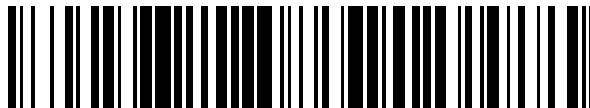


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 341**

51 Int. Cl.:
B41M 7/00 (2006.01)
B41J 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09180074 .8**
96 Fecha de presentación: **21.12.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2335940**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2011**

54 Título: **Método de impresión por inyección de tinta de paso único**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.09.2012

73 Titular/es:
Agfa Graphics N.V.
IP Department 3622 Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

72 Inventor/es:
De Meutter, Stefaan;
Bracke, Peter;
Tilemans, David;
Van Garsse, Joris y
Van Dyck, Geert

74 Agente/Representante:
Temño Ceniceros, Ignacio

ES 2 387 341 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

Método de impresión por inyección de tinta de paso único.

CAMPO DE LA INVENCION

5 La invención hace referencia a métodos de impresión por inyección de tinta de paso único que presentan una alta calidad.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 En la impresión por inyección de tinta, las gotas pequeñas de fluido de tinta se proyectan directamente sobre una superficie receptora de tinta sin contacto físico entre el dispositivo de impresión y el receptor de tinta. El dispositivo de impresión almacena los datos de impresión electrónicamente y 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 En un proceso de impresión de paso único, normalmente los cabezales de impresión por inyección de tinta cubren todo el ancho del receptor de tinta, por lo que pueden permanecer inmóviles mientras la superficie receptora de tinta se transporta bajo los cabezales de impresión por inyección de tinta. Este proceso permite imprimir a una velocidad elevada siempre que sea posible obtener una buena calidad de imagen en una amplia variedad de receptores de tinta.

20 La composición de la tinta de inyección depende del método de impresión por inyección de tinta utilizado y de la naturaleza del receptor de tinta que va a imprimirse. Las tintas curables por UV son más adecuadas para los receptores de tinta no absorbentes que, por ejemplo, las tintas de inyección acuosas o basadas en disolventes. Sin embargo, 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 o tintas basadas en un disolvente en receptores de tinta absorbentes. En particular, una difusión óptima y controlada de la tinta en el receptor de tinta demostró ser problemática.

El documento EP 1199181 A (TOYO INK) describe un método de impresión por inyección de tinta sobre una superficie de un sustrato de resina sintética que comprende las siguientes etapas:

- 25
1. aplicar un tratamiento superficial sobre la superficie con el fin de dotarla de una energía libre superficial específica de $65-72 \text{ mJ/m}^2$
 2. proporcionar una tinta curable mediante haz de energía de activación con una tensión superficial de 25-40 mN/m
 3. descargar la tinta sobre la superficie que tiene una energía libre superficial específica con un dispositivo de impresión por inyección de tinta formando así partes imprimidas con dicha tinta sobre la superficie y
 - 30 4. proyectar un haz de energía de activación sobre las partes imprimidas.

35 El método descrito en el documento EP 1199181 A (TOYO INK) parece mostrar que la energía superficial de la superficie receptora de tinta debe ser superior a la energía superficial de la tinta. Aún así, en los ejemplos, aunque la energía superficial de los cuatro sustratos de resina sintética sin tratar (ABS, PBT, PE y PS) era superior a la energía superficial de las cuatro tintas distintas, no se observó una buena "calidad de imagen", es decir, una buena propagación de la tinta. Los tratamientos superficiales utilizados en los ejemplos para aumentar la energía libre superficial del receptor de tinta fueron tratamientos de corona y tratamientos de plasma. Puesto que la vida útil de estos tratamientos superficiales es bastante limitada, resulta más ventajoso incorporar el equipo de tratamiento superficial a la impresora de inyección de tinta, lo que convierte a dicha impresora en un dispositivo más complejo y menos económico.

40 El documento EP 2053104 A (AGFA GRAPHICS) describe un método de impresión por inyección con tintas curables por radiación para fabricar bolsas de plástico impresas utilizando una impresora de inyección de paso único, en la que un sustrato polimérico imprimado presenta una energía superficial S_{sub} al menos 4 mN/m inferior a la tensión superficial S_{liq} del fluido de impresión por inyección de tinta curable por radiación no acuoso.

45 Por lo general, la tensión superficial utilizada para caracterizar una tinta de inyección es su tensión superficial "estática". Sin embargo, la impresión por inyección de tinta es un proceso dinámico en el que la tensión superficial cambia notablemente en un periodo de tiempo medido en decenas de milisegundos. Las moléculas activas superficiales se dispersan u orientan en superficies de nueva formación a distintas velocidades. Dependiendo del tipo de molécula y del medio que la rodea, reducen la tensión superficial a ritmos distintos. Estas superficies de nueva formación no solo incluyen la superficie de la gota de tinta que sale de la boquilla de un cabezal de impresión, sino que también incluyen la superficie de la gota de tinta que se deposita sobre el receptor de tinta. La tensiometría de presión máxima de burbuja es la única técnica que permite medir las tensiones superficiales dinámicas de las soluciones tensioactivas en el breve rango temporal de los milisegundos. Un tensiómetro de anillo o placa tradicional no es capaz de medir estos cambios tan rápidos.

50

El documento EP 1645605 A (TETENAL) describe una tinta de inyección endurecida por radiación en la que la tensión

superficial dinámica del primer segundo debe caer hasta al menos 4 mN/m con el fin de mejorar la adhesión sobre una amplia variedad de sustratos. Según el párrafo [0026], la tensión superficial dinámica de la tinta medida mediante tensiometría de presión máxima de burbuja fue de 37 mN/m a una edad de superficie de 10 ms y 30 mN/m a una edad de superficie de 1.000 ms.

5 La propagación de una tinta de inyección curable por UV sobre un receptor de tinta puede además controlarse mediante un curado parcial o un tratamiento de "curado por fijación", en el que la gota de tinta se "fija", es decir, se inmoviliza y se evitan posibles propagaciones adicionales. Por ejemplo, el documento WO 2004/002746 (INCA) describe un método de impresión por inyección de tinta para imprimir una zona de un sustrato en diversos pasos utilizando una tinta curable. Este método consiste en depositar un primer paso de tinta en la zona; curar parcialmente la tinta depositada en el primer paso; depositar un segundo paso de tinta en la zona; y curar por completo la tinta en la zona.

10 El documento WO 03/074619 (DOTRIX/SERICOL) describe un proceso de impresión por inyección de tinta de paso único que comprende las etapas de aplicar una primera gota de tinta a un sustrato y posteriormente aplicar una segunda gota de tinta sobre la primera gota de tinta sin solidificación intermedia de la primera gota de tinta. En este proceso la viscosidad, la tensión superficial o la velocidad de curado de la primera y la segunda gota son distintas. En estos ejemplos, se describió el uso de una impresora de inyección de paso único de alta velocidad para imprimir tintas curables por UV sobre un sustrato de PVC mediante un proceso de impresión de húmedo sobre húmedo, en el que la primera gota de tinta y las gotas de tinta posteriores no se curan, es decir, no se irradian antes de aplicar la siguiente gota de tinta. De este modo se consigue aumentar la propagación de la tinta gracias al aumento del volumen de tinta de las gotas de tinta combinadas en el sustrato. Sin embargo, aunque es posible aumentar la propagación de la tinta de esta manera, las gotas próximas del receptor de tinta tienden a coalescer y sangrar las unas sobre las otras, especialmente sobre receptores de tinta no absorbentes que tienen una energía superficial pequeña.

15 Se observan problemas de homogeneidad de la brillantez al aumentar la velocidad de impresión, como, por ejemplo, en la impresión de inyección de tinta de paso único. El documento EP 1930169 A (AGFA GRAPHICS) describe un método de impresión por inyección de tinta curable por UV que utiliza un primer conjunto de pasos de impresión durante los cuales se realiza un curado parcial, seguido de un segundo conjunto de pasos durante los cuales no se realiza un curado parcial con el fin de mejorar la homogeneidad de la brillantez.

