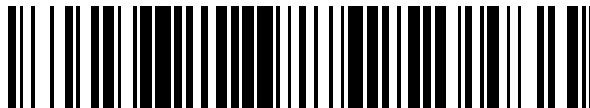


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 104**

51 Int. Cl.:  
**C09D 11/10** (2006.01)  
**B41J 2/435** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09172025 .0**  
96 Fecha de presentación: **02.10.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2305762**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.04.2011**

54 Título: **Composiciones de tinta de inyección por UV para cabezales de impresión de alta densidad**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.08.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.08.2012**

73 Titular/es:  
**Agfa Graphics N.V.**  
**Septestraat 27 IP DEPARTMENT 3622**  
**2640 Mortsel, BE y**  
**Agfa-Gevaert**

72 Inventor/es:  
**Van Dyck, Geert y**  
**Tilemans, David**

74 Agente/Representante:  
**Temiño Cenicerros, Ignacio**

ES 2 386 104 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).

**DESCRIPCION**

Composiciones de tinta de inyección curables por uv para cabezales de impresión de alta densidad

Campo de la invención

5 La presente invención hace referencia a composiciones de tinta de inyección curables por UV y, más específicamente, a tintas de inyección curables por UV adecuadas para eyectarse por cabezales de impresión de alta densidad cuyas boquillas tienen un diámetro externo reducido.

Antecedentes de la invención

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

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

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

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

30 La impresión por inyección de tinta industrial continúa necesitando disponer de velocidades de impresión más elevadas y capas de imagen más finas para las tintas curables por UV. Las capas de imagen más finas mejoran la flexibilidad y reducen los costes de producción, que puede obtenerse al permitir que una gota de tinta se extienda sobre un receptor de tinta durante un periodo más prolongado. Sin embargo, este proceso merma la calidad de la imagen. Con el fin de obtener velocidades de impresión más elevadas sin perjudicar a la calidad de la imagen, es necesario aumentar la frecuencia de eyección y/o la densidad de boquilla.

35 Al aumentar la densidad de boquilla, se reduce el diámetro de la misa, lo que reduce a su vez los volúmenes de gota de tinta. Así, a 360 dpi, el volumen de gota es de alrededor de 87 pL, lo que produce un grosor de capa de tinta de 17,5 ml/m<sup>2</sup>. A 900 dpi, el volumen de gota pasa a ser de 7,7 pL, lo que hace que el grosor de capa de tinta resultante sea de tan solo 9,7 ml/m<sup>2</sup>.

40 Un problema derivado es que estas gotas de tinta más pequeñas presentan una velocidad de gota inferior como consecuencia de las pérdidas de fricción relativamente superiores en la boquilla. Los expertos en la técnica son conscientes de que es posible aumentar la velocidad de gota añadiendo un disolvente orgánico o usando monómeros monofuncionales.

45 Sin embargo, los disolventes orgánicos tienden a evaporarse en las boquillas de cabezales de impresión por inyección de tinta durante periodos prolongados de inactividad. Al reiniciar la impresora, algunas boquillas aparecen obstruidas (=fallo de la boquilla). Este fenómeno se conoce como latencia. Cuando se emplean niveles elevados de disolventes orgánicos, la evaporación de los mismos en el proceso de secado puede presentar riesgos medioambientales y de seguridad para la salud. El uso de grandes cantidades de monómeros monofuncionales en una tinta suele conllevar una velocidad de curado inferior de la tinta.

El documento US 2009099277 (HEXION) describe una composición curable por radiación y expulsable por chorro que contiene un componente polifuncional etilénicamente insaturado y un monómero monofuncional etilénicamente insaturado, donde la composición está sustancialmente libre de disolventes.

50 El documento US 6310115 (AGFA) describe composiciones de tinta de inyección curables por radiación que contienen monómeros polifuncionales curables por radiación que comprenden funciones de éter vinílico y acrilato.

Por tanto, existe la necesidad en el sector de la impresión por inyección de tinta industrial de contar con velocidades de impresión superiores y capas de imagen más finas utilizando tintas curables por UV, sin renunciar a una buena velocidad de curado, calidad de imagen y latencia.

Descripción de la invención

5 Resumen de la invención

Sorprendentemente, se ha descubierto que el uso de un monómero difuncional, que comprende un éter vinílico y un acrilato como grupo polimerizable, presente en una determinada cantidad en la tinta favoreció una impresión por inyección de tinta fiable a una velocidad de impresión elevada con un cabezal de impresión de alta densidad de boquilla y un diámetro externo de boquilla inferior a 25 µm. De este modo se obtienen capas de imagen más finas con tintas curables por UV, conservando una buena velocidad de curado, calidad de imagen y latencia

Con el objetivo de superar los problemas descritos anteriormente, las realizaciones preferidas de la presente invención proporcionan una combinación de un cabezal de impresión por inyección de tinta y una composición de tinta de inyección curable por UV, tal y como se define en la reivindicación 1, que da lugar a imágenes de capa fina y gran calidad a velocidades de impresión elevadas.

15 Otras ventajas y realizaciones de la presente invención se harán evidentes en la siguiente descripción.

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1 a 5 representan fotografías de líneas rectas de gotas de tinta eyectadas por un cabezal de impresión a distintas viscosidades y/o diámetros externos de boquilla para evaluar la fiabilidad de la impresión por inyección de tinta.

20 Definiciones

El término "tinte", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un colorante que tiene una solubilidad de 10 mg/l o superior en el medio en el que se aplica y en las condiciones ambientales correspondientes.

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

El término "C.I." se utiliza en la descripción de la presente aplicación como una abreviatura de Colour Index (índice de Color).

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

El término "monómero monofuncional" representa un monómero que contiene solamente un grupo polimerizable.

El término "monómero polifuncional" representa un monómero que contiene al menos dos grupos polimerizables.

El término "VEEA" se utiliza como abreviatura de acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo.

35 Cabezales de impresión de inyección

Los cabezales de impresión por inyección de tinta de la presente invención tienen una densidad de boquilla de al menos 600 dpi, más preferiblemente de entre 900 y 1.200 dpi. Las boquillas del cabezal de impresión por inyección de tinta tienen un diámetro externo de boquilla D inferior a 25 µm, más preferiblemente entre 14 y 22 µm. Las boquillas suelen presentar una forma cónica, en la que el diámetro interno de boquilla en la placa de las boquillas situada en el lado interior del cabezal de impresión es mucho más grande que el diámetro externo de boquilla en la placa de las boquillas situada en el lado exterior del cabezal de impresión. El diámetro externo de boquilla se corresponde con el diámetro más pequeño de una boquilla.

Un 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 cabezales de tipo continuo y térmico o los cabezales electrostáticos y acústicos de tipo gota a demanda.

La fabricación de cabezales de impresión por inyección de tinta es bien conocida por los expertos en la técnica. Por ejemplo, las boquillas sobre una placa de boquillas del cabezal de impresión pueden taladrarse mecánicamente o pueden practicarse utilizando un láser. Los diámetros externos de boquilla superiores a 5 µm pueden reproducirse utilizando un láser.

