p>

<p>n = 4 en promedio</p>	COINI-08
<p>n = 4 en promedio</p>	COINI-09
<p>n = 4 en promedio</p>	COINI-10
<p>n = 4 en promedio</p>	COINI-11
<p>n = 4 en promedio</p>	COINI-12
<p>n = 4 en promedio</p>	COINI-13
<p>n = 4 en promedio</p>	COINI-14
<p>n = 4 en promedio</p>	COINI-15
<p>n = 4 en promedio</p>	COINI-16
<p>n = 4 en promedio</p>	COINI-17

	<p>COINI-18</p>
	<p>COINI-19</p>
	<p>COINI-20</p>
	<p>COINI-21</p>
	<p>COINI-22</p>
	<p>COINI-23</p>
	<p>COINI-24</p>
	<p>COINI-25</p>



La Tabla 4 incluye algunos ejemplos específicos de iniciadores según otra realización de la presente invención, en la que los iniciadores contienen grupos polimerizables.

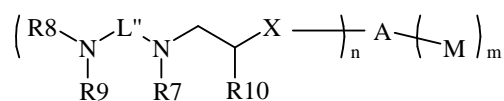
5

Tabla 4

	COINI-27
	COINI-28
	COINI-29
	COINI-30
	COINI-31
	COINI-32

	<p>COINI-33</p>
	<p>COINI-34</p>
	<p>COINI-35</p>
	<p>COINI-36</p>

Otros iniciadores preferidos son los iniciadores correspondientes a la Fórmula III,



5

Fórmula III

en la que

10 R7, R8 y R9 representan independientemente un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alquenilo opcionalmente sustituido, un grupo alquinilo opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)alcarilo opcionalmente sustituido,

R10 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

X representa $-\text{SO}_2-$ o $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$,

L'' representa un grupo de enlace divalente alifático que comprende 2 a 6 átomos de carbono,

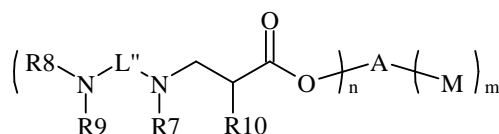
15 A representa un grupo de enlace di- o multifuncional con una funcionalidad máxima de 6,

M se selecciona de entre el grupo consistente en un grupo hidroxilo o un grupo (met)acrilato,

n es un número entero del 2 al 6,

m es un número entero del 0 al 4, con la condición de que $n + m$ no sea superior a 6.

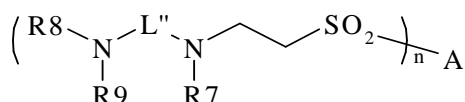
20 Otros iniciadores preferidos tienen una estructura que corresponde a la Fórmula IV,



Fórmula IV

5 en la que R7, R8, R9, R10, L'', A, M, n y m tienen el mismo significado que en la Fórmula III.

Otros co iniciadores preferidos tienen una estructura que se corresponde con la Fórmula V,



Fórmula V

10 en la que R7, R8, R9, L'', A y n tienen el mismo significado que en la Fórmula III.

15 La composición curable por radiación puede comprender dos o más co iniciadores distintos descritos en la presente invención, o puede comprender uno o más co iniciadores descritos en la presente invención combinados con uno o más co iniciadores distintos conocidos en la técnica. Algunos ejemplos de uno o más co iniciadores distintos son (1) aminas alifáticas terciarias, como metil dietanolamina, dimetil etanolamina, trietanolamina, trietilamina y N-metil morfolina; (2) aminas aromáticas como amil paradimetil aminobenzoato, 2-n-butoxietyl-4-(dimetilamino)-benzoato, 2-(dimetilamino)-etilbenzoato, etil-4-(dimetilamino)benzoato, y 2-etilhexil-4-(dimetilamino)-benzoato, (3) aminas (met)acriladas como dialquilamino alquil(met)acrilatos (p. ej., dietilaminoetilacrilato) o N-morfolino alquil(met)acrilatos (p. ej., N-morfolino etil-acrilato); y (4) amidas o ureas. Es preferible una combinación de los co iniciadores descritos en la presente invención y un co iniciador de tipo aminobenzoato, p. ej., etil-4-dimetilaminobenzoato. Es especialmente preferida una combinación del co iniciador descrito en la presente invención y Genocure EPD y Genopol AB-1, ambos disponibles a través de Rahn AG. Asimismo, es particularmente preferida una combinación del co iniciador descrito en la presente invención y los co iniciadores descritos en los documentos sin publicar EP-A 06 124 637 y EP-A 06 124 635 (ambos presentados el 23-11-2006) y el documento EP-A 06 126 800 (presentado el 21-12-2006).

25 Preferiblemente, la cantidad total del co iniciador en la composición curable por radiación se encuentra entre el 0,01% en peso y el 20% en peso, más preferiblemente entre el 0,05% en peso y el 15% en peso, lo más preferiblemente entre el 0,1% en peso y el 10% en peso con respecto al peso total de la composición curable.

Fotoiniciadores

35 La composición curable por radiación de la presente invención contiene uno o más fotoiniciadores. El fotoiniciador normalmente inicia la polimerización tras la exposición de dicha composición. Después de la absorción de la radiación, el fotoiniciador produce radicales libres, induciendo así la polimerización de los compuestos curables [monómeros, oligómeros o (pre)polímeros] de dicha composición. Cuando hay presentes monómeros u oligómeros polifuncionales como compuestos curables, los radicales libres pueden también iniciar la reticulación.

El fotoiniciador puede ser un fotoiniciador Norrish del Tipo I, un fotoiniciador Norrish del Tipo II o una combinación de los mismos.

45 Se selecciona un iniciador Norrish de tipo I preferido de entre el grupo consistente en éteres de benzoina, bencil cetales, α,α -dialcoxiacetofenonas, α -hidroxialquilfenonas, α -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina, α -halocetonas, α -halosulfonas y α -halofenilgioxalatos. Se prefieren particularmente los óxidos de acilfosfina o bisacilfosfina.

50 Se selecciona un iniciador Norrish de tipo II preferido de entre el grupo consistente en benzofenonas, tioxantonas, 1,2-dicetonas y antraquinonas.

En la publicación "Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation 2nd edition", *Volume III of the Wiley/SITA Series In Surface Coatings Technology*, editada por G. Bradley y publicada en 1998 por John Wiley and Sons Ltd London, págs. 276-294, J.V. Crivello et al. describen fotoiniciadores adecuados del tipo I y del tipo II.

55 Entre los ejemplos específicos de fotoiniciadores pueden incluirse, sin limitación, los siguientes compuestos o combinaciones de los mismos: benzofenona y benzofenonas sustituidas, 1-hidroxiclohexil fenil cetona, tioxantonas

tales como isopropiltioxantona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-(4-morfolinofenil)butan-1-ona, bencil dimetilcetal, bis (2,6-dimetilbenzoi)-2,4, óxido de 4-trimetilpentilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, 2-metil-1-[4-(metiltio)-fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona o 5,7-diyodo-3-butoxi-6-fluorona.

5 Entre los fotoiniciadores adecuados disponibles en el mercado se incluyen Irgacure 184, Irgacure 500, Irgacure 907, Irgacure 369, Irgacure 379, Irgacure 127, Irgacure 1700, Irgacure 651, Irgacure 819, Irgacure 1000, Irgacure 1300, Irgacure 1870, Darocur 1173, Darocur 2959, Darocur 4265 y Darocur ITX disponibles a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS, Lucerin TPO disponible a través de BASF AG, Esacure KT046, Esacure KIP150, Esacure KT37 y Esacure EDB, disponibles a través de LAMBERTI, H-Nu 470 y H-Nu 470X, disponibles a través de SPECTRA GROUP Ltd. y Genopol TX-1, disponible a través de Rahn AG.

15 Puesto que el fotoiniciador genera radicales tras absorber la radiación, el fotoiniciador suele seleccionarse en función del tipo de radiación utilizada para curar la composición curable. Si se utilizan dos o más tipos de radiación para curar la composición curable por radiación, es posible contar con dos o más tipos de fotoiniciadores.

20 Una cantidad preferida de iniciador es de entre el 0,3 y el 50% en peso con respecto al peso total de la composición curable por radiación, más preferiblemente de entre el 1 y el 25% en peso con respecto al peso total de la composición curable por radiación y lo más preferiblemente de entre el 2 y el 15% en peso con respecto al peso total de la composición curable por radiación.