20 Por tanto, es deseable poder imprimir imágenes con inyección de tinta, en especial sobre receptores de tinta no absorbentes que tienen una energía superficial pequeña, mediante una impresión de inyección de tinta de paso único que presente una propagación de tinta suficiente sin necesidad de contar con un tratamiento superficial (como un tratamiento de corona) y no presente problemas de coalescencia, sangrado y homogeneidad de la brillantez.

RESUMEN DE LA INVENCION

25 Sorprendentemente, se ha descubierto que se obtuvieron imágenes imprimidas mediante inyección de tinta de paso único que presentaban una excelente calidad de imagen sin necesidad de contar con un tratamiento superficial, como un tratamiento de corona, incluso sobre receptores de tinta no absorbentes con una energía superficial pequeña, controlando la tensión superficial dinámica de la tinta en combinación con al menos un tratamiento de curado parcial en un periodo temporal muy breve después de que la gota se depositase sobre el receptor de tinta.

Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, las realizaciones preferidas de la presente invención proporcionan un método de impresión por inyección de tinta de paso único, tal y como se define en la Reivindicación 1.

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

40 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

El término "tinta curable por radiación" significa que la tinta es curable por radiación UV o por haz de electrones.

El término "receptor de tinta de inyección sustancialmente no absorbente" hace referencia a cualquier receptor de tinta de impresión por inyección que cumpla con al menos uno de los dos criterios siguientes:

1) La penetración de la tinta en el receptor de tinta de inyección no supera los 2 µm,

45 2) No desaparece más del 20% de una gota de 100 pL eyectada sobre la superficie del receptor de tinta de inyección en el mismo en un lapso de 5 segundos. Si existen una o más capas recubiertas, el espesor en seco debe ser inferior a 5 µm. Los expertos en la técnica pueden utilizar un método analítico estándar para determinar si un receptor de tinta se ajusta a uno o a ambos de los criterios mencionados anteriormente relativos al receptor de tinta sustancialmente no absorbente. Por ejemplo, tras eyectar la tinta sobre la superficie receptora de tinta, es posible retirar una porción del receptor de tinta para su examen mediante microscopía electrónica de transmisión con el fin de determinar si la profundidad de penetración de la tinta es superior a 2 µm. En el siguiente artículo se puede consultar más información sobre los métodos analíticos: DESIE, G, et al. *Influence of Substrate Properties in Drop on Demand Printing* [Influencia de las propiedades del sustrato en las gotas en la impresión a demanda]. *Proceedings of Imaging Science and Technology's 18th International Conference on Non Impact Printing* [Resultados del 18º Congreso Internacional de Ciencias y Tecnología de la Imagen en la Impresión sin Impacto]. 2002, p. 360-365.

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.

Métodos de impresión por inyección de tinta de paso único

- 5 El método de impresión por inyección de tinta de paso único de la presente invención comprende las siguientes etapas:
- a) proporcionar un conjunto de tintas de inyección curables por radiación que comprende al menos una primera tinta de inyección curable por radiación y una segunda tinta de inyección curable por radiación que tienen una tensión superficial dinámica máxima de 30 mN/m, medida por tensiometría de presión máxima de burbuja a una edad de superficie de 50 ms y a una temperatura de 25°C;
 - 10 b) eyectar una primera tinta de inyección curable por radiación sobre un receptor de tinta de inyección que se desplaza a una velocidad de impresión de al menos 35 m/min.;
 - c) curar, al menos parcialmente, la primera tinta de inyección sobre el receptor de tinta dentro de un rango de 40 a 500 ms después de que la primera tinta de inyección se depositase sobre el receptor de tinta;
 - d) eyectar una segunda tinta de inyección curable por radiación sobre la primera tinta de inyección al menos parcialmente curada; y
 - 15 e) curar, al menos parcialmente, la segunda tinta de inyección dentro de un rango de 40 a 500 ms después de que la segunda tinta de inyección se depositase sobre la primera tinta de inyección.

En una realización preferida del método de impresión por inyección de tinta de paso único, el receptor de tinta de inyección es un receptor de tinta de inyección sustancialmente no absorbente.

- 20 En una realización preferida del método de impresión por inyección de tinta de paso único, el receptor de tinta de inyección se desplaza a una velocidad de impresión de al menos 50 m/min.

En una realización preferida del método de impresión por inyección de tinta de paso único, la primera tinta de inyección y/o la segunda tinta de inyección se cura al menos parcialmente en el rango de entre 40 y 420 ms, más preferiblemente en el rango de entre 50 y 200 ms.

- 25 En una realización preferida del método de impresión por inyección de tinta de paso único, el tratamiento de curado al menos parcial de la primera tinta de inyección y/o de la segunda tinta de inyección comienza después de al menos 100 ms.

En una realización preferida del método de impresión por inyección de tinta de paso único, la primera y segunda tinta de inyección parcialmente curadas se someten a un tratamiento de curado final dentro de 2,5 s, más preferiblemente dentro de 2,0 s.

- 30 En una realización preferida del método de impresión por inyección de tinta de paso único, la superficie del receptor de tinta presenta una energía superficial libre específica máxima de 30 mJ/m².

Impresoras de inyección

- 35 Una impresora de inyección de paso único adecuada según la presente invención es un aparato configurado para realizar el método de impresión por inyección de tinta de paso único descrito anteriormente.

Los expertos en la técnica conocen el concepto y la construcción de una impresora de inyección de paso único. Un ejemplo de este tipo de impresoras de inyección de paso único es :Dotrix Modular, disponible a través de Agfa Graphics. Una impresora de inyección de paso único empleada para imprimir una tinta curable por UV sobre un receptor de tinta suele contener uno o más cabezales de impresión por inyección de tinta, medios para transportar el receptor de tinta bajo el/los cabezal(es) de impresión, algún método de curado (por UV o por haz de electrones) y un sistema electrónico para controlar el procedimiento de impresión.

- 40 Preferiblemente, la impresora de inyección de paso único es al menos capaz de imprimir tintas de inyección cian (C), magenta (M), amarilla (Y) y negra (K). En una realización preferida, el conjunto de tintas de inyección CMYK usado en la impresora de inyección de paso único puede ampliarse con tintas adicionales como tinta roja, verde, azul, naranja y/o violeta 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 y reducir la granulación.

Cabezales de impresión por inyección de tinta

- 50 Las tintas curables por radicación 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 una superficie receptora, que se mueve con

respecto al/los cabezal(es) de impresión.

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.

5

10

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.

15

En las denominadas impresoras de inyección de pasos múltiples, el cabezal de impresión por inyección de tinta escanea bidireccionalmente en sentido transversal toda la superficie móvil receptora de tinta, pero en un "proceso de impresión de paso único", la impresión se realiza 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 un 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 el (los) cabezal(es) de impresión. Todas las tintas curables deben curarse posteriormente corriente abajo de la zona de impresión mediante medios de curado por radiación.

20

Al evitar el escaneado transversal del cabezal de impresión, es posible obtener velocidades de impresión elevadas. Según el método de impresión por inyección de tinta de paso único de la presente invención, la velocidad de impresión es de al menos 35 m/min, más preferiblemente de al menos 50 m/min. La resolución del método de impresión por inyección de tinta de paso único de la presente invención debe ser de al menos 180 dpi, más preferiblemente de al menos 300 dpi. El receptor de tinta utilizado en el método de impresión por inyección de tinta de paso único de la presente invención tiene preferiblemente un ancho de al menos 240 mm, más preferiblemente de al menos 300 mm y resulta especialmente preferible que el ancho sea de al menos 500 mm.

25

30

Medios de curado

Una impresora de inyección de paso único adecuada de la presente invención comprende los medios de curado necesarios para proporcionar un tratamiento de curado parcial y un tratamiento de curado final. Las tintas curables por radiación pueden curarse mediante exposición a radiación actínica. Preferiblemente, estas tintas curables contienen un fotoiniciador que permite el curado por radiación, preferiblemente por radiación ultravioleta.