- 5 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, una energía superficial que permita que la boquilla del cabezal de impresión forme las pequeñas gotas necesarias, una tinta homogénea capaz de convertirse rápidamente en una zona de impresión seca,...
- 10 El cabezal de impresión por inyección de tinta suele escanear bidireccionalmente en sentido transversal toda la superficie móvil receptora de tinta. Se permite que el cabezal de impresión por inyección de tinta no imprime en el recorrido de retorno, aunque es preferible optar por una impresión bidireccional para obtener un buen rendimiento de área.
- 15 Un método de impresión más 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.

Composiciones y tintas curables por UV

- 20 La composición de tinta de inyección curable por UV de la presente invención contiene entre el 0% en peso y el 10% en peso de uno o más monómeros monofuncionales y al menos A % en peso de acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo, en la que ambos porcentajes en peso están basados en el peso total de la composición de tinta de inyección curable por UV, y

en la que A se define por la Fórmula (I) :

25 
$$100 \% \text{ en peso} - D \times 3,0 \% \text{ en peso}/\mu\text{m} \leq A \leq 100 \% \text{ en peso} - D \times 1,0 \% \text{ en peso}/\mu\text{m}$$

Fórmula (I).

- 30 En una realización más preferida, la composición de tinta de inyección curable por UV de la presente invención contiene entre el 0% en peso y el 10% en peso de uno o más monómeros monofuncionales y al menos A % en peso de acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo, en la que ambos porcentajes en peso están basados en el peso total de la composición de tinta de inyección curable por UV, y

en la que A se define por la Fórmula (II) :

35 
$$100 \% \text{ en peso} - D \times 2,5 \% \text{ en peso}/\mu\text{m} \leq A \leq 100 \% \text{ en peso} - D \times 1,5 \% \text{ en peso}/\mu\text{m}$$

Fórmula (II).

La composición de tinta de inyección curable por UV de la presente invención contiene un máximo del 10% en peso de un monómero monofuncional. Una cantidad superior tiene un efecto negativo sobre la velocidad de curado y la latencia. En una realización más preferida, la composición de tinta de inyección curable por UV no contiene ningún monómero monofuncional.

- 40 Además de VEEA y un monómero monofuncional opcional, la composición de tinta de inyección curable por UV puede contener monómeros polifuncionales, colorantes, polímeros, agentes tensioactivos, fotoiniciadores, coinitadores, inhibidores y otros aditivos. Los monómeros u oligómeros polifuncionales incluyen preferiblemente al menos dos grupos acrilato.

- 45 La composición curable por UV puede contener un colorante, que es más preferiblemente un pigmento. Cuando la composición de tinta de inyección curable por UV contiene un colorante, suele denominarse tinta de inyección curable por UV.

- 50 En una realización preferida, la impresión de inyección de la presente invención se realiza utilizando un conjunto de tintas de inyección que comprende una multitud de tintas de inyección curables por UV. Preferiblemente, las composiciones y tintas curables por UV son parte de un conjunto de tintas de inyección que comprende al menos una tinta curable amarilla (Y), al menos una tinta curable cian (C), al menos una tinta curable magenta (M) y también preferiblemente al menos una tinta curable negra (K). Además, el conjunto de tintas curables CMYK puede ampliarse con tintas adicionales como tinta roja, verde, azul y/o naranja para aumentar la gama de colores de la imagen. Asimismo, el conjunto de tintas CMYK puede ampliarse mediante la combinación de tintas de densidad total y

densidad ligera para las tintas de color y/o las tintas negras con el fin de mejorar la calidad de la imagen al reducir la granulación. Preferiblemente, el conjunto de tintas de inyección curables por UV también contiene una o más tintas de inyección blancas.

5 Preferiblemente, la tinta pigmentada curable por UV contiene un dispersante, preferiblemente un dispersante polimérico, para dispersar el pigmento. La tinta curable pigmentada puede contener un sinergista de dispersión para mejorar la calidad y la estabilidad de dispersión de la tinta. Preferiblemente, al menos la tinta magenta contiene un sinergista de dispersión, También puede utilizarse una mezcla de sinergistas de dispersión con el fin de mejorar aún más la estabilidad de dispersión.

10 La viscosidad de las composiciones y tintas curables por UV es, preferiblemente, inferior a aproximadamente 10 mPa.s, más preferiblemente inferior a aproximadamente 8 mPa.s, y lo más preferiblemente inferior a aproximadamente 6,5 mPa.s a una temperatura de 45°C y una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup>.

La tensión superficial de la composición y la tinta curable por UV se encuentra, preferiblemente, en un rango de aproximadamente 18 mN/m a aproximadamente 70 mN/m a 25°C, más preferiblemente en un rango de aproximadamente 20 mN/m a aproximadamente 40 mN/m a 25°C.

15 La composición o tinta curable por UV puede contener además al menos un inhibidor para mejorar la estabilidad térmica de la composición o tinta.

La composición o tinta curable por UV puede contener además al menos un agente tensioactivo.

#### Otros monómeros y oligómeros

20 Los monómeros y oligómeros, excepto acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo, utilizados en las composiciones y tintas curables por UV, especialmente para aplicaciones de envasado de alimentos, son preferiblemente compuestos purificados sin impurezas, o con una cantidad mínima de ellas, y más particularmente sin impurezas tóxicas o carcinogénicas. Las impurezas suelen ser compuestos derivados generados durante la síntesis del compuesto polimerizable. En ocasiones, sin embargo, pueden añadirse deliberadamente determinados compuestos a compuestos polimerizables puros en cantidades inocuas, como por ejemplo inhibidores o estabilizadores de polimerización.

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

30 En los párrafos [0106] a [0115] del documento EP 1911814 A (AGFA GRAPHICS), incorporado al presente documento como referencia específica, figura una lista de los monómeros y oligómeros particularmente preferidos.

35 Una clase preferida de monómeros y oligómeros son los acrilatos de éter vinílico tales como los descritos en el documento US 6310115 (AGFA), incorporado al presente documento como referencia.

#### Fotoiniciadores

40 La composición de tinta de inyección curable por UV de la presente invención incluye preferiblemente un fotoiniciador o un sistema fotoiniciador system tal como, por ejemplo, uno o más fotoiniciadores y uno o más coiniadores. El fotoiniciador o sistema fotoiniciador absorbe luz y es responsable de la producción de sustancias iniciadoras, tales como radicales libres que inducen la polimerización de monómeros, oligómeros y polímeros y con monómeros y oligómeros polifuncionales, por lo que también inducen la reticulación.

La irradiación con radiación actínica puede realizarse en dos etapas modificando la longitud de onda o la intensidad. En tales casos, es preferible utilizar dos tipos de fotoiniciador juntos.