25 La composición curable por radiación puede contener uno o más sensibilizadores. Durante la exposición, los sensibilizadores pueden transferir energía al (a los) fotoiniciador(es), lo que da lugar a la formación de radicales libres. Los sensibilizadores adecuados incluyen xanteno fotorreducible, fluoreno, benzoxanteno, benzotioxanteno, tiazina, oxazina, coumarina, pironina, porfirina, acridina, azo, diazo, cianina, merocianina, diarilmetilo, triarilmetilo, antraquinona, fenilendiamina, bencimidazol, fluorocromo, quinolina, tetrazol, naftol, bencidina, rodamina, índigo y/o tintes de indantreno.

30 La cantidad del sensibilizador es preferiblemente de entre el 0,01 y el 15% en peso, más preferiblemente de entre el 0,05 y el 2% en peso con respecto al peso total de la composición curable por radiación.

Composiciones curables por radiación

35 El coiniador de la presente invención puede utilizarse en cualquier composición curable por radiación tal como una composición de recubrimiento, una composición pulverizable, una tinta de impresión, un barniz, una laca, una composición adhesiva, un líquido funcional tal como un líquido conductor.

40 En una realización preferida, la composición curable es una composición de recubrimiento. La composición de recubrimiento puede utilizarse para aplicar capas que tienen diferentes tipos de funcionalidades, tales como una capa registradora de imagen (por ejemplo para recubrirse con un imagen impreso por impresión por inyección de tinta), una imprimación, un barniz y una laca.

45 En otra realización, la composición curable es una tinta de impresión o un líquido de impresión. La tinta de impresión contiene al menos un colorante, mientras que el líquido de impresión es sustancialmente incoloro.

La tinta o el líquido de impresión pueden ser de cualquier tipo conocido en la técnica, como una tinta flexográfica, una tinta serigráfica o una tinta de transferencia, aunque preferiblemente es una tinta o líquido de inyección de tinta, más preferiblemente una tinta o líquido curable por UV.

50 La tinta o el líquido de inyección de tinta pueden utilizarse en una aplicación de impresión a color o como líquidos funcionales utilizados para eyectar capas conductoras, pantallas, líquidos biológicos y médicos, líquidos ópticos, etc.

55 En las aplicaciones de impresión a color, el coiniador de la presente invención puede añadirse a una o más composiciones curables por radiación, dependiendo del método de impresión por inyección de tinta.

El método de impresión por inyección de tinta comprende al menos una fase de eyección, aunque también puede comprender una o más fases de eyección, así como una o más fases adicionales, como una fase de recubrimiento o una fase de laminación.

60 El coiniador de la presente invención puede, por ejemplo, añadirse a la composición utilizada como imprimación, como una o más tintas de color o como un barniz o laca.

65 El coiniador de la presente invención puede añadirse a al menos una tinta de color para garantizar que se limita la cantidad de extraíbles. Por tanto, el coiniador de la presente invención se añade preferiblemente a todas las tintas del conjunto de tintas de impresión por inyección de tinta.

El coiniador de la presente invención tiene la ventaja de aportar una capa de tinta curada a partir de la cual solo es posible extraer una cantidad muy pequeña de extraíbles. Por tanto, el uso del coiniador de la presente invención en una imprimación puede ser útil para eyectar sobre un sustrato permeable, con el objetivo de formar una capa de barrera sobre el sustrato de un compuesto que podría migrar desde una composición situada sobre la imprimación.

5 El coiniador puede además utilizarse en un líquido eyectable para formar un recubrimiento curado que evite la migración de un compuesto de las composiciones curadas subyacentes hasta la superficie del material.

Además de los fotoiniciadores y coiniadores descritos anteriormente, la tinta de inyección curable por radiación comprende además un compuesto curable por radiación y preferiblemente al menos un colorante, es decir, un pigmento o un tinte. Un líquido de inyección de tinta no comprende un colorante. La tinta de inyección curable por radiación puede comprender además uno o más dispersante(s), sinergista(s) de la dispersión, inhibidor(es) y tensoactivo(s).

10

La viscosidad de la tinta de impresión curable es preferiblemente inferior a 35 mPa.s, más preferiblemente inferior a 15 mPa.s y, lo más preferiblemente, se encuentra entre 2 y 10 mPa.s, a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹ y a una temperatura de proyección entre 25 y 70 °C.

15

La tinta de impresión por inyección de tinta pigmentada curable no contiene, preferiblemente, un componente evaporable, aunque en ocasiones puede resultar ventajoso incorporar una cantidad pequeña de un disolvente orgánico en estas tintas para mejorar la adhesión a la superficie de la capa receptora de tinta tras el curado por UV. En este caso, la cantidad de disolvente añadida puede encontrarse en cualquier rango que no ocasione problemas de resistencia al disolvente y a compuestos orgánicos volátiles (COV), y es, preferiblemente, de entre el 0,1 y el 10,0% en peso, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 5,0% en peso, con respecto al peso total de la tinta de impresión por inyección de tinta pigmentada curable.

20

25 Compuestos curables

Los compuestos curables son típicamente monómeros, oligómeros o prepolímeros o una combinación de los mismos.

30

Los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros comprenden uno, dos, tres o más grupos polimerizables. Puede utilizarse una mezcla de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros que contiene diferentes cantidades de grupos polimerizables.

35 La viscosidad de la composición curable puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y los oligómeros.

Puede usarse cualquier compuesto polimerizable comúnmente conocido en la técnica. Los particularmente preferidos para su uso como un compuesto curable por radiación en la tinta de inyección curable por radiación son monómeros de acrilato monofuncionales y/o plurifuncionales, oligómeros o prepolímeros, tales como acrilato de isoamilo, 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-hidroxi-butilo, ácido 2-acriloiloxietilhexahidroftálico, acrilato de butoxietilo, acrilato de etoxidietilenglicol, acrilato de metoxidietilenglicol, acrilato de metoxipolietilenglicol, acrilato de metoxipropilenglicol, acrilato de fenoxietilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de isobornilo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, acrilato de éter vinílico, ácido 2-acriloiloxietilsuccínico, ácido 2-acriloxi-etil-ftálico, ácido 2-acriloxi-etil-2-hidroxi-etil-ftálico, acrilato flexible modificado con lactona y acrilato de *t*-butilciclohexilo, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripopilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de dimetiloltriclodecano, diacrilato de aducto de bisfenol A OE (óxido de etileno), diacrilato de aducto de bisfenol A OP (óxido de propileno), diacrilato de hidroxipivalato neopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, diacrilato de dimetiloltriclodecano alcoxilado y diacrilato de politetrametilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano modificado con OE, triacrilato de tri(propilenglicol), triacrilato de trimetilolpropano modificado con caprolactona, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritoletoxi, hexaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, tetraacrilato de glicerolpropoxi y hexaacrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactama o una *N*-vinilamida tal como, *N*-vinilcaprolactama o *N*-vinilformamida; o acrilamida o una acrilamida sustituida, tal como acrilolmorfolina

40

45

50

55

Otros acrilatos monofuncionales adecuados incluyen acrilato de caprolactona, acrilato formal de trimetilolpropano cíclico, acrilato de nonil fenol etoxilado, acrilato de isodecilo, acrilato de isoocilo, acrilato de octildecilo, acrilato de fenol alcoxilado, acrilato de tridecilo y acrilato de ciclohexanona dimetanol alcoxilado.

60

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

65

Otros acrilatos trifuncionales adecuados incluyen triacrilato de glicerina propoxilado y triacrilato de trimetilolpropano propoxilado.

5 Otros acrilatos funcionales superiores incluyen tetraacrilato de di-trimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, acrilatos de glicol metoxilados y ésteres de acrilato.

Además, los metacrilatos que corresponden con los acrilatos mencionados anteriormente pueden usarse con estos acrilatos. De los metacrilatos, se prefieren metacrilato de metoxipoli(etilenglicol), metacrilato de metoxitri(etilenglicol), metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de ciclohexilo, dimetacrilato de tetra(etilenglicol) y dimetacrilato de poli(etilenglicol) debido a su sensibilidad relativamente alta y adhesión mayor a una superficie receptora de tinta.

10

Además, las tintas de impresión por inyección de tinta pueden contener también oligómeros polimerizables. Ejemplos de estos oligómeros polimerizables incluyen acrilatos epoxi, acrilatos de uretano alifáticos, acrilatos de uterano aromáticos, acrilatos de poliéster y oligómeros acrílicos de cadena lineal.

15

Ejemplos adecuados de compuestos de estireno son estireno, *p*-metilestireno, *p*-metoxiestireno, β -metilestireno, *p*-metil- β -metilestireno, α -metilestireno y *p*-metoxi- β -metilestireno.

