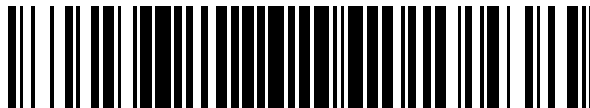


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 609**

51 Int. Cl.:
C09D 11/10 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10194858 .6**
96 Fecha de presentación: **24.10.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2325270**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.05.2011**

54 Título: **Líquidos y tintas curables para aplicaciones a juguetes y embalajes de alimentos**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.11.2012

73 Titular/es:
AGFA GRAPHICS N.V. (100.0%)
IP Department 3622 Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

72 Inventor/es:
LOCCUFIER, JOHAN y
CLAES, ROLAND

74 Agente/Representante:
TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 390 609 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

Líquidos y tintas curables para aplicaciones a juguetes y embalajes de alimentos.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a tintas curables, más particularmente a tintas de inyección curables y a su uso en métodos de impresión por inyección de tinta, para aplicaciones en juguetes y de envasado de alimentos.

10 Antecedentes de la invención

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.

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

- basadas en agua, el mecanismo de secado implica la absorción, penetración y evaporación;
- basadas en disolvente, el secado implica esencialmente la evaporación;
- basadas en aceite, el secado implica la absorción y penetración;
- fusión en caliente ('hot melt') o cambio de fases, en las que la tinta es líquida a la temperatura de eyección pero
- 25 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.

30 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 pueden imprimirse también sobre receptores de tinta no absorbentes. Debido a los requisitos térmicos que plantean las tintas de fusión en caliente en los sustratos, especialmente las tintas curables por radiación se han ganado el interés de la industria en aplicaciones de impresión por inyección de tinta.

35 Los residuos que pueden migrar en las capas curadas de tinta de inyección en juguetes o en envasado de alimentos, pueden presentar un riesgo sanitario y, en consecuencia, deben mantenerse en un mínimo absoluto. En general, las tintas curables por UV contienen colorantes, monómeros, fotoiniciadores y sinergistas de polimerización. Las medidas conocidas para reducir los extraíbles del sistema de fotoiniciación de las capas de tinta curadas incluyen el uso de fotoiniciadores poliméricos o copolimerizables y sinergistas, en lugar de los compuestos de bajo peso molecular habituales.

40 Por ejemplo, el documento US 2006014848 (AGFA) describe tintas de inyección curables por radiación, que comprenden un co-iniciador polimérico que comprende un núcleo de polímero dendrítico con al menos un grupo funcional co-iniciador como grupo final. Las aminas alifáticas y aminas aromáticas se incluyen como grupos funcionales de co-iniciación. La arquitectura de polímero dendrítico permite obtener un bajo contenido de extraíbles y, al mismo tiempo, minimizar el aumento de viscosidad de la tinta.

50 Los colorantes usados en las tintas de inyección curables pueden ser tintes, aunque generalmente son pigmentos de color que junto con un dispersante polimérico fijado a la superficie del pigmento normalmente son muy difíciles de extraer. El problema remanente para los extraíbles incluye los monómeros. El uso de oligómeros polimerizables o polímeros reticulables, en lugar de monómeros de bajo peso molecular, sólo es posible hasta una cierta cantidad en la tinta, debido a las limitaciones de la impresión por inyección de tinta, que requiere que las tintas posean una baja viscosidad a la temperatura de eyección.

55 En general, las tintas de inyección curables se curan por radiación. El curado térmico y el curado por haz de electrones de las tintas de inyección son alternativas para el curado por radiación más preferido, más particularmente curado por radiación UV. El mecanismo de polimerización normalmente es polimerización por radicales libres o polimerización catiónica. Hay una creencia generalizada de que las tintas de inyección catiónicas serían más adecuadas para aplicaciones de envasado de alimentos. Las tintas de inyección catiónicas tienden a polimerizar más lentamente que las tintas de inyección polimerizables por radicales libres, pero en una mayor extensión. Esto significa que las tintas de inyección curables por radicales libres polimerizan mucho más rápido, pero la capa de imagen curada contiene más extraíbles, es decir, monómeros no reaccionados

60 El documento US 6803112 (SUN CHEMICAL) describe un método para producir una película de envasado de bajo contenido de extraíbles, a partir de una composición acuosa curable por radiación actínica, que contiene un compuesto soluble en agua que tiene, al menos, un grupo polimerizable por radiación, α,β -etilénicamente insaturado, y agua como componentes esenciales, realizado mediante la aplicación de la composición acuosa a una superficie

que después se irradia en una sola etapa con radiación actínica en presencia del agua, formando de esta manera una película curada en la que menos de 50 ppb del compuesto soluble en agua, o sus componentes residuales, pueden extraerse mediante un simulante alimentario.

5 La volatilidad de algunos de estos monómeros en las tintas de inyección curables contribuye también a olores desagradables desde la materia impresa. Para aplicaciones de impresión no alimentarias, estos olores desagradables se han camuflado por adición de desodorantes. Por ejemplo, el documento US 2005287476 (KONICA MINOLTA) describe composiciones fotocurables que comprenden un compuesto fotopolimerizable, un fotoiniciador y un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en un desodorante, un perfume y un
10 antioxidante. También el documento EP 1721943 A (FUJI) describe el uso de fragancias en una tinta curable.