35

En la realización preferida, se utiliza una fuente de radiación fija. La fuente de radiación instalada es preferiblemente una fuente de radiación alargada que se extiende transversalmente por toda la superficie receptora de tinta que va a curarse y que se sitúa detrás del cabezal de impresión por inyección.

40

Existe una multitud de fuentes de radiación ultravioleta, incluyendo 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 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

45

- UV-B : de 320 nm a 290 nm

- UV-C : de 290 nm a 100 nm.

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-A para el curado parcial, por ejemplo una lámpara dopada con plomo, y una fuente UV rica en UV-C para el curado final, por ejemplo una lámpara no dopada.

50

En una realización preferida del aparato configurado para realizar el método de impresión por inyección de tinta de paso único de la presente invención, las tintas de inyección curables por radiación se someten a un tratamiento de curado final por haz de electrones o mediante una lámpara de mercurio.

En una realización preferida del aparato configurado para realizar el método de impresión por inyección de tinta de paso único de la presente invención, el curado parcial se realiza mediante LEDs ultravioleta.

En la presente invención se emplea un curado parcial para mejorar la calidad de imagen de una imagen de tinta de impresión imprimida con una impresora de inyección de paso único utilizando tintas de inyección con una tensión superficial dinámica máxima de 30 mN/m medida mediante tensiometría de presión máxima de burbuja a una edad de superficie de 50 ms y una temperatura de 25 °C.

5 Los términos “curado parcial” y “curado completo” hacen referencia al grado de curado, es decir, al porcentaje de grupos funcionales convertidos, y puede determinarse mediante, por ejemplo, espectroscopia infrarroja transformadora de Fourier en tiempo real (RT-FTIR), un método conocido por los expertos en la técnica de las fórmulas curables. Un curado parcial se define como un grado de curado en el que se convierten al menos el 5%, preferiblemente el 10%, de los grupos funcionales de la fórmula recubierta. Un curado completo se define como un grado de curado en el que el
10 aumento en el porcentaje de grupos funcionales convertidos, con una mayor exposición a la radiación (tiempo y/o dosis), es despreciable. Un curado completo se corresponde con un porcentaje de conversión inferior al 10%, preferiblemente al 5%, con respecto al porcentaje de conversión máximo definido por la asíntota horizontal del gráfico de la RT-FTIR (porcentaje de conversión con respecto a la energía de curado o el tiempo de curado).

15 Para facilitar el curado, la impresora de inyección de tinta preferiblemente 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.

Tintas de inyección

20 Las tintas de inyección curables por radiación usadas en el método de impresión por inyección de tinta de paso único de la presente invención son preferiblemente tintas de inyección curables por radiación UV. Preferiblemente, las tintas curables contienen al menos un fotoiniciador.

25 En un conjunto de tintas de inyección curables por radiación para un método de impresión por inyección de tinta de paso único, se prefiere que todas las tintas tienen una tensión superficial dinámica máxima de 30 mN/m, medida por tensiometría de presión máxima de burbuja a una edad de superficie de 50 ms y a una temperatura de 25°C.

30 Las tintas de inyección curables por radiación contienen preferiblemente uno o más colorantes, más preferiblemente uno o preferiblemente pigmentos de color. Preferiblemente, el conjunto de tintas de inyección curables 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, naranja y/o violeta 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 y reducir la granulación.

35 Preferiblemente, la tinta de inyección curable por radiación también contiene al menos un tensioactivo para que la tinta de inyección tenga una tensión superficial dinámica máxima de 30 mN/m, medida por tensiometría de presión máxima de burbuja a una edad de superficie de 50 ms y a una temperatura de 25°C.

40 La tinta de inyección curable por radiación es una tinta de inyección no acuosa. El término "no acuoso" hace referencia a un vehículo líquido que no debe contener agua. Sin embargo, algunas veces puede presentarse una pequeña cantidad de agua, generalmente inferior al 5% en peso con respecto al peso total de la tinta. Esta agua no se añade intencionadamente, sino que entra en la formulación a través de otros componentes en forma de contaminación, como por ejemplo disolventes orgánicos polares. Las cantidades de agua superiores al 5% en peso tienden a hacer que las tintas de inyección no acuosas sean inestables, por lo que, por orden de preferencia creciente, el contenido de agua es inferior al 1% en peso en relación con el peso total del medio de dispersión o no hay contenido de agua alguno.

45 La tinta de inyección curable por radiación no contiene, preferiblemente, un componente evaporable, aunque en ocasiones puede resultar ventajoso incorporar una cantidad pequeña de un disolvente orgánico para mejorar la adhesión a la superficie de un sustrato 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, particularmente preferiblemente de entre el 0,1 y el 5,0% en peso, con respecto al peso total de la tinta curable.

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

55 La viscosidad de las tintas de inyección curables por radiación es, preferiblemente, inferior a 100 mPa.s a una temperatura de 30°C y una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹. La viscosidad de la tinta de inyección a la temperatura de eyección es preferiblemente inferior a 30 mPa.s, más preferiblemente inferior a 15 mPa.s y lo más preferiblemente de entre 2 y 10 mPa.s a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹ y una temperatura de eyección de entre 10°C y 70°C.

La tinta de inyección curable por radiación puede contener además al menos un inhibidor.

Agentes tensioactivos

5 Los tensioactivos se conocen para su uso en tintas de inyección para reducir la tensión superficial de la tinta y para reducir el ángulo de contacto sobre el sustrato, es decir, para mejorar la humectación del sustrato por la tinta. Por otro lado, la tinta de inyección debe cumplir con un criterio de rendimiento riguroso para expulsarse adecuadamente con precisión y fiabilidad elevadas y durante un periodo de tiempo extendido. Para conseguir la humectación del sustrato por la tinta y un rendimiento de expulsión elevado, típicamente, la tensión superficial de la tinta se reduce por la adición de uno o más tensioactivos. En el caso de tintas de inyección curables, sin embargo, la tensión superficial de la tinta de inyección no se determina sólo por la cantidad y tipo del tensioactivo, sino también por los compuestos polimerizables, los dispersantes poliméricos y otros aditivos en la composición de tinta.

10 Las tintas curables por radiación usadas en el método de impresión por inyección de tinta de paso único de la presente invención tienen una tensión superficial dinámica máxima de 30 mN/m, y preferiblemente también una tensión superficial estática máxima de 24 mN/m, más preferiblemente una tensión superficial estática máxima 22 mN/m.

15 Las tintas curables por radiación utilizadas en el método de impresión por inyección de tinta de paso único de la presente invención contienen preferiblemente tensioactivos de silicona, ya que resulta más fácil y efectivo controlar las tensiones superficiales dinámicas bajas con tensioactivos de silicona que con tensioactivos fluorados.

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 con respecto al peso total de la tinta curable por radiación y, particularmente, en una cantidad total inferior al 5% en peso con respecto al peso total de la tinta curable por radiación.

20 En una realización preferida, las tintas curables por radiación usadas en el método de impresión por inyección de tinta de paso único de la presente invención contienen al menos 0,6% en peso de un tensioactivo de silicona con respecto al peso total de la tinta, más preferiblemente al menos 1,0% en peso de un tensioactivo de silicona con respecto al peso total de la tinta.

25 Las siliconas de silicona son típicamente siloxanos y pueden ser alcoxilados, modificados con poliéter, hidroxifuncionales modificados con poliéter, modificados con amina, modificados con epoxi y otras modificaciones o combinaciones de los mismos. Los siloxanos preferidos son poliméricos, por ejemplo polidimetilsiloxano.

Las tintas curables por radiación usadas en el método de impresión por inyección de tinta de paso único de la presente invención contienen, preferiblemente, un tensioactivo basado en polidimetilsiloxano modificado con poliéter.