20 Ejemplos adecuados de compuestos de vinilnaftaleno son 1-vinilnaftaleno, α -metil-1-vinilnaftaleno, β -metil-1-vinilnaftaleno, 4-metil-1-vinilnaftaleno y 4 metoxi-1-vinilnaftaleno.

Ejemplos adecuados de compuestos de *N*-vinilo son *N*-vinilcarbazol, *N*-vinilpirrolidona, *N*-vinilindol, *N*-vinilpirrol, *N*-vinilfenotiacina, *N*-vinilacetoanilida, *N*-viniletilacetoamida, *N*-vinilsuccinimida, *N*-vinilftalimida, *N*-vinilcaprolactama y *N*-vinilimidazol.

25

Ejemplos de éteres vinílicos que tienen al menos un grupo de éter vinílico incluyen etil vinil éter, *n*-butil vinil éter, isobutil vinil éter, octadecil vinil éter, ciclohexil vinil éter, butanodiol divinil éter, hidroxil butil vinil éter, ciclohexano dimetanol monovinil éter, fenil vinil éter, *p*-metilfenil vinil éter, *p*-metoxifenil vinil éter, α -metilfenil vinil éter, β -metilisobutil vinil éter y β -cloroisobutil vinil éter, dietilenglicol divinil éter, trietilenglicol divinil éter, *n*-propil vinil éter, isopropil vinil éter, dodecil vinil éter, dietilenglicol monovinil éter, ciclohexanodimetanol divinil éter, 4-(viniloxi)butil benzoato, bis[4-(vinil oxo)butil]adipato, bis[4-(vinil oxo)butil]succinato, 4-(viniloxi metil)ciclohexilmetil benzoato, bis[4-(viniloxi)butil]isofalato, bis[4-(viniloximetil) ciclohexil]metil]glutarato, tris[4-(viniloxi)butil]trimelitato, 4-(viniloxi)butilstearato, bis[4-(viniloxi)butil]hexanodiol-biscarbamato, bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metil]tereftalato, bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metil]isofalato, bis[4-(viniloxi)butil](4-metil-1,3-fenileno)-biscarbamato, bis[4-(viniloxi)butil](metilendi-4,1-fenileno)biscarbamato y 3-amino-1-propanol vinil éter.

30

35

Una clase preferida de monómeros y oligómeros que pueden usarse en las composiciones curables son acrilatos de éter vinílico tales como aquellos descritos en el documento US 6 310 115. Los compuestos particularmente preferidos son acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo y acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo.

40

Colorantes

La tinta de inyección curable por radiación contiene preferiblemente al menos un colorante. Los colorantes pueden ser tintes, pero son preferiblemente pigmentos o una combinación de los mismos. El pigmento también puede ser un tinte precipitado que comprende al menos un grupo ácido carboxílico o un sal del mismo.

45

El pigmento puede ser de color negro, blanco, cian, magenta, amarillo, rojo, naranja, violeta, azul, verde, marrón, mezclas de los mismos y similares.

50

El pigmento puede escogerse entre aquellos descritos por HERBST, Willy, *et al.*, Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications, 3^a edición, Wiley - VCH, 2004 (ISBN 3527305769).

Los pigmentos particularmente preferidos son C.I. Pigment Yellow 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.

55

Los pigmentos particularmente preferidos son C.I. Pigment Red 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, 264 y 282.

60

Los pigmentos particularmente preferidos son C.I. Pigment Violet 1, 2, 19, 23, 32, 37 y 39.

Los pigmentos particularmente preferidos son C.I. Pigment Blue 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 16, 56, 61 y pigmentos de ftalocianina de aluminio (puenteado).

65

Los pigmentos particularmente preferidos son C.I. Pigment Orange 5, 13, 16, 34, 40, 43, 59, 66, 67, 69, 71 y 73.

Los pigmentos particularmente preferidos son C.I. Pigment Green 7 y 36.

5 Los pigmentos particularmente preferidos son C.I. Pigment Brown 6 y 7.

Los pigmentos adecuados también incluyen cristales mixtos de los pigmentos particularmente preferidos mencionados anteriormente. En cristales mixtos, que se denominan también soluciones sólidas, las moléculas de los componentes entran normalmente, aunque no siempre, en la misma red cristalina que uno de los componentes. El patrón de difracción por rayos x del sólido cristalino resultante es característico de ese sólido y puede diferenciarse claramente del patrón de una mezcla física de los mismos componentes en la misma proporción. En dichas mezclas físicas, es posible distinguir el patrón de rayos x de cada uno de los componentes, y la desaparición de muchas de sus líneas es uno de los criterios de la formación de soluciones sólidas. Un ejemplo disponible en el mercado es Cinquasia Magenta RT-355-D, de Ciba Specialty Chemicals, que es un cristal mixto de C.I. Pigment Violet 19 y C.I. Pigment Red 202. En ciertas condiciones, diferentes quinacridonas se mezclan entre sí para formar soluciones sólidas.

Los materiales de pigmento adecuados para la tinta negra incluyen los negros de humo, tales como Regal 400R, Mogul L, Elftex 320 de Cabot Co., o Carbon Black FW18, Special Black 250, Special Black 350, Special Black 550, Printex 25, Printex 35, Printex 55, Printex 150T de DEGUSSA Co., y C.I. Pigment Black 7 y C.I. Pigment Black 11.

Una tinta de inyección negra neutra puede obtenerse, por ejemplo, mezclando negro de humo y un pigmento cian, un pigmento magenta o un pigmento cian y magenta en la tinta, tal y como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente europea pendiente EP-A 1 593 718.

La aplicación de tinta de inyección también puede requerir uno o varios colores suplementarios, por ejemplo para impresión por inyección de tinta de envases o la impresión por inyección de tinta de textiles. Los colores plateados y dorados suelen ser deseables para la impresión por inyección de tinta de cartelería o mostradores de tiendas. Los pigmentos particularmente preferidos son C.I. Pigment Metal 1, 2 y 3. Ejemplos ilustrativos de los pigmentos inorgánicos son óxido de titanio, sulfato de bario, carbonato de calcio, óxido de cinc, 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 negro de hierro sintético. En caso de una tinta blanca, se prefiere el dióxido de titanio.

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

El tamaño medio de partícula de pigmento en una tinta de inyección pigmentada debe ser de entre 0,005 y 15 μm . El tamaño medio de partícula de pigmento es, preferiblemente, de entre 0,005 y 5 μm , más preferiblemente de entre 0,005 y 1 μm , particularmente preferiblemente de entre 0,005 y 0,3 μm , y lo preferiblemente de entre 0,040 y 0,150 μm . Pueden utilizarse tamaños mayores de partícula de pigmento siempre y cuando alcancen los objetivos de la presente invención.

Sin embargo, el tamaño medio de partícula de pigmento para tintas de inyección blancas que contienen, por ejemplo, un pigmento TiO_2 , es preferiblemente de entre 0,100 y 0,300 μm .

Dispersantes

50 La tinta de inyección curable por radiación puede contener además un dispersante con el fin de obtener una dispersión estable del (de los) pigmento(s) en la tinta de inyección.

Los dispersantes preferidos se describen en la solicitud de patente no publicada EP-A 06 122 098 (presentada el 11/10/2006), párrafo [51] a [87].

Sinergistas de dispersión

La tinta de inyección curable por radiación puede contener además un sinergista de dispersión. Un sinergista de dispersión se utiliza para mejorar la calidad y estabilidad de dispersión de dispersiones de pigmento en la tinta de inyección. Una mezcla de sinergistas de dispersión se utiliza para mejorar aún más la estabilidad de dispersión.

Un sinergista de dispersión suele componerse de una parte aniónica y una parte catiónica. La parte aniónica del sinergista de dispersión muestra a menudo una cierta similitud molecular con el pigmento de color y la parte catiónica del sinergista de dispersión se compone de uno o más protones y/o cationes que compensan la carga de la

parte aniónica del sinergista de dispersión.

Preferiblemente, la tinta de inyección magenta curable de la presente invención contiene un sinergista de dispersión.

- 5 Los sinergistas de dispersión preferidos se describen en las solicitudes de patente no publicadas EP-A 05 111 356, EP-A 05 111 357, EP-A 05 111 358 y EP-A 05 111 360 (todas presentadas el 28/11/2005).

Inhibidores

- 10 La composición curable por radiación también puede contener un inhibidor de polimerización, también denominado estabilizador. Los inhibidores de polimerización adecuados incluyen antioxidantes de tipo fenol, fotoestabilizadores de amina con impedimentos estéricos, antioxidantes de tipo fósforo, monometil éter de hidroquinona, hidroquinona, t-butilcatecol o pirogalol.