45 Los fotoiniciadores de radicales libres pueden actuar como iniciadores Norrish de Tipo I o Tipo II. En la actualidad, las aminas terciarias se añaden mezcladas a fórmulas curables por radiación polimerizables por radicales libres por dos razones fundamentales:

50 i) Contrarrestan la inhibición de aire, siempre que la amina en particular contenga hidrógenos α abstrábles, mediante la formación de radicales, capaces de participar (y desencadenar) una polimerización por radicales de grupos acrílicos. Las aminas terciarias pueden así utilizarse junto con los fotoiniciadores Norrish Tipo I para reducir la inhibición de aire y así aumentar la velocidad de curado; y

ii) Son capaces de actuar como coiniadores junto con cetonas, por ejemplo de tipo benzofenona, de manera que los grupos cetona excitados abstraen un hidrógeno de la amina, formando así radicales que fomentan la polimerización por radicales de grupos acrílicos y similares. Este fenómeno se denomina fotopolimerización de

Norrish Tipo I.

Se selecciona un iniciador Norrish de tipo I adecuado de entre el grupo consistente en benzoinéteres, bencil cetales,  $\alpha,\alpha$ -dialcoxiacetofenonas,  $\alpha$ -hidroxialquilfenonas,  $\alpha$ -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina,  $\alpha$ -haloacetonas,  $\alpha$ -halosulfonas y  $\alpha$ -halofenilgioxalatos.

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

En CRIVELLO, J.V., et al.; Chemistry & technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints. Volume III: Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation, 2ª edición, John Wiley & Sons Ltd en asociación con SITA Technology Ltd, London, UK, 1998, editado por Dr. G. Bradley; ISBN 0471 978922, p. 287 -  
10 294, se describen otros fotoiniciadores adecuados para los grupos funcionales fotoiniciadores en la preparación de fotoiniciadores de difusión con impedimento.

Ejemplos específicos de fotoiniciadores pueden incluir, sin limitación, los siguientes compuestos o combinaciones de los mismos: benzofenona y benzofenonas sustituidas, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, tioxantonas como isopropiltioxantona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-(4-morfolinofenil)butan-1-ona, dimetilcetal bencilo, óxido de bis-(2,6-dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato, 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, fluoruro de difenilyodonio y hexafluorofosfato de trifenilsulfonio

Entre los fotoiniciadores adecuados disponibles en el mercado se incluyen Irgacure™ 184, Irgacure™ 500, Irgacure™ 907, Irgacure™ 369, Irgacure™ 379, Irgacure™ 1700, Irgacure™ 651, Irgacure™ 819, Irgacure™ 907, Irgacure™ 1000, Irgacure™ 1300, Irgacure™ 1870, Darocur™ 1173, Darocur™ 2959, Darocur™ 4265 y Darocur™ ITX, disponibles a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS, Lucirin™ TPO, Lucirin™ TPO-L, disponibles 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..

25 Por razones de seguridad, especialmente en aplicaciones de envasado de alimentos, la composición de tinta de inyección curable por UV de la presente invención contiene preferiblemente lo que se denomina un fotoiniciador de difusión con impedimento. Un fotoiniciador de difusión con impedimento es un fotoiniciador que presenta una movilidad muy inferior en una capa curada del líquido o de la tinta que un fotoiniciador monofuncional, tal como benzofenona. Pueden emplearse varios métodos para reducir la movilidad del fotoiniciador. Uno de ellos consiste en aumentar el peso molecular del fotoiniciador con el fin de reducir la velocidad de difusión, es decir, utilizar fotoiniciadores difuncionales o fotoiniciadores poliméricos. Otro de ellos es aumentar su reactividad con el fin de integrarlo en la red de polimerización, es decir, emplear fotoiniciadores multifuncionales y fotoiniciadores polimerizables. El fotoiniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente de entre el grupo que consiste en fotoiniciadores di- o multifuncionales no poliméricos, fotoiniciadores oligoméricos o poliméricos y fotoiniciadores polimerizables. Los fotoiniciadores di- o multifuncionales no poliméricos suelen tener un peso molecular de entre 300 y 900 Dalton. Los fotoiniciadores monofuncionales con un peso molecular en este rango no son fotoiniciadores de difusión con impedimento. Tanto los fotoiniciadores de Tipo I como los de Tipo II pueden emplearse en la presente invención solos o combinados. Lo más preferiblemente, la composición de tinta de inyección curable por UV contiene uno o más fotoiniciadores polimerizables. Preferiblemente, el fotoiniciador polimerizable contiene un grupo acrilato como grupo polimerizable.

Una cantidad preferida de fotoiniciador es de entre el 0,3 y el 50% en peso con respecto al peso total de la composición de tinta de inyección curable por UV, y más preferiblemente de entre el 1 y el 15% en peso con respecto al peso total de la composición de tinta de inyección curable por UV.

#### Coiniciadores

- 45 Ejemplos adecuados de co-iniciadores pueden categorizarse en 3 grupos :
- (1) aminas alifáticas terciarias tales como metildietanolamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, trietilamina y N-metilmorfolina,
- 50 (2) aminas aromáticas tales como amilparadimetilaminobenzoato, 2-n-butoxi-4-(dimetilamino) benzoato, 2-(dimetilamino)etilbenzoato, etil-4-(dimetilamino)benzoato y 2-etilhexil-4-(dimetilamino)benzoato, y
- (3) aminas (met)acriladas tales como dialquilamino alquil(met)acrilatos (por ejemplo dietilaminoetilacrilato) o N-morfolinoalquil-(met)acrilatos (por ejemplo N-morfolinoetil-acrilato).
- Se prefieren aminobenzoatos como co-iniciadores, preferiblemente aminobenzoatos polimerizables.

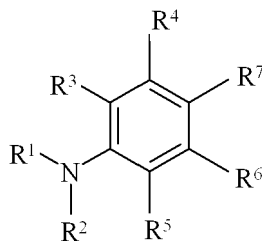
Cuando se utilizan uno o más iniciadores en la composición de tinta de inyección curable por UV de la presente invención, estos iniciadores son preferiblemente también iniciadores de difusión con impedimento.

5 Un iniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente de entre el grupo que consiste en iniciadores di- o multifuncionales no poliméricos, iniciadores oligoméricos o poliméricos y iniciadores polimerizables. Más preferiblemente, el iniciador de difusión con impedimento se selecciona de entre el grupo que consiste en iniciadores poliméricos y iniciadores polimerizables. Lo más preferiblemente, el iniciador de difusión con impedimento es un iniciador polimerizable.

10 Un iniciador de difusión con impedimento preferido es un iniciador polimérico que posee una arquitectura polimérica dendrítica, más preferiblemente una arquitectura polimérica hiperramificada. Los iniciadores poliméricos hiperramificados preferidos se describen en el documento US 2006014848 (AGFA), incorporado al presente documento como referencia específica.

Un iniciador de difusión con impedimento más preferido es uno o más iniciadores polimerizables. En una realización preferida, el iniciador polimerizable comprende al menos un grupo (met)acrilato, más preferiblemente al menos un grupo acrilato.