30 En las tintas curables por radiación usadas en el método de impresión por inyección de tinta de paso único de la presente invención, puede utilizarse un compuesto fluorado o un compuesto de silicona como tensioactivo, preferiblemente un tensioactivo reticulable, especialmente para aplicaciones de envasado de alimentos. Por lo tanto, se prefiere utilizar un tensioactivo polimerizable, es decir un monómero copolimerizable que tenga efectos tensioactivos, por ejemplo acrilatos modificados con silicona, metacrilatos modificados con silicona, siloxanos acrilados, siloxanos modificados con acrílico modificado con poliéter, acrilatos fluorados y metacrilatos fluorados. Estos acrilatos pueden ser acrilatos monofuncionales, difuncionales, trifuncionales o acrilatos de una funcionalidad aún superior.

35 Preferiblemente, las tintas curables por radiación usadas en el método de impresión por inyección de tinta de paso único de la presente invención contienen un tensioactivo de silicona polimerizable.

En una realización preferida del método de impresión por inyección de tinta de paso único de la presente invención, el tensioactivo de silicona polimerizable es un (met)acrilato modificado con silicona o un siloxano (met)acrilado.

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

45 Monómeros y oligómeros

Los monómeros y oligómeros utilizados en las dispersiones y tintas pigmentadas curables por radiación, 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.

Cualquier monómero u oligómero capaz de experimentar una polimerización por radicales libres puede usarse como compuesto polimerizable. También puede emplearse una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros. Los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad, y puede utilizarse una

mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros mono-, di-, o trifuncionales y de una funcionalidad superior. La viscosidad de las composiciones y tintas curables por radiación puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y los oligómeros.

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

Una clase preferida de monómeros y oligómeros son los acrilatos de éter vinílico tales como los descritos en el documento US 6310115 (AGFA). Los compuestos particularmente preferidos son (met)acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo y lo más preferiblemente, el compuesto es acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo.

Colorantes

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

15 Los pigmentos pueden 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, 3^a edición, Wiley - VCH, 2004, ISBN 3527305769.

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

20 También pueden utilizarse cristales mixtos. 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.

25 También es posible utilizar mezclas de pigmentos en las dispersiones de pigmento. 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.

30 Pueden utilizarse pigmentos no orgánicos en las dispersiones de pigmento. 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.

35 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.

40 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 Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus 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. Los ajustes de medición del BI90plus son : 5 ensayos a 23 °C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

45 Sin embargo, en el caso de dispersiones de pigmento blanco, 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 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 WO 2008/074548 (AGFA GRAPHICS) describen pigmentos de dióxido de titanio adecuados.

Preferiblemente, los pigmentos están presentes en una proporción del 0,01 al 15% en peso, más preferiblemente en una proporción del 0,05 al 10% en peso y lo más preferiblemente en una proporción del 0,1 al 5% en peso con respecto al peso total de la dispersión de pigmento. Para las dispersiones de pigmento blanco, 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 dispersión de pigmento. Una 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.

Dispersantes poliméricos

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. Preferiblemente, los dispersantes copoliméricos presentan las siguientes composiciones de polímero:

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

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,
- dispersantes TEGO™ DISPERS™, de EVONIK,
- dispersantes EDAPLAN™, de MÜNZING CHEMIE,
- dispersantes ETHACRYL™, de LYONDELL,
- dispersantes GANEX™, de ISP,
- dispersantes DISPEX™ y EFKA™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC,

- dispersantes DISPONER™, de DEUCHEM, y
- dispersantes JONCRYL™, de JOHNSON POLYMER;

5 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.

El dispersante polimérico se utiliza, preferiblemente, en una proporción del 2 al 600% en peso, más preferiblemente del 5 al 200% en peso y lo más preferiblemente del 50 al 90% en peso con respecto al peso del pigmento.

Sinergistas de dispersión

10 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.

15 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.

20 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 Cu-ftalocianina 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.

25 Fotoiniciadores

El fotoiniciador es preferiblemente un iniciador de radicales libres. Un fotoiniciador de radicales libres es un compuesto químico que inicia la polimerización de monómeros y oligómeros cuando se expone a radiación actínica mediante la formación de un radical libre.

30 Pueden distinguirse dos tipos de fotoiniciadores de radicales libres para uso en la tinta o la dispersión de pigmento de la presente invención. Un iniciador Norrish Tipo I es un iniciador que se desdobra tras la excitación produciendo el radical iniciador de forma inmediata. Un iniciador Norrish Tipo II es un fotoiniciador que se activa mediante radiación actínica y forma radicales libres por abstracción de hidrógeno a partir de un segundo compuesto que se convierte en el verdadero radical libre iniciador. Este segundo compuesto se denomina co-iniciador o sinergista de polimerización. Tanto los fotoiniciadores de Tipo I como los de Tipo II pueden emplearse en la presente invención solos o combinados.

35 Los foto-iniciadores adecuados se describen en CRIVELLO, J.V., *et al.* VOLUME III: Photoinitiators for Free Radical Cationic, 2ª edición, editado por BRADLEY, G. Londres, Reino Unido: John Wiley and Sons Ltd, 1998. pág. 287-294.

40 Ejemplos específicos de fotoiniciadores pueden incluir, sin limitación, los siguientes compuestos o combinaciones de los mismos: benzofenona y benzofenonas sustituidas, 1-hidrox ciclohexil 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, 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.

45 Entre los fotoiniciadores adecuados disponibles en el mercado se incluyen Irgacure™ 184, Irgacure™ 500, Irgacure™ 907, Irgacure™ 369, 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, Lucirin™ 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..

50 Los fotoiniciadores catiónicos adecuados incluyen compuestos que forman ácidos apróticos o ácidos Brønsted tras la exposición a luz ultravioleta y/o visible suficiente para iniciar la polimerización. El fotoiniciador usado puede ser un único compuesto, una mezcla de dos o más compuestos activos o una combinación de dos o más compuestos diferentes, es decir, coiniciadores. Los ejemplos no limitantes de fotoiniciadores catiónicos adecuados son sales de arildiazonio, sales de diaryliodonio, sales de triarilsulfonio, sales de triarilselenonio y similares.

Sin embargo, por razones de seguridad, especialmente en aplicaciones de envasado de alimentos, el fotoiniciador es 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, como por ejemplo 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 no polimerizables con un peso molecular en este rango no son fotoiniciadores de difusión con impedimento. Lo más preferiblemente, el fotoiniciador de difusión con impedimento es un fotoiniciador polimerizable.

Un fotoiniciador de difusión con impedimento adecuado puede contener uno o más grupos funcionales fotoiniciadores derivados de un fotoiniciador del tipo Norrish I seleccionado de entre el grupo que consiste en benzoinéteres, bencil cetales, α,α -dialcoxiacetofenonas, α -hidroxialquilfenonas, α -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina, α -halocetonas, α -halosulfonas y α -halofenilgloxalatos.

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

Otros fotoiniciadores de difusión con impedimento adecuados son descritos en EP 2053101 A (AGFA GRAPHICS) en los párrafos [0074] y [0075] para fotoiniciadores difuncionales y multifuncionales, en los párrafos [0077] a [0080] para fotoiniciadores poliméricos y en los párrafos [0081] a [0083] para fotoiniciadores polimerizables.

Una cantidad preferida de fotoiniciador es de entre el 0 y el 50% en peso con respecto al peso total de la tinta o dispersión de pigmento curable por radiación, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 20% en peso con respecto al peso total de la tinta o dispersión de pigmento curable por radiación, y lo más preferiblemente de entre el 0,3 y el 15% en peso con respecto al peso total de la tinta o dispersión de pigmento curable por radiación.