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

- 20 Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización reducirá la sensibilidad al curado de la tinta, es preferible que se determine la cantidad capaz de evitar la polimerización antes del mezclado. La cantidad de un inhibidor de polimerización es, preferiblemente, inferior al 5% en peso, más preferiblemente al 2,5% en peso con respecto al peso total de la composición de la tinta de inyección.

25 Tensioactivos

- La tinta de inyección puede contener al menos un tensioactivo. El/los tensioactivo(s) puede(n) ser aniónico(s), catiónico(s), no iónico(s) o zwitteriónico(s) y suele(n) añadirse en una cantidad total inferior al 20% en peso en relación con el peso total de la tinta de inyección y, particularmente, en una cantidad total inferior al 10% en peso en relación con el peso total de la tinta de inyección.

- Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos fluorados, sales de ácidos grasos, sales de éster de un alcohol superior, sales de sulfonato de alquilbenceno, sales de éster de sulfosuccinato y sales de éster de fosfato de un alcohol superior (por ejemplo, dodecilbencenosulfonato sódico y dioctilsulfosuccinato sódico), 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 ácido graso de alcohol polihídrico y acetilenglicol y aductos de óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, polioxietileno nonilfenil éter y SURFYNOL 104, 104H, 440, 465 y TG disponibles a través de AIR PRODUCTS CHEMICALS INC.).

- 40 Para tintas de inyección no acuosas se seleccionan los tensioactivos preferidos entre tensioactivos de flúor (tales como hidrocarburos fluorados) y tensioactivos de silicona. Las siliconas son típicamente siloxanos y pueden ser alcoxilados, modificados con poliéter, hidroxil funcionales modificados con poliéter, modificados con amina, modificados con epoxi y otras modificaciones o combinaciones de los mismos. Los siloxanos preferidos son poliméricos, por ejemplo polidimetilsiloxanos.

- 45 En una tinta de inyección curable, puede utilizarse un compuesto fluorado o un compuesto de silicona como tensioactivo, preferiblemente un tensioactivo reticulable. Los monómeros polimerizables que tenga efectos tensioactivos incluyen acrilatos modificados con silicona, metacrilatos modificados con silicona, siloxanos acrilados, siloxanos modificados con acrílico modificado con poliéter, acrilatos fluorados y metacrilatos fluorados. Los monómeros polimerizables que tenga efectos tensioactivos pueden ser (met)acrilatos monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y de una funcionalidad aún superior o mezclas de los mismos.

Preparación de una tinta de inyección

- 55 Las tintas de inyección curables pueden prepararse mezclando el pigmento en el medio de dispersión, preferiblemente en presencia de un dispersante polimérico.

- Los aparatos de mezcla pueden incluir un amasador de presión, un amasador abierto, una mezcladora planetaria, un disolutor y una mezcladora universal Dalton. Son aparatos de molienda y dispersión adecuados un molino de bolas, un molino de perlas, un molino coloidal, un dispersador de alta velocidad, dobles rodillos, un molino de bolas pequeñas, un acondicionador de pintura y rodillos triples. Las dispersiones también pueden prepararse utilizando energía ultrasónica.

- 65 Pueden emplearse muchos tipos de materiales diferentes como medio de molienda, como por ejemplo vidrios, cerámicas, metales y plásticos. En una realización preferida, el medio de molienda puede contener partículas, preferiblemente con forma sustancialmente esférica, como por ejemplo bolas pequeñas consistentes esencialmente

en una resina polimérica o perlas de zirconio estabilizado con itrio.

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

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

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

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

El tiempo de molienda puede variar en gran medida y depende del pigmento, los medios mecánicos y las condiciones de residencia seleccionadas, el tamaño de partícula inicial y final deseado, etc. En la presente invención, pueden prepararse dispersiones de pigmento con un tamaño de partícula medio inferior a 150 nm.

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

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

En la preparación de la tinta de inyección, se prefiere 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.

Medios de impresión

La tinta de inyección curable puede eyectarse a través de uno o más cabezales de impresión que proyectan pequeñas gotas de tinta de manera controlada a través de boquillas sobre la superficie receptora, que se mueve con respecto al/los cabezal(es) de impresión.

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

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

El cabezal de impresión por inyección de tinta suele escanear bidireccionalmente en sentido transversal toda la superficie móvil receptora de tinta. A menudo, el cabezal de impresión por inyección de tinta no imprime en el recorrido de retorno. Sin embargo, es preferible optar por una impresión bidireccional para obtener un buen rendimiento de área. Otro método de impresión preferido es un "proceso de impresión de paso único", que puede realizarse utilizando cabezales de impresión por inyección de tinta que cubren todo el ancho de la página o

cabezales de impresión por inyección de tinta escalonados múltiples, que cubren la anchura total de la superficie receptora de tinta. En el proceso de impresión de paso único, los cabezales de impresión por inyección de tinta suelen permanecer estáticos y la superficie receptora de tinta se mueve bajo los cabezales de impresión.

5 Medios de curado

La composición curable por radiación, preferiblemente la tinta de inyección curable por radiación, puede curarse mediante exposición a radiación actínica y/o mediante curado por haz de electrones. El curado se realiza, preferiblemente, a través de una exposición general a radiación actínica o un curado general por haz de electrones.

10 El medio de curado puede situarse junto al cabezal de impresión de la impresora de inyección de tinta de forma que se desplace con él y el líquido curable se exponga a la radiación de curado justo después de haber sido eyectado por chorro.

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

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

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

30 La fuente de radiación es preferiblemente una fuente de radiación ultravioleta. La radiación o luz ultravioleta también se denomina radiación UV o luz UV. Siempre y cuando parte de la luz emitida pueda ser absorbida por el fotoiniciador o por el sistema fotoiniciador, puede utilizarse cualquier fuente de luz ultravioleta como fuente de radiación, como por ejemplo una lámpara de mercurio de alta o baja presión, un tubo de cátodo frío, una luz negra, un LED ultravioleta, un láser ultravioleta o un flash. De las anteriores, la fuente preferida es aquella que presenta una contribución UV con una longitud de onda relativamente larga y cuya longitud de onda dominante es de entre 300 y 35 400 nm. En particular, se prefiere una fuente de luz UV-A por su dispersión de luz reducida, la cual aumenta la eficiencia del curado interior.

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

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

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

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

55 EJEMPLOS

Materiales

60 Salvo que se especifique otra cosa, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes estándares tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica).

- DPGDA es un monómero de acrilato difuncional, disponible a través de CYTEC SURFACE SPECIALTIES.
- Craynor CN386 es un sinergista de acrilato modificado con amina, disponible a través de SARTOMER.
- Darocur TPO es un fotoiniciador del tipo I, disponible a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.
- Genocure ITX es un fotoiniciador del tipo II, disponible a través de RAHN AG.

- Genocure EPD es un sinergista de amina, disponible a través de RAHN AG.
- Genorad 16 es un estabilizador para composiciones curables por UV, disponible a través de RAHN AG.
- PBlue15:4 es el pigmento cian Hostaperm Blue P-BFS, disponible a través de CLARIANT.
- Solsperse 39000 es un hiperdispersante, disponible a través de NOVEON.
- 5 • Solsperse 5000 es un sinergista de dispersión, disponible a través de NOVEON.
- Solsperse 35000 es un hiperdispersante, disponible a través de NOVEON.
- Byk UV3510 es un tensioactivo, disponible a través de BYK CHEMIE GMBH.
- BYK333 es un tensioactivo, disponible a través de BYK CHEMIE GMBH.
- 10 • SR9003 es SARTOMER 9003, un diacrilato de neopentilglicol propoxilado, disponible a través de SARTOMER.
- SFBBlue15:3 es el pigmento Sunfast Blue 15:3, disponible a través de SUN CHEMICALS CORPORATION.
- BHT = 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, un inhibidor, disponible a través de Aldrich.

Métodos de medición

15 La velocidad de curado, la viscosidad, el fotoamarillamiento y la adhesión se utilizaron para evaluar las tintas de inyección curables por UV.

20 • velocidad de curado : el porcentaje de la potencia máxima de la lámpara se ha tomado como una medida de velocidad de curado. Cuanto menor sea el número, tanto mayor será la velocidad de curado. Una muestra fue considerada como totalmente curada cuando al rascarse con un Q-tip no se causó ningún daño visual.

• viscosidad : la viscosidad de las tintas inyección curables se midió utilizando un Brookfield DV-II+ a una temperatura de 25 °C y una velocidad de cizallamiento de 3 rpm.