15 Un iniciador polimerizable preferido es un iniciador que corresponde a la Fórmula (CO-I):



Fórmula (CO-I)

en la que

20 R1 y R2 se seleccionan independientemente del grupo consistente en un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;

R3 a R6 se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo acilo, un grupo tioalquilo, un grupo alcoxi, un halógeno, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;

25 R7 se selecciona del grupo consistente en hidrógeno, un grupo aldehído, un grupo cetona, un grupo éster, un grupo amido, un grupo acilo, un grupo tioalquilo, un grupo alcoxi, un halógeno, un grupo nitrilo, un grupo sulfonato, un grupo sulfonamido, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;

30 R1 y R2, R1 y R3, R2 y R5, R3 y R4, R4 y R7, R5 y R6 y R6 y R7 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 8 miembros, y con la condición de que la amina aromática contenga al menos un hidrógeno  $\alpha$ ; y

35 al menos uno de R1 a R7 contiene un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo consistente en acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, éster alílico, éter alílico, éster de vinilo, éter de vinilo, fumarato, maleato maleimida y nitrilvinilo. En el co-iniciador polimerizable R7 representa preferiblemente un grupo aceptor de electrones seleccionado del grupo consistente en un aldehído, una cetona, un éster y un amido, y más preferiblemente, R3, R4, R5 y R6 representan hidrógeno.

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

Preferiblemente, la composición de tinta de inyección curable por UV contiene el iniciador polimerizable en una cantidad de entre el 0,1 % en peso y el 50 % en peso, más preferiblemente en una cantidad de entre el 0,5 % en peso y el 25 % en peso, lo más preferiblemente en una cantidad de entre el 1 % en peso y el 10 % en peso con respecto al peso total de la composición de tinta de inyección curable por UV.

#### 45 Inhibidores

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

Los inhibidores 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.

5 Preferiblemente, el inhibidor es un inhibidor polimerizable.

Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización puede reducir la sensibilidad al curado, 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 inferior al 3% en peso con respecto al peso total de la tinta curable o del líquido curable.

10 Agentes tensioactivos

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

15 Entre los agentes tensioactivos se incluyen los descritos en los párrafos [0283] a [0291] del documento WO 2008/074548 (AGFA GRAPHICS), incorporado al presente documento como referencia específica.

Colorantes

Los colorantes utilizados en las tintas curables por UV pueden ser tintes, pigmentos o una combinación de los mismos. Pueden emplearse pigmentos orgánicos y/o inorgánicos. El colorante es preferiblemente un pigmento o un tinte polimérico, lo más preferiblemente un pigmento.

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

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

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

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

Pueden utilizarse pigmentos no orgánicos en las tintas de inyección de color. Los pigmentos particularmente preferidos son pigmento metal C.I. 1, 2 y 3. Ejemplos ilustrativos de los pigmentos inorgánicos son rojo de óxido de hierro (III), rojo de cadmio, azul ultramar, azul de Prusia, verde de óxido de cromo, verde cobalto, ámbar, negro de titanio y negro de hierro sintético.

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

50 El tamaño medio en número de la partícula de pigmento es preferiblemente de entre 0,050 y 1 µm, más preferiblemente de entre 0,070 y 0,300 µm y particularmente preferiblemente de entre 0,080 y 0,200 µm. Lo más preferiblemente, el tamaño medio en número de la partícula de pigmento es inferior a 0,150 µm. Un tamaño de partícula medio inferior a 0,050 µm es menos deseable a causa de la disminución de la solidez a la luz, aunque lo es también porque las partículas de pigmento de tamaño muy reducido o las moléculas de pigmento individuales de las



mismas siguen presentando la posibilidad de extracción en las aplicaciones de envasado de alimentos. El tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento se determina con un Nicomp 30 Submicron Particle Analyzer basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta se diluye con acetato de etilo a una concentración de pigmento del 0,002% en peso.

5 Sin embargo, en el caso de una tinta blanca curable por UV, el diámetro medio en número de partícula del pigmento blanco es preferiblemente de entre 50 y 500 nm, más preferiblemente de entre 150 y 400 nm y lo más preferiblemente de entre 200 y 350 nm. No es posible obtener una potencia de cobertura suficiente cuando el diámetro medio es inferior a 50 nm, y la capacidad de almacenamiento y la idoneidad de eyección de la tinta tienden a degradarse cuando el diámetro medio supera los 500 nm. La determinación del diámetro de partícula medio en  
10 número se realiza más adecuadamente mediante espectroscopia de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm utilizando un láser de HeNe de 4 mW en una muestra diluida de la tinta de inyección pigmentada. Se utilizó el analizador de tamaño de partícula adecuado Malvern™ nano-S, disponible a través de Goffin-Meyvis. Para preparar una muestra puede, por ejemplo, añadirse una gota de tinta a una cubeta con un contenido de 1,5 ml de acetato de etilo y mezclar hasta obtener un producto homogéneo. El tamaño de partícula medido es el valor medio de 3 mediciones consecutivas, consistente en 6 ensayos de 20 segundos.

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

Preferiblemente, los pigmentos están presentes en una proporción del 0,01 al 10% en peso, más preferiblemente en una proporción del 0,1 al 5% en peso con respecto al peso total de la tinta curable por UV. Para las tintas blancas curables por UV, el pigmento blanco está presente, preferiblemente, en una proporción del 3% al 30%, más preferiblemente en una proporción del 5% al 25% en peso con respecto al peso de la composición de la tinta. Una  
25 proporción inferior al 3% en peso no permite obtener la potencia de cobertura suficiente y normalmente presenta una estabilidad de almacenamiento y una capacidad de eyección muy deficientes.

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

#### Dispersantes

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

- monómeros polimerizados aleatoriamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB);
- monómeros polimerizados alternativamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABABABAB);
- monómeros polimerizados (ahusados) en gradiente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAABAABBABBB);
- 40 • copolímeros de bloque (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAAAABBBBBB) en los que la longitud de bloque de cada uno de los bloques (2, 3, 4, 5 o incluso más) es importante para la capacidad de dispersión del dispersante polimérico;
- copolímeros de injerto (copolímeros de injerto consistentes en una estructura básica polimérica con cadenas laterales poliméricas unidas a la cadena principal); y
- 45 • formas mixtas de estos polímeros, como por ejemplo copolímeros de bloque en gradiente.

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

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, un peso molecular medio en número Mn de entre 500 y 30.000, más preferiblemente de entre 1.500 y 10.000.  
50

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, un peso molecular medio en peso Mw inferior a 100.000, más preferiblemente inferior a 50.000 y lo más preferiblemente inferior a 30.000.

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, una dispersidad polimérica DP inferior a 2, más preferiblemente

inferior a 1,75 y lo más preferiblemente inferior a 1,5.

Los siguientes son ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos:

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

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

- 15 El dispersante polimérico se utiliza, preferiblemente, en una proporción del 2 al 600% en peso, más preferiblemente del 5 al 200% en peso con respecto al peso del pigmento.

#### Sinergistas de dispersión

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

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

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

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

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

#### Sistemas y métodos de impresión de inyección

El sistema de impresión por inyección de tinta de la presente invención comprende la combinación del cabezal de impresión y de la composición de tinta de inyección curable por UV.