Con el fin de aumentar la fotosensibilidad adicionalmente, la tinta curable por radiación puede contener, además, co-iniciadores. Ejemplos adecuados de co-iniciadores pueden categorizarse en 4 grupos :

- (1) aminas alifáticas terciarias tales como metildietanolamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, trietilamina y N-metilmorfolina,
 - (2) aminas aromáticas tales como amilparadimetilaminobenzoato, 2-n-butoxietyl-4-(dimetilamino) benzoato, 2-(dimetilamino)etylbenzoato, etil-4-(dimetilamino)benzoato y 2-ethylhexil-4-(dimetilamino)benzoato, y
 - (3) aminas (met)acriladas tales como dialquilamino alquil(met)acrilatos (por ejemplo dietilaminoetylacrilato) o N-morfolinoalquil-(met)acrilatos (por ejemplo N-morfolinoetyl-acrilato).
- Se prefieren aminobenzoatos como co-iniciadores.

Cuando se utilizan uno o más co-iniciadores en la tinta curable por radiación, estos co-iniciadores son preferiblemente, por razones de seguridad, co-iniciadores de difusión con impedimento, especialmente en aplicaciones de envasado de alimentos.

Un co-iniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente de entre el grupo que consiste en co-iniciadores di- o multifuncionales no poliméricos, co-iniciadores oligoméricos o poliméricos y co-iniciadores polimerizables. Más preferiblemente, el co-iniciador de difusión con impedimento se selecciona de entre el grupo que consiste en co-iniciadores poliméricos y co-iniciadores polimerizables. Lo más preferiblemente, el co-iniciador de difusión con impedimento es un co-iniciador polimerizable que comprende al menos un grupo (met)acrilato, más preferiblemente al menos un grupo acrilato.

Los co-iniciadores de difusión con impedimento preferidos son los co-iniciadores polimerizables descritos en EP 2053101 A (AGFA GRAPHICS) en los párrafos [0088] y [0097].

Los co-iniciadores de difusión con impedimento preferidos incluyen un co-iniciador polimérico que posee una arquitectura polimérica dendrítica, más preferiblemente una arquitectura polimérica hiperramificada. Los co-iniciadores poliméricos hiperramificados preferidos se describen en el documento US 2006014848 (AGFA).

Una cantidad preferida de co-iniciador de difusión con impedimento en la tinta curable por radiación es de entre el 0,1 y el 50% en peso con respecto al peso total de la tinta, más preferiblemente de entre el 0,5 y el 25% en peso con respecto al peso total de la tinta y lo más preferiblemente de entre el 1 y el 10% en peso con respecto al peso total de la tinta.

Inhibidores de polimerización

La tinta de inyección curable por radiación puede 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 y pirogalol.

- 5 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 Cytac Surface Specialties.

- 10 Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización puede reducir la sensibilidad de la tinta al curado, es preferible que se determine la cantidad capaz de evitar la polimerización antes del mezclado. Preferiblemente, la cantidad de un inhibidor de polimerización es inferior al 2% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

Preparación de dispersiones de pigmento y tintas

Las dispersiones de pigmento pueden prepararse precipitando o moliendo el pigmento en el medio de dispersión en presencia del dispersante.

- 15 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.

- 20 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.

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

La dispersión de pigmento puede contener más de un pigmento y la dispersión de pigmento o la tinta puede 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.

- 30 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.

- 40 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.

- 45 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.

EJEMPLOS

- 50 Métodos de medición

1. Sangrado

El sangrado entre colores de las tintas sucede cuando se solapan dos colores y se crea una mezcla de color no

deseada. Se evaluó el sangrado imprimiendo líneas de 100 µm de un color en una amplia zona de impresión de un color distinto, por ejemplo, una línea negra sobre una zona amplia de color amarillo. La evaluación se realizó según los criterios descritos en la Tabla 1.

Tabla 1

Criterio	Observación
++	sin sangrado
+	sangrado prácticamente invisible al microscopio
-	sangrado visible al microscopio
--	algo de sangrado detectado a simple vista
---	sangrado detectado a simple vista

5

2. Coalescencia

El receptor de tinta de inyección debe hallarse ya humedecido con las tintas de inyección, con el fin de que no se produzca lo que se denomina "puddling", es decir, una coalescencia de gotas de tinta adyacentes que formen gotas más grandes sobre la superficie del receptor de tinta de inyección. La evaluación visual se realizó según los criterios descritos en la Tabla 2.

Tabla 2

Criterio	Observación
++	sin coalescencia
+	prácticamente sin coalescencia
-	coalescencia
--	prácticamente coalescencia completa
---	coalescencia completa

10

3. Brillantez

Se imprimió un trozo cuadrado de 10x10 cm de rojo, verde y azul. Las diferencias en la propagación y el curado de las tintas de inyección producen una falta de homogeneidad de brillantez visible a simple vista. La evaluación visual se realizó según los criterios descritos en la Tabla 3.

Tabla 3

Criterio	Observación
++	sin falta de homogeneidad de brillantez visible
+	prácticamente sin falta de homogeneidad de brillantez visible
-	pequeña falta de homogeneidad de brillantez visible
--	falta de homogeneidad de brillantez importante visible
---	falta de homogeneidad de brillantez muy importante visible

15

4. Tensión superficial dinámica

La tensión superficial dinámica (DST) se midió mediante un Bubble Pressure Tensiometer BP2, disponible a través de KRÜSS. Se colocó la tinta de inyección en un recipiente termostático del tensiómetro a una temperatura de 25 °C. Se sumergió un capilar de vidrio silanizado con un radio de capilar de 0,221 mm a una profundidad de 10 mm en la tinta. Se midió la tensión superficial en función a la edad de superficie utilizando el software Labdesk y aire como gas formador de burbujas.

5. Tensión superficial estática

La tensión superficial estática de los líquidos curables y de las tintas curables se midió mediante un tensiómetro del tipo KRÜSS K9 de KRÜSS GmbH, Alemania, a una temperatura de 25°C tras 60 segundos.

10. 6. Energía superficial

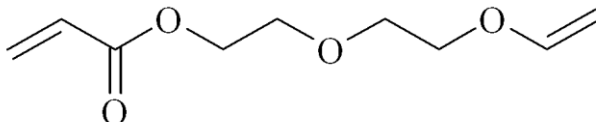
La energía superficial de un sustrato se midió mediante un conjunto de rotuladores de test que contienen líquidos que presentan una tensión superficial definida de entre 30 y 44 mN/m, disponible a través de ARCOTEST, Alemania.

Un resultado de medición de la energía superficial de entre 36 y 38 mJ/m² (= mN/m) significa que la tinta roja de un rotulador de test que presenta una tensión superficial de 36 mN/m resulta en un derramamiento de la tinta roja, en tanto que la tinta roja de un rotulador de test que presenta una tensión superficial de 38 mN/m no resulta en un derramamiento de la tinta roja.

Materiales

Salvo que se especifique otra cosa, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de Aldrich Chemical Co. (Bélgica) o Acros Organics (Bélgica). El "agua" utilizada en los ejemplos fue agua desmineralizada.

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

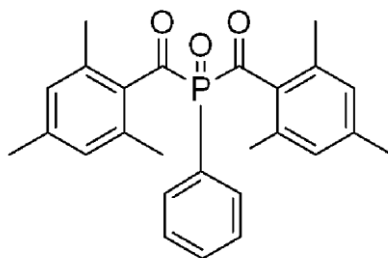


DPGDA es dipropilenglicoldiacrilato de SARTOMER.

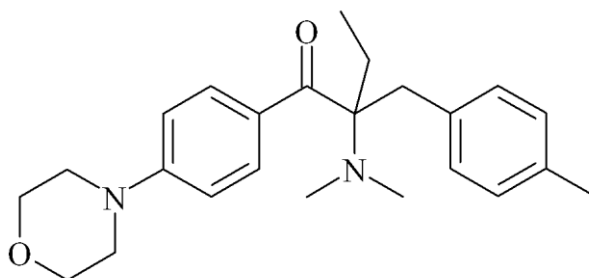
M600 es hexaacrilato de dipentaeritritol y una abreviatura para Miramer™ M600, disponible a través de RAHN AG.