25 • fotoamarillamiento : el efecto de fotoamarillamiento de una muestra se evaluó midiendo el valor b* de un recubrimiento de la composición. Las composiciones se aplicaron utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. Cada capa recubierta se curó utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D) que introdujo las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min. El recubrimiento se realizó sobre un papel PE blanco. El valor b* del método de indicación de diferencia de color especificado en la CIE (Commission International de l'Eclairage) se midió, 24 horas después del recubrimiento, mediante un espectrofotómetro (Gretag SPM50). En este caso, la medida se realizó en condiciones de la fuente de luz D50, sin suministro de filtro de fuente de luz, blanco absoluto como blanco de referencia y un ángulo de visibilidad de 2°. El efecto de fotoamarillamiento se estudió en una composición que comprende un pigmento cian. El valor b* del recubrimiento cian pigmentado se midió : cuanto menor sea el valor negativo de b*, más amarillo será el color resultante del recubrimiento por efecto del sistema fotoiniciador.

30 • Adhesión : La adhesión es evaluada por una prueba de corte cruzado de acuerdo con la norma internacional ISO2409: 1992 (E). Usando un Braive No. 1536 Cross Cut Tester 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. La evaluación se realizó de acuerdo con la clasificación descrita a continuación :

0 = los bordes de los cortes son completamente lisos; ninguno de los cuadrados del enrejado formado por los cortes se ha desconchado (= adhesión perfecta).

45 1 = pequeñas escamas de recubrimiento se han desconchado en las intersecciones de los cortes; un área de corte cruzado no superior al 5% está afectada.

2 = escamas de recubrimiento se han desconchado del revestimiento a lo largo de los bordes de los cortes y/o en las intersecciones de los cortes. Un área de corte cruzado superior al 5%, pero no significativamente mayor que el 15%, está afectada.

50 3 = escamas de recubrimiento se han desconchado del revestimiento a lo largo de los bordes de los cortes, en partes o totalmente, en cintas grandes, y/o se ha astillado (escamas), en partes o totalmente, en diferentes partes de los cuadrados. Un área de corte cruzado significativamente mayor que el 15%, pero no significativamente mayor que el 35%, está afectada.

55 4 = escamas de recubrimiento se han desconchado del revestimiento a lo largo de los bordes de los cortes en cintas grandes, y/o algunos de los cuadrados se han desprendido parcialmente o totalmente. Un área de corte cruzado significativamente mayor que el 35%, pero no significativamente mayor que el 65%, está afectada.

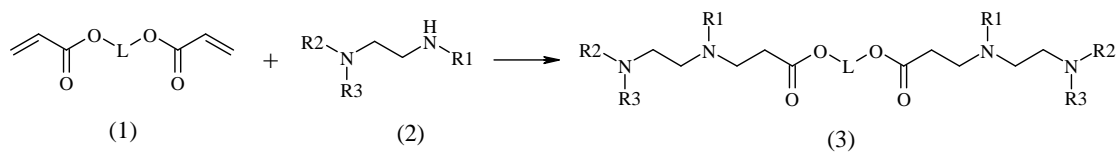
5 = cualquier grado de desconchado que no puede clasificarse según la clasificación 4.

EJEMPLO 1

60

Síntesis de los co iniciadores COINI-01 a COINI-10

Los co iniciadores COINI-01 to COINI-10 se prepararon de acuerdo con el siguiente esquema 1.



Esquema 1

5 En Esquema 1, los compuestos de acrilato (1) se utilizaron como aceptor de Michael. Los compuestos de acrilato (1), las aminas secundarias (2) y los coiniadores resultantes (3) utilizados conforme al Esquema 1 se enumeran en la Tabla 5.

10 En un reactor de 125 ml, se calentaron 0,15 moles del acrilato apropiado (1) a $80\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de 0,22 g de BHT como estabilizador. Se añadieron 0,30 moles de la amina (2) durante 1 hora, manteniendo la temperatura a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Se dejó continuar la reacción durante 5 horas a $80\text{ }^\circ\text{C}$, monitorizando la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. Una vez terminada la reacción, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. Los coiniadores (3) eran lo suficientemente puros como para poder ser utilizados sin necesidad de realizar una purificación adicional.

15

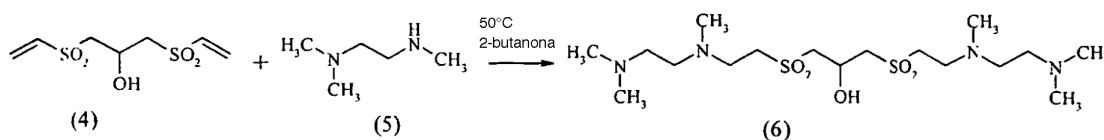
Tabla 5

Coiniador (3)	Derivado de acrilato (1)	Amina secundaria (2)
COINI-01	MI-01	AM-01
COINI-02	MI-02	AM-01
COINI-03	MI-02	AM-02
COINI-04	MI-02	AM-06
COINI-05	MI-04	AM-01
COINI-06	MI-04	AM-02
COINI-07	MI-05	AM-06
COINI-08	MI-05	AM-01
COINI-09	MI-05	AM-02
COINI-10	MI-05	AM-03
COINI-11	MI-05	AM-04

Síntesis de los coiniadores COINI-12

20

El coiniador COINI-12 se preparó de acuerdo con el siguiente esquema 2.



25

Esquema 2

30 Se disolvieron 10,1 g (0,042 moles) de 1,3-bis(vinilsulfonil)-2-hidroxiopropano (4) en 50 ml de 2-butanona a $50\text{ }^\circ\text{C}$. Se añadieron 8,6 g (0,084 moles) de N,N,N'-trimetiletildiamina (5) gota a gota, manteniendo la temperatura a $50\text{ }^\circ\text{C}$. Se dejó continuar la reacción durante 1 hora a $50\text{ }^\circ\text{C}$, monitorizando la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. Una vez terminada la reacción, el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo oleoso se secó a vacío. Se utilizó cromatografía de gases-espectrometría de masas para confirmar la estructura.

Síntesis de los coiniadores COINI-13 a COINI-15

35 Se prepararon los coiniadores COINI-13 a COINI-15 según el procedimiento descrito para el coiniador COINI-12, utilizando los compuestos de bisvinilsulfona y las aminas secundarias mencionadas en la Tabla 6, salvo que se utilizó acetona como disolvente en lugar de 2-butanona.

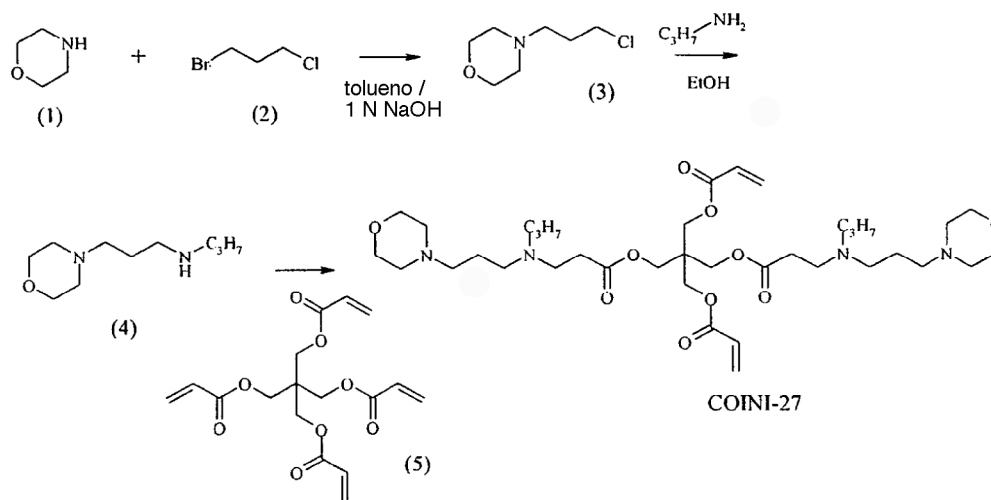
Tabla 6

Coiniciador	Derivado de divinilsulfona	Amina secundaria
COINI-13		
COINI-14		
COINI-15		

- 5 Los derivados de divinilsulfona están disponibles en el mercado o pueden prepararse de acuerdo con la metodología de síntesis conocida en la técnica.

Síntesis de los iniciadores COINI-27

- 10 El iniciador COINI-27 se preparó de acuerdo con el siguiente esquema 3.