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

- 40 a) proporcionar una impresora de inyección de tinta que comprende al menos un cabezal de impresión por inyección de tinta que presenta una densidad de boquilla de al menos 600 dpi y que está equipado con boquillas que tienen un diámetro D inferior a 25 µm,

- 45 b) eyectar, a una temperatura de entre 30°C y 50°C, una composición de tinta de inyección curable por UV que contiene entre el 0 % en peso y el 10 en peso de uno o más monómeros monofuncionales y al menos A % en peso de acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo, en la que ambos porcentajes en peso están basados en el peso total de la composición de tinta de inyección curable por UV, y

en la que A se define por la Fórmula (I) :

100 % en peso - D . 3 % en peso/ $\mu\text{m}$   $\leq$  A  $\leq$  100% en peso - D . 1 % en peso/ $\mu\text{m}$

Fórmula (I),

c) curar la composición de tinta de inyección curable por UV.

5 Preferiblemente, la impresora de inyección del sistema de impresión por inyección de tinta y del método de impresión por inyección de tinta comprende una multitud de cabezales de impresión por inyección de tinta que presentan una densidad de boquilla de al menos 600 dpi y que están equipados con boquillas que tienen un diámetro D inferior a 25  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente, la impresión se realiza en un paso único.

10 El método de impresión por inyección de tinta de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que la impresión se realiza utilizando un conjunto de tintas de inyección curables por UV que comprende al menos una tinta de inyección cian curable por UV, al menos una tinta de inyección magenta curable por UV, al menos una tinta de inyección amarilla curable por UV y al menos una tinta de inyección negro curable por UV.

El método de impresión por inyección de tinta de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que el volumen de gota es inferior a 20 pL, más preferiblemente inferior a 15 pL.

#### Medios de curado

15 Las composiciones y tintas curables por UV de la presente invención se curan utilizando un medio de curado que actúa mediante la exposición a radiación UV. 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.

20 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.

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 del medio de curado 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 que se sitúa junto al recorrido transversal del cabezal de impresión. De esta manera, las filas de imágenes sucesivas formadas por el cabezal de impresión pasan, por etapas o de manera continua, por debajo de la fuente de radiación.

30 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 400 nm. En particular, se prefiere una  
35 fuente de luz UV-A por su dispersión de luz reducida, la cual aumenta la eficiencia del curado interior.

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

UV-A : de 400 nm a 320 nm

UV-B : de 320 nm a 290 nm

UV-C : de 290 nm a 100 nm.

40 Asimismo, es posible curar la imagen utilizando, consecutivamente o simultáneamente, 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.

45 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, CO<sub>2</sub>) 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.

50

Preparación de tintas curables

El tamaño de partícula medio y la distribución de partícula de un pigmento de color son características importantes para tintas de inyección. La tinta de inyección puede prepararse precipitando o moliendo el pigmento en el medio de dispersión, en presencia de un dispersante polimérico.

- 5 Los aparatos de mezcla pueden incluir un amasador de presión, un amasador abierto, una mezcladora planetaria, un disolver (disolutor de alta velocidad) 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.
- 10 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.

- 15 En el proceso de mezcla, molienda y dispersión, cada proceso se realiza 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 puede contener más de un pigmento y prepararse utilizando dispersiones diferentes para cada pigmento o, como alternativa, pueden mezclarse y comolarse diversos pigmentos al preparar la dispersión.

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

- 20 Las cantidades y proporciones preferidas de los ingredientes de la molienda del molino variarán en gran medida en función de los materiales específicos y las aplicaciones que pretendan utilizarse. Los contenidos de la mezcla de molienda comprenden 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 100 nm.

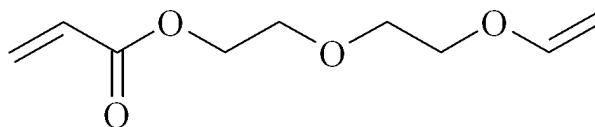
- 30 Una vez finalizada la molienda, los medios de molienda se separan del producto particulado molido (en forma seca o de dispersión líquida) empleando técnicas de separación convencionales tales como la filtración o el tamizado a través de un tamiz de malla o similar. A menudo, el tamiz se sitúa dentro 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.

- 35 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.

EJEMPLOS40 Materiales

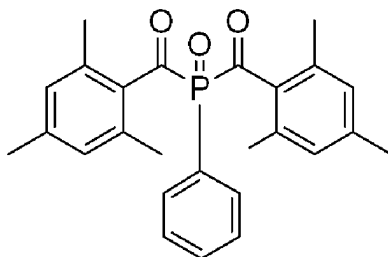
Salvo que se especifique lo contrario, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica). El agua empleada fue agua desionizada.

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

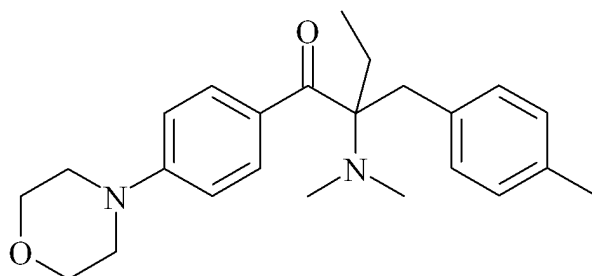


- PB15:4 es una abreviatura para Hostaperm™ Blue P-BFS, un pigmento C.I. Pigment Blue 15:4 de CLARIANT.

- PB7 es una abreviatura de Special Black™ 550, un negro de humo, disponible a través de EVONIK DEGUSSA.
  - S35000 es una abreviatura para SOLSPERSE™ 35000, un hiperdispersante de polietilenimina-poliéster de NOVEON.
  - S35000-sol es una abreviatura para una solución al 40% en peso de SOLSPERSE™ 35000 en DPGDA.
- 5
- DPGDA es dipropilenglicoldiacrilato de SARTOMER.
  - M600 es hexaacrilato de dipentaeritritol y una abreviatura para Miramer™ M600, disponible a través de RAHN AG.
  - SR256 es 2-(2-etoxietoxi)etil-acrilato y una abreviatura para SARTOMER™ SR256, disponible a través de SARTOMER.
- 10
- SR285 es Sartomer™ 285, un monómero de tetrahidrofurfurilo, disponible a través de SARTOMER.
  - SR395 es Sartomer™ 395, un monómero de acrilato de isodecilo, disponible a través de SARTOMER.
  - CD420 es Sartomer™ CD420, un monómero de acrilato de isoforilo, disponible a través de SARTOMER.
  - SR9003 es una abreviatura para Sartomer™ SR9003, un monómero de diacrilato de neopentilglicol propoxilado, disponible a través de SARTOMER.
- 15
- ITX es Darocur™. ITX es una mezcla isomérica de 2- y 4-isopropiltioxantona, disponible a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.
  - Irgacure™ 819 es un fotoiniciador, disponible a través de CIBA SPECIALTY, que tiene la siguiente estructura química :



- 20
- Irgacure™ 379 es un fotoiniciador, disponible a través de CIBA SPECIALTY, que tiene la siguiente estructura química :



- Irgacure™ 907 es 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino-propan-1-ona, un fotoiniciador disponible a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.
- 25
- EPD es etil-4-dimetilaminobenzoato, disponible bajo la marca comercial Genocure™ EPD a través de RAHN AG.
  - TPO es una abreviatura para Genocure™. TPO es óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfina de RAHN AG.
  - BYK™ UV3510 es un agente de mojado basado en polidimetilsiloxano modificado con poliéter, disponible a través de BYK CHEMIE GMBH.
  - Genorad™ 16 es un inhibidor de polimerización de RAHN AG.