25. 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 :



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



Irgacure™ 907 es 2-metil-1-[4-(metilitio)fenil]-2-morfolino-propan-1-ona, un fotoiniciador disponible a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS

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

5 PY150 es una abreviatura para Chromophtal™ Yellow LA2, un pigmento C.I. Pigment Yellow 150 de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

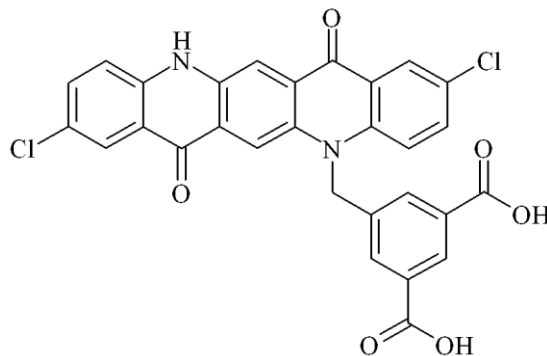
PV19/PR202 es Cromophtal™ Jet Magenta 2BC, un cristal mixto de los pigmentos C.I. Pigment Violet 19 y C.I. Pigment Red 122, disponible a través de CIBA-GEIGY.

PB7 es una abreviatura para Special Black™ 550, negro de humo, disponible a través de EVONIK DEGUSSA.

10 SOLSPERSE™ 35000 es un hiperdispersante de polietilenimina-poliéster de NOVEON.

S35000 es una solución al 35% en peso de SOLSPERSE™ 35000 en DPGDA.

SYN es el sinergista de dispersión que corresponda a la Fórmula (A):



Fórmula (A)

15 y se sintetizó de la misma manera como se describe en el Ejemplo 1 del documento WO 2007/060254 (AGFA GRAPHICS) para el sinergista QAD-3.

BYK™ UV3510 es un agente de mojado basado en polidimetilsiloxano modificado con poliéter, disponible a través de BYK CHEMIE GMBH.

INHIB es una mezcla formando un inhibidor de polimerización cuya composición se indica en la Tabla 4.

20

Tabla 4

Componente	% en peso
DPGDA	82,4
p-metoxifenol	4,0
2,6-di-terc-butil-4-metilfenol	10,0
Cupferron™ AL	3,6

Cupferron™ AL es aluminio de N- nitrosufenilhidroxilamina disponible a través de WAKO CHEMICALS LTD.

HIFI es una película de poliéster sustancialmente no absorbente disponible bajo el nombre de HiFi™ PMX749 a través de HiFi Industrial Film (UK), que presenta una energía superficial de 37 mJ/m².

5 IG es un cartón blanqueado disponible bajo el nombre de Invercote™ G (180 g/m²) a través de Iggesund Paperboard AB (Suecia), que presenta una energía superficial de 45 mJ/m².

Impresora de inyección

10 Se utilizó una impresora de inyección de paso único diseñada específicamente equipada con un chasis en el que se instaló un motor lineal. El carro del motor lineal se acopló a una mesa de sustrato. Los receptores de tinta se sujetan a la mesa de sustrato mediante un sistema de succión por vacío. Se construyó un puente sobre el chasis perpendicular a la dirección del motor lineal. Conectado al puente se instaló una carcasa que contenía cuatro cabezales de impresión por inyección de tinta (de tipo KJ4A disponibles a través de Kyocera). Se realizaron los ajustes mecánicos necesarios en la carcasa con el fin de alinear los cabezales de impresión de manera que cada uno de ellos pudiese imprimir la misma superficie de la mesa de sustrato que se desplaza bajo ellos en un solo paso.

15 El motor lineal y los cabezales de impresión por inyección de tinta se controlaron mediante un programa específico y circuitos electrónicos independientes. Fue posible sincronizar el motor lineal y los cabezales de impresión por inyección de tinta gracias a que los impulsos del codificador del motor lineal también se transmitían a los circuitos electrónicos que controlaban los cabezales de impresión por inyección de tinta. Los impulsos de encendido de los cabezales de impresión por inyección de tinta se sincronizaron con los impulsos del codificador del motor lineal, con lo que se consiguió sincronizar el movimiento de la mesa de sustrato con el cabezal de impresión por inyección de tinta. El software que controlaba los cabezales de impresión era capaz de traducir cualquier imagen codificada con CMYK en señales de control para los cabezales de impresión.

20 Los medios de curado por UV incluían cinco lámparas de vapor de mercurio extraíbles y conectadas a dos raíles fijos. Se colocó una lámpara de vapor de mercurio dopada con plomo inmediatamente detrás de cada uno de los cuatro cabezales de impresión por inyección de tinta para obtener un curado por fijación. La quinta lámpara de vapor de mercurio sin dopar se colocó al final de los dos raíles fijos una vez que la mesa de sustrato traspasó los cuatro cabezales de impresión por inyección de tinta y las cuatro lámparas de vapor de mercurio dopadas con plomo correspondientes, con el fin de proporcionar un curado final. La orientación y la potencia de salida de la luz UV de estas lámparas se ajustó individualmente. Al colocar las lámparas de vapor de mercurio dopadas con plomo más cerca o más lejos del cabezal de impresión, se consiguió aumentar o reducir el tiempo de curado después de la eyección.

30 Cada uno de los cabezales de impresión estaba equipado con su propio suministro de tinta. El circuito principal era un circuito de lazo cerrado, en el que una bomba impulsaba la circulación. Este circuito comenzaba desde un depósito colector instalado inmediatamente junto al cabezal de impresión por inyección de tinta, pasaba por una membrana de desgasificación y posteriormente a través de un filtro y la bomba hasta volver al depósito colector. La membrana era impermeable a la tinta, aunque permeable al aire. Al aplicar una fuerte presión sobre uno de los lados de la membrana, se extraía el aire de la tinta ubicada al otro lado de la membrana.

35 El depósito colector cumple tres funciones. Contiene una cantidad de tinta desgasificada permanentemente que puede suministrarse al cabezal de impresión por inyección de tinta. En segundo lugar, se ejerce una pequeña presión negativa en el depósito colector para evitar fugas de tinta desde el cabezal de impresión y con el fin de formar un menisco en la boquilla de la tinta de inyección. La tercera función consiste en que permite supervisar el nivel de tinta del circuito mediante un flotador ubicado en el depósito colector.

40 Asimismo, se conectaron dos canales cortos al lazo cerrado: un canal de entrada y otro de salida. Al recibir una señal del flotador ubicado en el depósito colector, se recuperaba una cantidad de tinta desde el recipiente de almacenamiento de tinta a través del canal de entrada hasta el circuito cerrado justo antes de la membrana de desgasificación. El canal de salida corto transcurría desde el depósito colector hasta el cabezal de impresión por inyección de tinta, en el que se consume la tinta, es decir, se eyecta sobre el receptor de tinta.

Tintas de inyección

Las dispersiones de pigmento concentradas para los conjuntos de tintas de inyección CMYK se prepararon de manera similar.

Preparación de la dispersión concentrada de pigmento cian DIS-C

50 Se preparó una dispersión concentrada de pigmento cian DIS-C mezclando durante 30 minutos los componentes mencionados en la Tabla 5 en un recipiente de 20 litros. El recipiente fue después conectado a un molino del tipo Bachofen DYNOMILL ECM Pilot con un volumen interior de 1,5 litros, cargado al 63% con perlas de zirconio estabilizadas con itrio de 0,4 mm de diámetro. Se dejó circular la mezcla por el molino durante 2 horas con un tasa de flujo de alrededor de 2 litros por minuto y una velocidad de rotación en el molino de aproximadamente 13 m/s. Una vez finalizada la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro y se transfirió en un recipiente de 55 10 litros.