Esquema 3

- 15 Se añadió una solución acuosa de hidróxido de sodio (1N) (1.035 ml) a una solución de morfolina (1) (200,4 g, 2,3 moles) y 1-bromo-3-cloropropano (2) (393,6 g, 2,5 moles) en tolueno (765 ml). Se calentó la mezcla (2 fases) a una temperatura de 60°C y se agitó durante aproximadamente 6 horas.
- 20 Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se separó la fase de tolueno y se secó sobre MgSO₄. Después de la evaporación del disolvente, el residuo se filtró para retirar el precipitado formado. La evaporación del filtrado produjo 332,6 g de 4-(3-cloropropil)morfolina (3) en forma de aceite incolora.
- 25 Se añadió propilamina (591,1 g, 10,0 moles) en porciones a una solución de 4-(3-cloropropil)-morfolina (3) (327,3 g, 2,0 moles) en etanol (1.000 ml), manteniendo la temperatura a 40°C. Entonces se enfrió la mezcla a temperatura ambiente antes de añadir yoduro de potasio (33,2 g, 0,2 moles). Posteriormente se calentó la mezcla de reacción a reflujo y se agitó durante 20 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró para retirar las sales formadas. Después de la evaporación del disolvente, el residuo se añadió a metil-terc-butiléter (1.500 ml) y se agitó durante 2 horas. El precipitado blanco se separó por filtración y se añadió a agua destilada (350 ml) y el pH se ajustó a 11,80 con una solución acuosa de hidróxido de sodio (5N). Esta solución se extrajo dos veces con metil-terc-butiléter (400 ml) y una vez con acetato de etilo (500 ml). Los extractos recogidos se secaron sobre MgSO₄, se
- 30

filtraron y se concentraron para dar 118,2 g (3-morfolina-4-il-propil)-propil-amina (4) en forma de aceite amarillo.

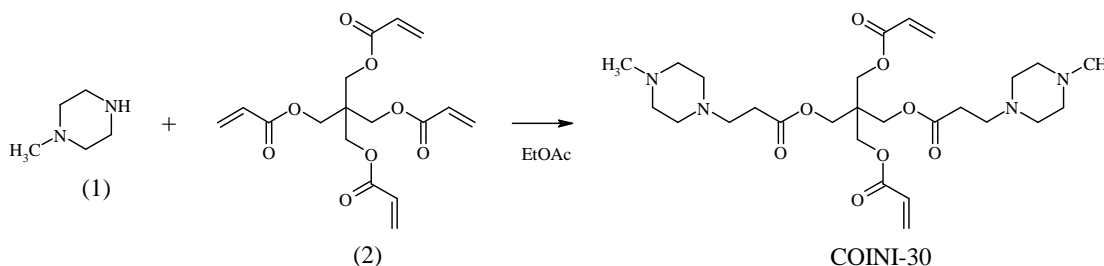
Se calentó una solución de tetraacrilato de pentaeritritol (5) (111,4 g, 0,3162 moles) y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (1,4 g, 0,006324 moles) en acetato de etilo (580 ml) a una temperatura de 80°C.

5 Se añadió (3-morfolina-4-il-propil)-propil-amina (4) (117,8 g, 0,6323 mol) a una temperatura de 80°C. La mezcla se agitó durante aproximadamente 18 horas.

10 El disolvente se retiró a presión reducida para obtener 221,5 g de COINI-27 en forma de aceite amarillo.

Síntesis de los iniciadores COINI-30

El iniciador COINI-30 se preparó de acuerdo con el siguiente esquema 4.



15 Esquema 4

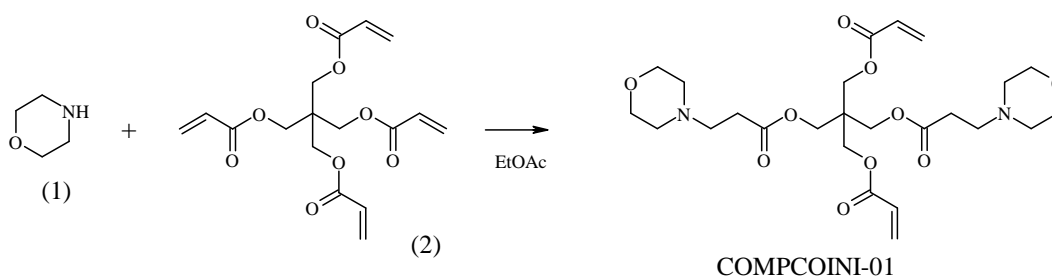
20 Se calentó una solución de tetraacrilato de pentaeritritol (2) (158,6 g, 0,45 moles) y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (9,9 g, 0,0045 moles) en acetato de etilo (750 ml) a una temperatura de 45°C.

Se añadió N-metilpiperazina (1) (90,1 g, 0,90 moles) gota a gota a la mezcla de reacción, sin calentar la mezcla. La mezcla se agitó durante aproximadamente 2 horas a 45°C y durante 15 horas a temperatura ambiente.

25 El disolvente se retiró a presión reducida para obtener 264,4 g de COINI-30 en forma de aceite amarillo.

Síntesis del iniciadore comparativo COMPCOINI-01

El iniciador comparativo COMPCOINI-01 se preparó de acuerdo con el siguiente esquema 5.



35 Esquema 5

35 Se calentó una solución de tetraacrilato de pentaeritritol (2) (14,1 g, 0,04 moles) y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,09 g, 0,0004 moles) en acetato de etilo (30 ml) a una temperatura de 80°C. Se añadió morfolina (1) (7,0 g, 0,08 moles) a una temperatura de 80°C. La mezcla se agitó durante aproximadamente 18 horas. El disolvente se retiró a presión reducida para obtener 21,4 g de COMPCOINI-01 en forma de aceite amarillo.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la alta velocidad de curado de las tintas de inyección de la presente invención que contienen un fotoiniciador del tipo I.

45 Preparación de la tintas de inyección INV-01 a INV-10 y COMP-01 a COMP-03

Preparación de la dispersión cian concentrada

En primer lugar, se preparó una dispersión de pigmento cian concentrada cuya composición se muestra en la Tabla 7, mezclando el pigmento, el dispersante, el sinergista de dispersante y opcionalmente el estabilizador mediante un dispersador de alta velocidad (“dissolver”) y tratando esta mezcla mediante un molino de perlas Eiger.

5

Tabla 7

Compuesto	Contenido (% en peso)
PBlue15:4	20,0
Solsperse 39000	20,0
Solsperse 5000	0,5
Genorad 16	1,0
DPGDA	58,5

Preparación de la tinta de inyección curable por UV

10

La composición de las tintas de inyección curables por UV INV-01 a INV-10 y COMP-01 a COMP-03 se muestra en la Tabla 8. Las tintas se prepararon añadiendo los componentes de tinta (Tabla 8) a la dispersión de pigmento cian concentrada con agitación a temperatura ambiente. El porcentaje en peso (% en peso) está basado en el peso total de la composición curable por radiación. Cada muestra contiene una cantidad equivalente (sobre una base molar de la funcionalidad amina) del coiniador (excepto COMP-01).

15

Tabla 8

% en peso :	COMP-01	COMP-02	COMP-03	INV-01	INV-02
Craynor CN386	x	10,00	x	X	X
Genocure EPD	x	X	5,60	X	X
COINI-01	x	x	x	13,50	X
COINI-02	x	x	x	X	11,60
Darocur TPO	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
PBlue15:4	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Solsperse 39000	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Solsperse 5000	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Genorad 16	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
DPGDA	82,92	72,92	77,32	69,42	71,32
	INV-03	INV-04	INV-05	INV-06	INV-07
COINI-03	11,30	x	x	X	X
COINI-04	x	10,50	x	X	X
COINI-05	x	x	8,50	X	X
COINI-06	x	x	x	7,20	X
COINI-07	x	x	x	X	7,20
Darocur TPO	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
PBlue15:4	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Solsperse 39000	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Solsperse 5000	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Genorad 16	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
DPGDA	71,62	72,42	74,42	75,72	75,72

	INV-08	INV-09	INV-10		
COINI-08	7,20	x	X		
COINI-09	x	6,70	X		
COINI-10	x	x	4,50		
Darocur TPO	10,00	10,00	10,00		
PBlue15:4	3,00	3,00	3,00		
Solsperse 39000	3,00	3,00	3,00		
Solsperse 5000	0,08	0,08	0,08		
Genorad 16	1,00	1,00	1,00		
DPGDA	75,72	76,22	78,42		

5 Las composiciones de tinta de inyección se aplicaron, utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm, sobre un sustrato PET de 100 µm sin capa adhesiva. Cada capa recubierta se curó utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D) que introdujo las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min. Se determinó la velocidad de curado.