Métodos de medición

1. Velocidad de curado

5 La velocidad de curado de las composiciones curables por radiación se evaluó utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D) que introdujo las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min. La velocidad de curado se definió como el porcentaje de potencia máxima necesario en la lámpara para curar completamente las muestras. Cuanto menor sea el número, tanto mayor será la velocidad de curado. Una muestra fue considerada como totalmente curada cuando al rasarse con un Q-tip no se causó ningún daño visual.

10 Un porcentaje de más del 100% de la potencia máxima de la lámpara obligó a reducir la velocidad de la cinta transportadora para obtener un curado completo de la muestra a la potencia máxima de la lámpara. Cuanto más alto era el porcentaje, más tuvo que reducirse la velocidad de la cinta. Un porcentaje inferior al 80% se considera el límite de uso práctico.

2. Viscosidad

15 La viscosidad de las formulaciones se midió utilizando un viscosímetro Brookfield DV-II+ a 25 °C y 3 revoluciones por minuto (RPM) usando un eje CPE 40.

3. Pérdida de peso en % & latencia

La pérdida de peso se midió tras mantener una tinta curable por UV en un recipiente abierto durante 200 h a una temperatura de 40 °C. La pérdida de peso se expresa como porcentaje en peso con respecto al peso original de la tinta curable por UV.

20 Según la Tabla 1, la pérdida de peso es un indicador de latencia.

Tabla 1

Pérdida de peso en %	Latencia
< 10 %	excelente
10 -20 %	buena
> 20%	inaceptable

4. Tamaño medio de partícula

25 El tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento se determinó con un Nicomp 30 Submicron Particle Analyzer basado en el principio de dispersión de luz dinámica, disponible a través de la empresa Particle Sizing Systems. La tinta se diluyó con acetato de etilo a una concentración de pigmento del 0,002% en peso.

EJEMPLO 1

30 Este ejemplo ilustra la relación entre el diámetro externo de la boquilla en un cabezal de impresión de alta densidad y la cantidad de acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo en una tinta de inyección curable por radiación.

Preparación de la Dispersión de Pigmento D-1

35 Se preparó una dispersión de pigmento concentrada D-1 mezclando durante 30 minutos los componentes mencionados en la Tabla 2 mediante un DISPERLUX™ Dissolver (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo) y mezclando posteriormente esta mezcla en un molino de tipo Eiger Lab Bead Mill (de EIGER TORRANCE Ltd.) cargado al 42% con perlas de óxido de zirconio estabilizadas con itrio de 0,4 mm de diámetro (“high wear resistant zirconia grinding media”, es decir “medio de triturado de zirconia con alta resistencia al desgaste” de TOSOH Co.), y mezclando durante 100 minutos. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro.

Tabla 2

Componente	Cantidad
PB15:4	3,4 kg
S35000	3,4 kg
Genorad™ 16	9 g
DPGDA	28,2 kg

El tamaño de partícula medio de la dispersión concentrada D-1, medido con un Nicomp 30 Submicron Particle Analyzer, fue de 109 nm.

#### 5 Preparación de tintas de inyección curables por UV

Las tintas de inyección curables por UV Tinta-1 a Tinta-7 se prepararon añadiendo los componentes mencionados en la Tabla 3 a la dispersión de pigmento cian D-1. El porcentaje en peso (% en peso) de los componentes está basado en el peso total de la tinta de inyección curable por UV. Únicamente las tintas Tinta-6 y Tinta-7 contienen acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo.

10

Tabla 3

% en peso del compuesto :	Tinta-1	Tinta-2	Tinta-3	Tinta-4	Tinta-5	Tinta-6	Tinta-7
Dispersión D-1	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
SR9003	75,55	40,55	30,55	40,55	35,55	62,55	35,55
SR 256	0,00	35,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SR 285	0,00	0,00	45,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SR 395	0,00	0,00	0,00	35,00	0,00	0,00	0,00
CD420	0,00	0,00	0,00	0,00	40,00	0,00	0,00
VEEA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,00	40,00
Genorad™ 16	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
ITX	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Irgacure™ 907	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
EPD	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
BYK™ UV3510	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10

La viscosidad, la velocidad de curado y la pérdida de peso se determinaron para cada tinta de inyección curable por UV. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Tinta	Viscosidad (mPa.s)	Velocidad de curado	Pérdida de peso en %	Latencia
Tinta-1	12,3	75%	1,1	excelente
Tinta-2	6,3	90%	10,5	buena
Tinta-3	6,1	75%	27,7	inaceptable
Tinta-4	5,9	85%	6,9	excelente
Tinta-5	6,4	>100%	20,0	inaceptable
Tinta-6	9,4	60%	4,2	excelente
Tinta-7	6,5	60%	10,2	buena

Únicamente las tintas de inyección curables por UV Tinta-1, Tinta-6 y Tinta-7 presentan una buena velocidad de curado y una buena latencia.

- 5 Experimentalmente se determina la impresión por inyección de tinta fiable con un diámetro de boquilla determinado. Las Fig. 1 a Fig. 3 muestran un experimento para las tintas Tinta-1, Tinta-6 y Tinta-7 en el que las líneas rectas de gotas de tinta se eyectan con un 0% en peso, un 13% en peso y un 40% en peso de VEEA, respectivamente, para un diámetro externo de boquilla de 29  $\mu\text{m}$  (volumen de gota = 18 pL, frecuencia de eyección = 14,2 kHz). De la Fig. 3 se desprende que las líneas desviadas son claramente visibles (consultar, p. ej., las líneas verticales 11 y 25 desde la izquierda), mientras que la Fig. 1 no muestra líneas desviadas y la Fig. 2 muestra una línea desviada formada por puntos de tinta. Sin embargo, en un experimento similar en el que se utiliza un cabezal de impresión con un diámetro externo de boquilla de 18  $\mu\text{m}$ , no se obtuvo una impresión por inyección de tinta fiable con las tintas Tinta-1 ni Tinta-6. Solamente las impresiones realizadas con la Tinta-7 estuvieron exentas de líneas desviadas.

#### EJEMPLO 2

- 15 Este ejemplo ilustra el efecto de la concentración de VEEA en la tinta de inyección sobre la fiabilidad de la impresión de inyección.