Tabla 5

Componente	Cantidad (en g)
PB15:4	1400
S35000	4000
INHIB	70
DPGDA	1530

Preparación de la dispersión concentrada de pigmento magenta DIS-M

5 Se preparó una dispersión concentrada de pigmento magenta DIS-M mezclando durante 30 minutos los componentes mencionados en la Tabla 6 en un recipiente de 20 litros. El recipiente fue después conectado a un molino del tipo Bachofen DYNOMILL ECM Pilot con un volumen interior de 1,5 litros, cargado al 63% con perlas de zirconio estabilizadas con itrio de 0,4 mm de diámetro. Se dejó circular la mezcla por el molino durante 2 horas con un tasa de flujo de alrededor de 2 litros por minuto y una velocidad de rotación en el molino de aproximadamente 13 m/s. Una vez finalizada la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro y se transfirió en un recipiente de 10 litros.

Tabla 6

Componente	Cantidad (en g)
PV19/PR202	1050
SYN	15
S35000	3000
INHIB	70
DPGDA	2865

Preparación de la dispersión concentrada de pigmento amarillo DIS-Y

15 Se preparó una dispersión concentrada de pigmento amarillo DIS-Y mezclando durante 30 minutos los componentes mencionados en la Tabla 7 en un recipiente de 20 litros. El recipiente fue después conectado a un molino del tipo Bachofen DYNOMILL ECM Pilot con un volumen interior de 1,5 litros, cargado al 63% con perlas de zirconio estabilizadas con itrio de 0,4 mm de diámetro. Se dejó circular la mezcla por el molino durante 2 horas con un tasa de flujo de alrededor de 2 litros por minuto y una velocidad de rotación en el molino de aproximadamente 13 m/s. Una vez finalizada la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro y se transfirió en un recipiente de 20 litros.

Tabla 7

Componente	Cantidad (en g)
PY150	1050
S35000	3000
INHIB	70
DPGDA	2880

Preparación de la dispersión concentrada de pigmento negro DIS-K

- 5 Se preparó una dispersión concentrada de pigmento negro DIS-K mezclando durante 30 minutos los componentes mencionados en la Tabla 8 en un recipiente de 20 litros. El recipiente fue después conectado a un molino del tipo Bachofen DYNOMILL ECM Pilot con un volumen interior de 1,5 litros, cargado al 63% con perlas de zirconio estabilizadas con itrio de 0,4 mm de diámetro. Se dejó circular la mezcla por el molino durante 2 horas con un tasa de flujo de alrededor de 2 litros por minuto y una velocidad de rotación en el molino de aproximadamente 13 m/s. Una vez finalizada la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro y se transfirió en un recipiente de 10 litros.

Tabla 8

Componente	Cantidad (en g)
PB7	1050
S35000	3000
INHIB	70
DPGDA	2880

10 Preparación de los conjuntos de tintas de inyección Conjunto-1 a Conjunto-4

La preparación de todas las tintas de inyección se realizó de la misma manera. Por ejemplo, se preparó la tinta de inyección cian C-1 combinando la dispersión concentrada de pigmento cian DIS-C con monómeros, fotoiniciadores, un tensioactivo,... para así obtener la composición indicada para la tinta de inyección C-1 en Tabla 9.

- 15 En el conjunto de tintas de inyección Conjunto-1 de la Tabla 9, todas las tintas de inyección tienen una tensión superficial estática de 22 mN/m y una tensión superficial dinámica de 40 mN/m.

Tabla 9

% en peso	C-1	M-1	Y-1	K-1
VEEA	62,34	63,45	63,59	62,34
DPGDA	12,56	14,60	11,31	12,56
M600	6,00	1,80	6,60	6,00
ITX	2,00	2,00	2,00	2,00
Irgacure™ 819	3,00	3,00	3,00	3,00
Irgacure™ 907	5,00	5,00	5,00	5,00
Irgacure™ 379	2,00	2,00	2,00	2,00
PB15:4	3,00	---	---	0,80
PV19/PR202	---	3,50	---	---
PY150	---	---	2,70	---
PB7	---	---	---	2,20
SYN	---	0,05	---	---

ES 2 387 341 T3

S35000	3,00	3,50	2,70	3,00
INHIB	1,00	1,00	1,00	1,00
BYK™ UV3510	0,10	0,10	0,10	0,10

En el conjunto de tintas de inyección Conjunto-2 de la Tabla 10, todas las tintas de inyección tienen una tensión superficial estática de 22 mN/m y una tensión superficial dinámica de 31 mN/m.

Tabla 10

% en peso	C-2	M-2	Y-2	K-2
VEEA	62,14	63,25	63,39	62,14
DPGDA	12,56	14,60	11,31	12,56
M600	6,00	1,80	6,60	6,00
ITX	2,00	2,00	2,00	2,00
Irgacure™ 819	3,00	3,00	3,00	3,00
Irgacure™ 907	5,00	5,00	5,00	5,00
Irgacure™ 379	2,00	2,00	2,00	2,00
PB15:4	3,00	---	---	0,80
PV19/PR202	---	3,50	---	---
PY150	---	---	2,70	---
PB7	---	---	---	2,20
SYN	---	0,05	---	---
S35000	3,00	3,50	2,70	3,00
INHIB	1,00	1,00	1,00	1,00
BYK™ UV3510	0,30	0,30	0,30	0,30

5

En el conjunto de tintas de inyección Conjunto-3 de la Tabla 11, todas las tintas de inyección tienen una tensión superficial estática de 22 mN/m y una tensión superficial dinámica de 30 mN/m.

10

Tabla 11

% en peso	C-3	M-3	Y-3	K-3
VEEA	61,84	62,95	63,09	61,84
DPGDA	12,56	14,60	11,31	12,56
M600	6,00	1,80	6,60	6,00
ITX	2,00	2,00	2,00	2,00
Irgacure™ 819	3,00	3,00	3,00	3,00
Irgacure™ 907	5,00	5,00	5,00	5,00
Irgacure™ 379	2,00	2,00	2,00	2,00
PB15:4	3,00	---	---	0,80
PV19/PR202	---	3,50	---	---
PY150	---	---	2,70	---
PB7	---	---	---	2,20
SYN	---	0,05	---	---
S35000	3,00	3,50	2,70	3,00
INHIB	1,00	1,00	1,00	1,00
BYK™ UV3510	0,60	0,60	0,60	0,60

En el conjunto de tintas de inyección Conjunto-4 de la Tabla 12, todas las tintas de inyección tienen una tensión superficial estática de 22 mN/m y una tensión superficial dinámica de 28 mN/m.

5

Tabla 12

% en peso	C-4	M-4	Y-4	K-4
VEEA	61,44	62,55	62,69	61,44
DPGDA	12,56	14,60	11,31	12,56
M600	6,00	1,80	6,60	6,00
ITX	2,00	2,00	2,00	2,00
Irgacure™ 819	3,00	3,00	3,00	3,00
Irgacure™ 907	5,00	5,00	5,00	5,00

Irgacure™379	2,00	2,00	2,00	2,00
PB15:4	3,00	---	---	0,80
PV19/PR202	---	3,50	---	---
PY150	---	---	2,70	---
PB7	---	---	---	2,20
SYN	---	0,05	---	---
S35000	3,00	3,50	2,70	3,00
INHIB	1,00	1,00	1,00	1,00
BYK™ UV3510	1,00	1,00	1,00	1,00

Resultados y evaluación

5 Se imprimieron los conjuntos de tintas de inyección Conjunto-1 a Conjunto-4 en un orden de impresión de "negro-cian-magenta-amarillo" con la impresora de inyección de paso único diseñada específicamente a velocidades de impresión de 35 m/min y 50 m/min sobre un receptor de tinta de inyección sustancialmente no absorbente HIFI. Cuando la tinta de inyección está parcialmente curada por UV después de depositarse sobre el receptor de tinta, el retardo temporal antes del curado parcial es el que se indica en la Tabla 13. Todas las tintas de inyección se sometieron a un curado final de respectivamente 1728 ms y 2469 ms tras la eyección de la primera tinta de inyección a una velocidad de impresión de 50 m/min y 35 m/min respectivamente. Se evaluaron el sangrado, la coalescencia y la brillantez de todas las muestras imprimidas y los resultados se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13