La viscosidad y la velocidad de curado de las tintas de inyección se resumen en la Tabla 9.

Tabla 9

10

Muestra	Viscosidad a 25°C	Velocidad de curado
COMP-01	18,9	> 1.000
COMP-02	22,5	> 1.000
COMP-03	19,1	200
INV-01	34,8	65
INV-02	33,0	50
INV-03	38,4	50
INV-04	37,6	50
INV-05	51,3	35
INV-06	24,7	70
INV-07	24,4	70
INV-08	25,8	50
INV-09	24,4	85
INV-10	52,0	45

15 De la Tabla 9 se desprende claramente que las tintas comparativas que no contienen un coiniador (COMP-01) o que contienen coiniadores de amina comerciales típicas (COMP-02 y COMP-03) tienen una baja velocidad de curado, mientras que todas las tintas de la presente invención (INV-01 a INV-10) que comprenden los coiniadores de la presente invención (COINI-1 a COINI-10) presentan una alta velocidad de curado. Esto indica que los coiniadores COINI-01 a COINI-10 aumentan la velocidad de curado de una composición de tinta de inyección curable que comprende un fotoiniciador del tipo I, sin provocar un aumento indeseable de la viscosidad de las tintas de inyección.

20 EJEMPLO 3

El Ejemplo 3 ilustra el efecto de los coiniadores de la presente invención sobre la velocidad de curado de composiciones que contienen una combinación de un fotoiniciador del tipo I y de un fotoiniciador del tipo II.

25 La dispersión de pigmento cian concentrada tal como descrita anteriormente se diluyó con los otros ingredientes de la tinta de inyección para obtener las tintas de inyección finales cuya composición se muestra en la Tabla 10.

ES 2 385 616 T3

La cantidad del coiniador en todas las muestras de tinta es tal que la concentración molar del coiniador es constante (sobre una base molar de la funcionalidad amina).

Tabla 10

5

% en peso :	COMP-4	COMP-5	COMP-6	INV-11	INV-12
Craynor CN386	x	10,00	x	X	X
Genocure EPD	x	x	5,60	X	X
COINI-01	x	x	x	13,50	X
COINI-02	x	x	x	X	11,60
Darocur TPO	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Genocure ITX	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
PBlue15:4	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Solsperse 39000	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Solsperse 5000	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Genorad 16	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
DPGDA	82,92	72,92	77,32	69,42	71,32
	INV-13	INV-14	INV-15	INV-16	INV-17
COINI-03	11,30	x	x	X	X
COINI-04	x	10,50	x	X	X
COINI-05	x	x	8,50	X	X
COINI-06	x	x	x	7,20	X
COINI-07	x	x	x	X	7,20
Darocur TPO	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Genocure ITX	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
PBlue15:4	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Solsperse 39000	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Solsperse 5000	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Genorad 16	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
DPGDA	71,62	72,42	74,42	75,72	75,72
	INV-18	INV-19	INV-20		
COINI-08	7,20	x	x		
COINI-09	x	6,70	x		
COINI-10	x	x	4,50		
Darocur TPO	5,00	5,00	5,00		
Genocure ITX	5,00	5,00	5,00		
PBlue15:4	3,00	3,00	3,00		
Solsperse 39000	3,00	3,00	3,00		
Solsperse 5000	0,08	0,08	0,08		
Genorad 16	1,00	1,00	1,00		
DPGDA	75,72	76,22	78,42		

Las composiciones de tinta de inyección se aplicaron, utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm, sobre un sustrato PET de 100 µm sin capa adhesiva. Cada capa recubierta se curó utilizando un transportador

Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/l600 (bombilla D) que introdujo las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min. Se determinó la velocidad de curado.

La viscosidad y la velocidad de las tintas de inyección se muestran en la Tabla 11.

5

Tabla 11

Muestra	Viscosidad a 25°C	Velocidad de curado
COMP-04	17,5	400
COMP-05	19,4	40
COMP-06	16,8	45
INV-11	31,6	45
INV-12	28,8	35
INV-13	35,0	45
INV-14	35,4	35
INV-15	69,6	35
INV-16	49,7	35
INV-17	25,3	35
INV-18	24,0	35
INV-19	24,8	35
INV-20	70,0	35

10 Este ejemplo demuestra claramente que para las composiciones de tinta de inyección que comprenden una combinación de un fotoiniciador de Tipo I (Darocur TPO) y de Tipo II (Genocure ITX), los co iniciadores COINI-01 a COINI-10 resultan igualmente eficaces, e incluso algunos resultan algo más eficaces, que los conocidos sinergistas de amina Craynor CN386 y Genocure EPD, y además no aumentan la viscosidad de las tintas de inyección hasta niveles no deseados.

15 EJEMPLO 4

El Ejemplo 4 ilustra que las tintas de inyección de la presente invención se caracterizan por una baja cantidad de extraíbles después del curado.

20 Las composiciones de tinta de inyección de la Tabla 12 se aplicaron, utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm, sobre un sustrato PET de 100 µm sin capa adhesiva. Cada capa recubierta se curó utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/l600 (bombilla D) que introdujo las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min.

25

Tabla 12

% en peso :	INV-21	INV-22	INV-23	INV-24
SR9003	40,00	40,00	40,00	40,00
DPGDA	43,97	35,69	35,69	35,69
Genocure ITX	5,00	5,00	5,00	5,00
Darocure TPO	-	5,00	5,00	5,00
PBlue15:4	-	3,00	3,00	3,00
SFBlue15:3	2,00	-	-	-
Solsperse 39000	2,00	3,00	3,00	3,00
Solsperse 5000	0,50	0,08	0,08	0,08
BYK333	0,03	0,03	0,03	0,03

Genorad 16	1,00	1,0	1,0	1,0
COINI-05	5,5	-	-	-
COINI-08	-	7,2	-	-
COINI-10	-	-	7,2	-
COINI-11	-	-	-	7,2

Se exploraron varios métodos para determinar la cantidad de extraíbles. Con un método HPLC, por ejemplo, adecuado para determinar que Genocure EPD es extraíble, tal y como se describe en el documento sin publicar EP-A 06 124 637 (presentado el 23-11-2006), no fue posible determinar ningún extraíble. Los co iniciadores de la presente invención resultaron ser difíciles de cuantificar en determinadas concentraciones, lo que resulta predecible cuando permanecen en forma extraíble en el recubrimiento. La adsorción irreversible en concentraciones relativamente bajas de los compuestos de referencia en las columnas de distintas técnicas de cromatografía líquida (HPLC, cromatografía de permeación en gel por elución, exclusión por tamaño con columna OligoPore) dificultó en gran medida el análisis de los extraíbles, en comparación con un co iniciador comparativo, como Genocure EPD. El método basado en una cromatografía de gases resultó ser la única técnica que permitió cuantificar los extraíbles residuales de los co iniciadores de la presente invención con una sensibilidad suficiente como para demostrar la idoneidad de los co iniciadores de la presente invención para aplicaciones alimentarias. Asimismo, no fue posible determinar los extraíbles según el método que se describe a continuación.

Se obtuvo una muestra de 30 mm de diámetro de las muestras curadas y se extrajo con 2,0 ml de acetonitrilo. Se preparó una muestra de referencia disolviendo 20 mg del compuesto de referencia (el co iniciador) en 1,0 ml de acetonitrilo y posteriormente se disolvió cada muestra cien veces. Se inyectó 1 µl de ambas muestras de referencia y de los extractos en una cromatografía de gases (sistema HP6890 GC EPC), utilizando una columna BD1 [30 m x 25 mm df. 0,25 µm disponible a través de J&W (nº.122-1023)], aplicando una subida de temperatura de 100 °C a 325 °C a un ritmo de 15 °C/min. Por último se mantuvo la temperatura del horno a 325 °C durante 5 minutos. Se utilizó un inyector con/sin división con una proporción de división de 50/1 a 260 °C. Se utilizó asimismo un detector de tipo FID a 300 °C. Como gas portador se utilizó helio a una tasa de 2 ml/min. No fue posible detectar los co iniciadores por encima del límite de detección en ninguno de los extractos. Este hecho demuestra claramente que las composiciones curables de la presente invención son aptas para su utilización en fórmulas alimentarias.

EJEMPLO 5

El Ejemplo 5 ilustra el fotoamarillamiento mejorado y la adhesión mejorada de tintas de inyección de la presente invención.