#### Preparación de la Dispersión de Pigmento D-2

- 20 Se preparó una dispersión de pigmento concentrada D-2 mezclando durante 30 minutos los componentes mencionados en la Tabla 5 mediante un DISPERLUX™ Dissolver (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo) y mezclando posteriormente esta mezcla en un molino de tipo DYNAMILL ECM POLY (de BACHOFEN GmbH) cargado al 42% con perlas de óxido de zirconio estabilizadas con itrio de 0,4 mm de diámetro (“high wear resistant zirconia grinding media”, es decir “medio de triturado de zirconia con alta resistencia al desgaste” de TOSOH Co.), y mezclando durante 140 minutos a una velocidad de rotación de 14,7 m/s. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro.

25

Tabla 5

Componente	Cantidad
PB7	5.145 g
PB15:4	1.855 g
S35000	7000 g
Genorad™ 16	700 g
DPGDA	20.300 g



## ES 2 386 104 T3

El tamaño de partícula medio de la dispersión concentrada D-2, medido con un Nicomp 30 Submicron Particle Analyzer, fue de 106 nm.

### Preparación de tintas de inyección curables por UV

- 5 Las tintas de inyección curables por UV Tinta-8 a Tinta-11 se prepararon añadiendo los componentes mencionados en la Tabla 6 a la dispersión de pigmento negro D-2. El porcentaje en peso (% en peso) de los componentes está basado en el peso total de la tinta de inyección curable por UV.

Tabla 6

% en peso del compuesto :	Tinta-8	Tinta-9	Tinta-10	Tinta-11
Dyspersja D-2	15,00	15,00	15,00	15,00
DPGDA	23,95	8,95	3,95	1,10
VEEA	35,00	50,00	55,00	58,85
M600	10,00	10,00	10,00	9,00
Genorad™ 16	1,00	1,00	1,00	1,00
ITX	5,00	5,00	5,00	5,00
EPD	5,00	5,00	5,00	5,00
TPO	4,95	4,95	4,95	4,95
BYK™ UV3510	0,10	0,10	0,10	0,10

- 10 La viscosidad y la velocidad de curado se determinaron para cada tinta de inyección curable por UV. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

Tinta	Viscosidad (mPa.s)	Velocidad de curado
Tinta-8	7,4	50%
Tinta-9	6,4	50%
Tinta-10	6,1	55%
Tinta-11	5,6	55%

- 15 Las tintas Tinta-8 a Tinta-11 se eyectaron sobre un receptor de tinta mediante un cabezal de impresión del tipo Kyocera KJ4B con una tensión de control de 24 V para producir imágenes con una resolución de 600 x 300 dpi con gotas de 1 gpp. El diámetro de boquilla medía 20 µm.

- 20 Solamente fue posible obtener una impresión por inyección de tinta fiable con las tintas de inyección Tinta-9 a Tinta-11, aunque la tinta de inyección Tinta-8 presentó un porcentaje de pérdida de peso del 8,7% (latencia excelente), mientras que la tinta de inyección Tinta-11 presentó un porcentaje de pérdida de peso del 11,2% (buena latencia). Este hecho queda demostrado en la Figura 4, que muestra los resultados de impresión deficientes obtenidos con la Tinta-8, y en la Figura 5, que muestra los excelentes resultados de impresión obtenidos con la Tinta-11.

Al aplicar la Fórmula (I) según la presente invención, el porcentaje en peso A de VEEA debe situarse entre el 40% en peso y el 80% en peso con respecto al peso total de la tinta. La tinta de inyección Tinta-8 no satisface este criterio, ya que únicamente contiene un 35% en peso del monómero difuncional VEEA. Las tintas de inyección Tinta-9 a Tinta-11 no contienen un monómero monofuncional.

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra el efecto del uso de un monómero monofuncional en la composición de tinta de inyección curable por UV.

Preparación de las Dispersiones de Pigmento D-3 y D-4

- 5 Se prepararon las dispersiones de pigmento concentradas D-3 y D-4 mezclando durante 30 minutos los componentes mencionados en la Tabla 8 mediante un DISPERLUX™ Dissolver (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo) y mezclando posteriormente esta mezcla en un molino de tipo DYNOMILL ECM PRO (de BACHOFEN GmbH) cargado al 42% con perlas de óxido de zirconio estabilizadas con itrio de 0,4 mm de diámetro (“high wear resistant zirconia grinding media”, es decir “medio de triturado de zirconia con alta resistencia al desgaste” de TOSOH Co.), y mezclando durante 13 horas. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro.
- 10

Tabla 8

Componente	Dispersión D-3	Dispersión D-4
PB7	90.000 g	---
PB15:4	---	90.000 g
S35000-sol	225.000 g	225.000 g
Genorad™ 16	5.625 g	5.625 g

Preparación de tintas de inyección curables por UV

- 15 Las tintas de inyección curables por UV Tinta-12 a Tinta-14 se prepararon mezclando los componentes mencionados en la Tabla 10.

Tabla 10

g del compuesto :	Tinta-12	Tinta-13	Tinta-14
Dispersión D-3	13,75	13,75	13,75
Dispersión D-4	5,00	5,00	5,00
M600	6,90	6,00	6,00
VEEA	51,54	56,94	62,44
SR395	10,00	5,00	---
Genorad™ 16	0,81	0,81	0,81
ITX	2,00	2,00	2,00
Irgacure™ 379	2,00	2,00	2,00
Irgacure™ 819	3,00	3,00	3,00
Irgacure™ 907	5,00	5,00	5,00
BYK™ UV3510	0,10	0,10	0,10

- 20 La viscosidad, la velocidad de curado y la pérdida de peso se determinaron para cada tinta de inyección curable por UV. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11

Tinta	Viscosidad (mPa.s)	Velocidad de curado	Pérdida de peso en %	Latencia
Tinta-12	5,6	> 100%	13,4 %	Buena
Tinta-13	5,6	55%	12,2 %	Buena
Tinta-14	5,6	55%	14,7 %	Buena

- 5 Solamente las tintas de inyección curables por UV Tinta-13 y Tinta-14, que contienen menos de 10 % en peso del monómero monofuncional SR395, presentaron una buena velocidad de curado, una buena pérdida de peso y una buena latencia.

## REIVINDICACIONES

1. Una combinación de:

a) un cabezal de impresión por inyección de tinta que presenta una densidad de boquilla de al menos 600 dpi y que está equipado con boquillas con un diámetro externo de boquilla D inferior a 25  $\mu\text{m}$ ; y

5 b) una composición de tinta de inyección curable por UV que contiene entre el 0% en peso y el 10% en peso de uno o más monómeros monofuncionales y al menos A% en peso de acrilato de 2-(2 viniloxietoxi)etilo, en la que ambos porcentajes en peso están basados en el peso total de la composición de tinta de inyección curable por UV; y  
en la que A se define por la Fórmula (I):

10

$$100\% \text{ en peso} - D \times 3,0\% \text{ en peso}/\mu\text{m} \leq A \leq 100\% \text{ en peso} - D \times 1,0\% \text{ en peso}/\mu\text{m}$$

Fórmula (I).

2. La combinación de la reivindicación 1, en la que A se define según la Fórmula (II):

15

$$100\% \text{ en peso} - D \times 2,5\% \text{ en peso}/\mu\text{m} \leq A \leq 100\% \text{ en peso} - D \times 1,5\% \text{ en peso}/\mu\text{m}$$

Fórmula (II).