Muestra impresa	Conjunto de tintas	Velocidad de impresión (m/min)	Curado parcial por UV (ms)	Sangrado	Coalescencia	Brillantez
COMP-1	Conj.-1	50	no	---	--	--
COMP-2			138	-	-	++
COMP-3			414	--	--	++
COMP-4			690	--	--	-
COMP-5			966	--	--	--
COMP-6	35	35	no	---	---	--
COMP-7			197	--	-	++
COMP-8			591	--	--	++
COMP-9			986	--	--	-
COMP-10			1380	--	--	--

ES 2 387 341 T3

COMP-11	Conj.-2	50	no	-	--	--
COMP-12			138	-	-	++
COMP-13			414	-	+	+
COMP-14			690	-	-	-
COMP-15			966	-	-	--
COMP-16		35	ninguno	-	--	--
COMP-17			197	+	-	++
COMP-18			591	-	-	++
COMP-19			986	-	-	+
COMP-20			1380	-	-	--
COMP-21		Conj.-3	50	no	-	-
INV-1	138			+	+	++
INV-2	414			+	+	++
COMP-22	690			-	-	+
COMP-23	966			+	-	--
COMP-24	35		no	-	-	--
INV-3			197	+	+	++
COMP-25			591	++	+	++
COMP-26			986	++	-	+
COMP-27			1380	-	-	--
COMP-28	Conj.-4	50	no	-	-	--
INV-4			138	++	+	++
INV-5			414	+	+	++
COMP-29			690	++	+	++
COMP-30			966	+	-	--
COMP-31		35	no	-	-	--
INV-6			197	++	+	++

ES 2 387 341 T3

COMP-32			591	+	-	++
COMP-33			986	-	-	+
COMP-34			1380	+	-	--

De la Tabla 13 se desprende que únicamente los conjuntos de tintas Conjunto-3 y Conjunto-4, en los que todas las tintas de inyección curables por radiación presentaban una tensión superficial dinámica máxima de 30mN/m, eran capaces de producir muestras impresas que presentasen una calidad de imagen superior en el periodo temporal específico para un curado parcial por UV de 50 a 500 ms.

Se repitió el mismo experimento de impresión sustituyendo el receptor de tinta de inyección sustancialmente no absorbente HIFI por un receptor de tinta de inyección absorbente IG. Se volvieron a evaluar el sangrado, la coalescencia y la brillantez de todas las muestras impresas, y los resultados se recogen en la Tabla 14.

Tabla 14

Muestra impresa	Conjunto de tintas	Velocidad de impresión (m/min)	Curado parcial por UV (ms)	Sangrado	Coalescencia	Brillantez	
COMP-35	Conj.-1	50	no	--	---	--	
COMP-36			138	--	-	++	
COMP-37			414	--	--	++	
COMP-38			690	--	--	-	
COMP-39			966	--	-	--	
COMP-40		35	ninguno	--	---	--	
COMP-41			197	--	-	++	
COMP-42			591	--	--	++	
COMP-43			986	--	---	-	
COMP-44			1380	--	---	--	
COMP-45		Conj.-2	50	no	--	--	--
COMP-46				138	++	+	++
COMP-47	414			-	-	+	
COMP-48	690			--	--	-	
COMP-49	966			--	--	--	
COMP-50	35		no	--	--	--	

ES 2 387 341 T3

COMP-51			197	++	+	++
COMP-52			591	-	-	++
COMP-53			986	-	-	+
COMP-54			1380	--	--	--
COMP-55	Conj.-3	50	no	--	-	--
INV-7			138	++	+	++
INV-8			414	++	+	++
COMP-56			690	++	+	+
COMP-57			966	-	--	--
COMP-58		35	no	--	-	--
INV-9			197	++	+	++
COMP-59			591	++	+	++
COMP-60			986	+	+	+
COMP-61			1380	-	--	--
COMP-62			Conj.-4	50	no	--
INV-10	138	++			++	++
INV-11	414	++			+	+
COMP-63	690	-			-	++
COMP-64	966	-			-	--
COMP-65	35	no		--	+	--
INV-12		197		++	++	++
COMP-66		591		+	++	++
COMP-67		986		++	-	+
COMP-68		1380		-	-	--

De la Tabla 14 se desprende que de nuevo únicamente los conjuntos de tintas Conjunto-3 y Conjunto-4 fueron capaces de producir muestras impresas que presentasen una calidad de imagen superior. A pesar de ello, el uso de un receptor de tinta de inyección absorbente IG permitió obtener un resultado en cierto modo favorable, ya que incluso es posible obtener buenos resultados fuera del periodo temporal específico para un curado parcial por UV de 50 a 500 ms o con tintas que tienen una tensión superficial dinámica superior a 30 mN/m.

REIVINDICACIONES

1. Un método de impresión por inyección de tinta de paso único que comprende las siguientes etapas :
 - a) proporcionar un conjunto de tintas de inyección curables por radiación que comprende al menos una primera tinta de inyección curable por radiación y una segunda tinta de inyección curable por radiación que tienen una tensión superficial dinámica máxima de 30 mN/m, medida por tensiometría de presión máxima de burbuja a una edad de superficie de 50 ms y a una temperatura de 25°C,
 - b) eyectar una primera tinta de inyección curable por radiación sobre un receptor de tinta de inyección que se desplaza a una velocidad de impresión de al menos 35 m/min.,
 - c) curar, al menos parcialmente, la primera tinta de inyección sobre el receptor de tinta dentro de un rango de 40 a 500 ms después de que la primera tinta de inyección se depositase sobre el receptor de tinta,
 - d) eyectar una segunda tinta de inyección curable por radiación sobre la primera tinta de inyección al menos parcialmente curada, y
 - e) curar, al menos parcialmente, la segunda tinta de inyección dentro de un rango de 40 a 500 ms después de que la segunda tinta de inyección se depositase sobre el receptor de tinta.
2. El método de impresión por inyección de tinta de paso único de la reivindicación 1, en el que el receptor de tinta de inyección es un receptor de tinta de inyección sustancialmente no absorbente.
3. El método de impresión por inyección de tinta de paso único de la reivindicación 1 o 2, en el que el receptor de tinta de inyección se desplaza a una velocidad mínima de impresión de 50 m/min.
4. El método de impresión por inyección de tinta de paso único de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la primera tinta de inyección y/o la segunda tinta de inyección se cura al menos parcialmente dentro de 200 ms.
5. El método de impresión por inyección de tinta de paso único de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el tratamiento de curado al menos parcial de la primera tinta de inyección y/o la segunda tinta de inyección comienza después de al menos 100 ms.
6. El método de impresión por inyección de tinta de paso único de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la primera tinta de inyección y/o la segunda tinta de inyección contiene al menos 0,6% en peso de un tensioactivo de silicona con respecto al peso total de la tinta.
7. El método de impresión por inyección de tinta de paso único de la reivindicación 6, en el que el tensioactivo de silicona es un tensioactivo de polidimetilsiloxano modificado con poliéter.
8. El método de impresión por inyección de tinta de paso único de la reivindicación 6 o 7, en el que el tensioactivo de silicona es un tensioactivo de silicona polimerizable.
9. El método de impresión por inyección de tinta de paso único de la reivindicación 8, en el que el tensioactivo de silicona polimerizable es un (met)acrilato modificado con silicona o un siloxano (met)acrilado.
10. El método de impresión por inyección de tinta de paso único de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la primera tinta de inyección y la segunda tinta de inyección tienen una tensión superficial estática máxima de 24 mN/m.
11. El método de impresión por inyección de tinta de paso único de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la primera y segunda tinta de inyección parcialmente curadas se someten a un tratamiento de curado final dentro de 2,5 s.
12. Un aparato configurado para realizar el método de impresión por inyección de tinta de paso único de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. El aparato de la reivindicación 12, en el que el curado parcial se realiza mediante LEDs ultravioletas.
14. El aparato de la reivindicación 12 o 13, en el que el tratamiento de curado final se realiza por haz de electrones o mediante una lámpara de mercurio.