Preparación de las tintas de inyección INV-25 a INV-27 y COMP-07

Preparación de una dispersión cian concentrada

En primer lugar, se preparó una dispersión de pigmento cian concentrada cuya composición se muestra en la Tabla 13, mezclando el pigmento, el dispersante y el estabilizador en DPGDA como medio de dispersión mediante un dispersador de alta velocidad ("dissolver") y tratando esta mezcla mediante un molino de perlas NETZCH LMZ10.

Tabla 13

Compuesto	Contenido (% en peso)
PBlue15:4	20,0
Solsperse 35000	20,0
Genorad 16	1,0
DPGDA	59,0

Preparación de la tinta de inyección curable por UV

La composición de las tintas de inyección curables por UV INV-25 a INV-26 y COMP-07 y COMP-08 se muestra en la Tabla 14. Las tintas se prepararon añadiendo los componentes de tinta (Tabla 14) a la dispersión de pigmento cian concentrada con agitación a temperatura ambiente. El porcentaje en peso (% en peso) está basado en el peso total de la composición curable por radiación. Cada muestra contiene una cantidad equivalente (sobre una base molar de la funcionalidad amina) del co iniciador.

Tabla 14

% en peso :	COMP-07	INV-25	INV-26	COMP-08
Genocure EPD	5,00	x	x	X
COINI-27	x	7,90	x	x
COINI-30	x	x	6,00	x
COMPCOINI-01	x	x	x	11,50
Darocur TPO	5,00	5,00	5,00	5,00
Genocure ITX	5,00	5,00	5,00	5,00
PBlue15:4	3,00	3,00	3,00	3,00
Solsperse 35000	3,00	3,00	3,00	3,00
Genorad 16	1,00	1,00	1,00	1,00
Byk UV3510	0,10	0,10	0,10	0,10
DPGDA	77,90	75,00	76,90	71,40

5 Las composiciones de tinta de inyección se aplicaron utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. Cada capa recubierta se curó utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D) que introdujo las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min. Para evaluar la velocidad de curado, el recubrimiento se realizó sobre un sustrato PET de 100 µm sin capa adhesiva.

10 Para evaluar el fotoamarillamiento, el recubrimiento se realizó sobre un papel PE blanco y el valor b* del recubrimiento se midió 24 horas después del recubrimiento. Para evaluar la adhesión, se utilizaron dos diferentes tipos de sustratos de polipropileno.

15 La velocidad de curado y el fotoamarillamiento de las tintas de inyección se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15

Muestra	Velocidad de curado	Valor b*
COMP-07	45	- 45,5
INV-25	40	- 51,5
INV-26	40	- 51,5
COMP-08	40	- 50,0

20 El valor b* del recubrimiento pigmentado cian se torna claramente más amarillo (valor b*- negativo inferior) en el caso de la composición comparativa COMP-07, con respecto a las muestras de la invención INV-25 y INV-26.

Los resultados de las pruebas de adhesión se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16

25

Muestra	Adhesión	
	PP1	PP2
COMP-07	5	5
INV-25	3	2
INV-26	2	1
COMP-08	3	5

La leyenda de los sustratos de polipropileno es la siguiente :
 PP1 = sustrato de polipropileno para lo cual se utiliza Priplak™ Classic, disponible a través de ANTALIS, Bélgica, y producido por PRIPLAK, Francia,

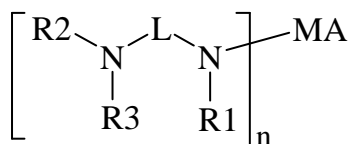
PP2 = BuplexPP 3 mm de BührmannUbbens BV (Países Bajos)

5 La muestra comparativa COMP-07 presenta un fotoamarillamiento fuerte (Tabla 15) y una adhesión muy deficiente sobre sustratos de polipropileno (Tabla 16). Las muestras de la presente invención INV-25 y INV-26 permiten mejorar tanto el fotoamarillamiento (Tabla 15) como la adhesión (Tabla 16), incluso en caso de una velocidad de curado que es algo superior a aquella del ejemplo COMP-07. COMP-08 sólo aporta una mejoría limitada de la adhesión contra el ejemplo COMP-07.

10

REIVINDICACIONES

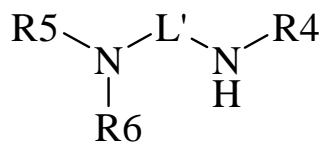
- 5 1. Una composición curable por radiación que comprende un compuesto curable, un fotoiniciador y un coiniador, caracterizado por que dicho coiniador se representa mediante la Fórmula I,



Fórmula I

- 10 en la que :
- MA representa el resto de un aceptor de Michael mono- o oligofuncional,
 L representa un grupo de enlace divalente que posiciona las dos aminas terciarias en una posición 1-3 a una posición 1-10, con la condición de que ambas aminas son alifáticas,
 15 R1, R2 y R3 representan independientemente un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alqueno opcionalmente sustituido, un grupo alquinilo opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)alcarilo opcionalmente sustituido,
 cualquier combinación de dos grupos de entre R1, R2 y R3 puede representar los átomos necesarios para formar un anillo,
 20 cualquier combinación de dos grupos de entre R1, R2 y R3 puede representar los átomos necesarios para formar un anillo con cualquier de los átomos del grupo de enlace L,
 n es un número entero del 1 al 6.
- 25 2. La composición curable por radiación de la reivindicación 1, en la que MA es un resto de un aceptor de Michael mono- o oligofuncional seleccionado de entre el grupo que consiste en (met)acrilatos, (met)acrilamidas, vinilsulfonas, vinilfosfonatos, vinilsulfonatos, vinilsulfonamidas, maleimidias, vinilnitrilos, vinilcetonas, vinilaldehídos y vinilsulfóxidos.
- 30 3. La composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que MA es un resto de un aceptor de Michael difuncional o oligofuncional.
4. La composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el resto MA contiene un grupo polimerizable.
- 35 5. La composición curable por radiación de la reivindicación 4, en la que el grupo polimerizable es un grupo acrilato.
6. La composición curable por radiación de las reivindicaciones 4 o 5, en la que el coiniador comprende un grupo funcional piperazina o morfolina.
- 40 7. La composición curable por radiación de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el grupo de enlace divalente L en la Fórmula I es un grupo de enlace divalente alifático que comprende 2 a 6 átomos de carbono.
- 45 8. La composición curable por radiación according de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que R1, R2 y R3 en la Fórmula I representan un grupo alquilo que comprende 1 a 5 átomos de carbono.
9. La composición curable por radiación de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el coiniador representado por la Fórmula I es el producto de reacción de un aceptor de Michael mono- o oligofuncional con una amina secundaria que comprende al menos una amina terciaria alifática adicional.
- 50 10. La composición curable por radiación de la reivindicación 9, en la que la amina secundaria se representa por la Fórmula II,

55



Fórmula II

- 5 en la que
 L' representa un grupo de enlace divalente que posiciona la amina secundaria y la amina terciaria en una posición 1-3 a una posición 1-10, con la condición de que ambas aminas son alifáticas,
 R4, R5 y R6 representan independientemente un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alquenilo
 10 opcionalmente sustituido, un grupo alquinilo opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)alcarilo opcionalmente sustituido,
 cualquier combinación de dos grupos de entre R4, R5 y R6 puede representar los átomos necesarios para formar un anilo,
 cualquier combinación de dos grupos de entre R4, R5 y R6 puede representar los átomos necesarios para formar un anilo con cualquier de los átomos del grupo de enlace L'.
- 15 11. La composición curable por radiación de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición contiene una mezcla de al menos dos diferentes co iniciadores.
- 20 12. La composición curable por radiación de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición contiene un co iniciador del tipo aminobenzoato.
13. La composición curable por radiación according de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto curable es un acrilato de éter vinílico.
- 25 14. La composición curable por radiación according de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el fotoiniciador es un fotoiniciador del tipo I.
15. La composición curable por radiación de la reivindicación 14, en la que el fotoiniciador del tipo I es un óxido de acilfosfina o bisacilfosfina.
- 30 16. La composición curable por radiación de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición curable por radiación contiene un fotoiniciador del tipo II.
17. La composición curable por radiación de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición es una composición de recubrimiento.
- 35 18. La composición curable por radiación de la reivindicación 17, en la que la composición de recubrimiento se utiliza como barniz, impimación, laca o capa registradora de imagen.
- 40 19. La composición curable por radiación de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en la que la composición es una tinta de impresión o un líquido de impresión.
20. La composición curable por radiación de la reivindicación 19, en la que la composición es una tinta o un líquido de impresión por inyección curable por UV.