3. La combinación de la reivindicación 1 o 2, en la que el diámetro externo de boquilla D es de entre 14 y 22  $\mu\text{m}$ .

20

4. La combinación de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la composición de tinta de inyección curable por UV contiene al menos un 10% en peso de un monómero polifuncional con respecto al peso total de la composición de tinta de inyección curable por UV.

5. La combinación de la reivindicación 4, en la que el monómero polifuncional es un acrilato polifuncional que posee dos o más grupos acrilato.

25

6. La combinación de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la composición de tinta de inyección curable por UV contiene un pigmento de color.

7. La combinación de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la composición de tinta de inyección curable por UV tiene una viscosidad  $\leq 8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  a una temperatura de 45 °C y una velocidad de cizallamiento de 1.000  $\text{s}^{-1}$ .

30

8. La combinación de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que todos los compuestos polimerizables en la composición de tinta de inyección curable por UV son acrilatos.

9. La combinación de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la composición de tinta de inyección curable por UV contiene entre el 0% en peso y el 3% en peso de un disolvente orgánico.

10. Un sistema de impresión por inyección de tinta que comprende la combinación definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y un medio de curado por UV o un medio de curado por un haz de electrones.

35

11. Un método de impresión por inyección de tinta que comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar una impresora de inyección de tinta que comprende al menos un cabezal de impresión por inyección de tinta que presenta una densidad de boquilla de al menos 600 dpi y que está equipado con boquillas con un diámetro D inferior a 25  $\mu\text{m}$ ,

40

b) eyectar a una temperatura de entre 30 °C y 50 °C una composición de tinta de inyección curable por UV que contiene entre el 0% en peso y el 10% en peso de uno o más monómeros monofuncionales y al menos A% en peso de acrilato de 2-(2 viniloxietoxi)etilo, en la que ambos porcentajes en peso están basados en el peso total de la composición de tinta de inyección curable por UV; y en la que A se define por la Fórmula (I):

45

$$100\% \text{ en peso} - D \times 3,0\% \text{ en peso}/\mu\text{m} \leq A \leq 100\% \text{ en peso} - D \times 1,0\% \text{ en peso}/\mu\text{m}$$

Fórmula (I),

c) curar la composición de tinta de inyección curable por UV.

12. El método de impresión por inyección de tinta de la reivindicación 11, en el que la impresora de inyección de tinta comprende varios cabezales de impresión por inyección de tinta que presentan una densidad de boquilla de al menos 600 dpi y que están equipados con boquillas con un diámetro D inferior a 25  $\mu\text{m}$ .
- 5 13. El método de impresión por inyección de tinta de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, en el que la impresión se realiza en un paso único.
14. El método de impresión por inyección de tinta de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que la impresión se realiza utilizando un conjunto de tintas de inyección curables por UV que comprende al menos una tinta de inyección cian curable por UV, al menos una tinta de inyección magenta curable por UV, al menos una tinta de inyección amarilla curable por UV y al menos una tinta de inyección negra curable por UV.
- 10 15. El método de impresión por inyección de tinta de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que el volumen de gota es inferior a 20 pL.

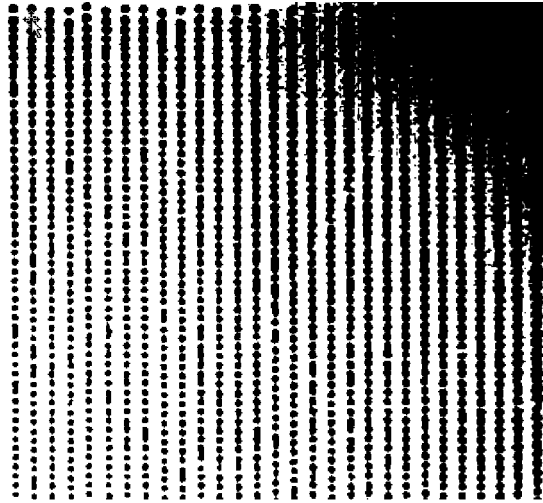


Fig. 1

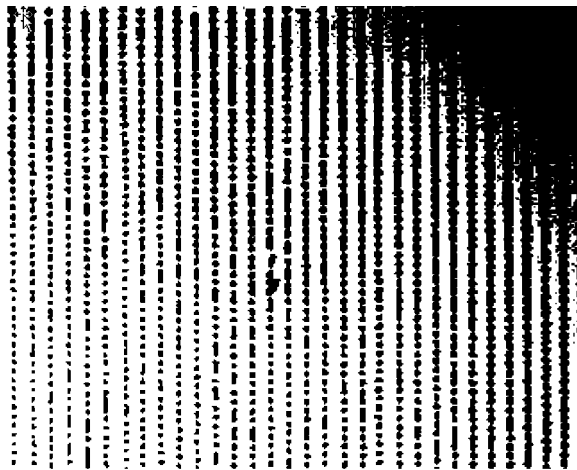


Fig. 2

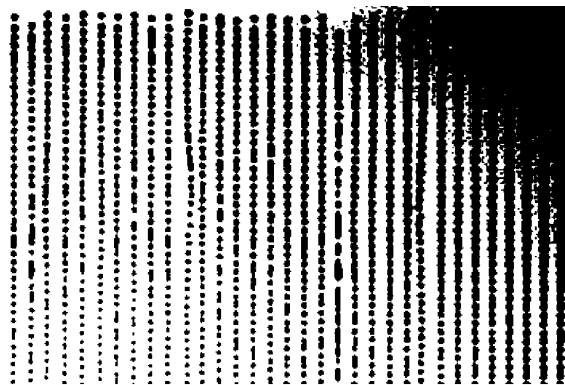


Fig. 3

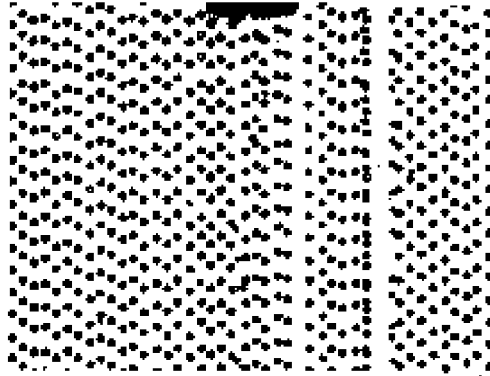


Fig. 4

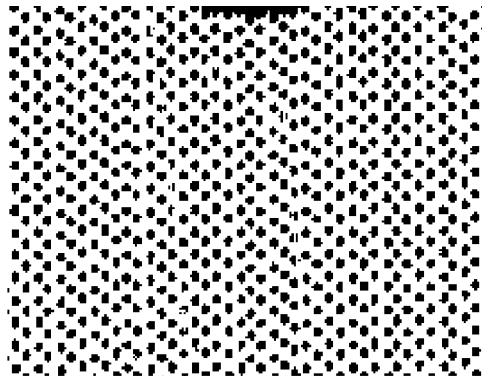


Fig. 5