Por lo tanto, sería deseable tener tintas de inyección curables que combinen lo mejor de ambas opciones, es decir, la alta velocidad de curado de las tintas de inyección curables por radicales libres y el curado completo de las tintas de inyección curables catiónicamente. Adicionalmente, continúa existiendo una necesidad de tintas de inyección
15 curables por radiación que no provoquen un mal olor, sin añadir desodorantes o perfumes.

Descripción de la invención

Objetos de la invención

20 Un objeto de la invención es proporcionar tintas de inyección que presenten un curado completo mejorado y una alta velocidad de curado, haciéndolas más adecuadas para aplicaciones de envasados de alimentos.

Otro objeto de la invención es proporcionar tintas de inyección que presenten una buena estabilidad.

25 Otro objeto de la invención es proporcionar una materia impresa que no presente o apenas presente olores desagradables, sin usar desodorantes para enmascarar el olor desagradable.

Estos y otros objetos de la invención resultarán evidentes a partir de la descripción posterior en este documento.

Resumen de la invención

Se encontró que las tintas de inyección presentaban un curado completo mejorado y una alta velocidad de curado, así como adhesión mejorada y una reducción de olores desagradables usando una composición específica que
35 comprende una cantidad suficiente de monómeros específicos. Se encontraron cantidades muy bajas de extraíbles después del curado completo, lo que abrió la perspectiva para las aplicaciones de tinta de inyección curable por radiación para alimentos y juguetes.

Los objetos de la invención se han conseguido con un líquido curable por radicales libres tal y como se define en la reivindicación 1.

Los objetos de la invención se han conseguido también con un método de impresión por inyección de tinta tal y como se define en la reivindicación 11.

45 Otras ventajas y realizaciones de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción.

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
50 pertinentes.

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
55 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 solicitud como una abreviatura de Colour Index (índice de Color).

60 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.

Los términos "% en peso" y "porcentaje en peso" tienen todos el mismo significado.

65 La expresión "radiación actínica", como se usa en la descripción de la presente invención, significa radiación

electromagnética capaz de iniciar reacciones fotoquímicas.

La expresión “radiación ultravioleta”, como se usa en la descripción de la presente invención, significa radiación electromagnética en el intervalo de longitud de onda de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 nanómetros.

5

Líquidos y tintas curables

El líquido curable por radicales libres o la tinta curable por radicales libres de acuerdo de la presente invención no contiene un iniciador, en el que la composición polimerizable del líquido consiste esencialmente en : a) 25-100% en peso de uno o más compuestos polimerizables A que comprenden al menos un grupo acrilato G1 y al menos un segundo grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado G2 seleccionado del grupo que consiste en un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo aliléster, b) 0-55% en peso de uno o más compuestos polimerizables B seleccionado(s) del grupo que consiste en acrilatos monofuncionales y acrilatos difuncionales, y c) 0-55% en peso de uno o más compuestos polimerizables C seleccionado(s) del grupo que consiste en acrilatos trifuncionales, acrilatos tetrafuncionales, acrilatos pentafuncionales y acrilatos hexafuncionales, con la condición de que si el porcentaje en peso de los compuestos B es > 24% en peso, el porcentaje en peso de los compuestos C sea > 1% en peso, y en el que todos los porcentajes en peso de A, B y C están basados en el peso total de la composición polimerizable, y con la condición de que al menos un compuesto polimerizable B o C sea presente en la composición polimerizable, en el que la composición polimerizable incluye un agente tensioactivo fluorado polimerizable, un agente tensioactivo polimerizable basado en silicona o un inhibidor polimerizable.

El líquido curable de acuerdo con la presente invención es preferiblemente una tinta de inyección líquida curable, más preferiblemente una tinta de inyección líquida curable por radiación y lo más preferiblemente una tinta de inyección líquida curable por radiación UV.

25

El líquido curable es preferiblemente parte de un conjunto de tintas de inyección en el que al menos una, más preferiblemente todas las tintas, tienen una composición curable de acuerdo con la presente invención.

El líquido curable puede contener uno o más pigmentos de color como colorante, y en este momento los expertos en la técnica se refieren al mismo como tinta curable en lugar de líquido curable.

30

Preferiblemente, un conjunto de tintas de inyección curables comprende al menos una tinta de inyección curable amarilla (Y), al menos una tinta de inyección curable cian (C) y al menos una tinta de inyección curable magenta (M) y preferiblemente también al menos una tinta de inyección curable negra (K). El conjunto de tintas de inyección CMYK puede ampliarse también con tintas adicionales, tales como rojo, verde, azul y/o naranja para ampliar adicionalmente la gama de colores de la imagen. El conjunto de tintas CMYK puede ampliarse también mediante la combinación de tintas de densidad total y de baja densidad, tanto de tintas de color y/o tintas negras para mejorar la calidad de la imagen, disminuyendo la granulación.

35

En una realización preferida, el conjunto de tintas de inyección curable por radiación es un conjunto de tintas de inyección de pigmentos curables por UV.

40

El líquido o tinta curable puede contener también al menos un inhibidor.

El líquido o tinta curable puede contener también al menos un tensioactivo.

45

El líquido o tinta curable es más preferiblemente un líquido o tinta de inyección no acuoso. La expresión “no acuoso” se refiere a un vehículo líquido que no debe contener agua. Sin embargo, en ocasiones, una pequeña cantidad, generalmente inferior al 5% en peso de agua con respecto al peso total de la tinta, puede estar presente. Esta agua no se añade intencionalmente, sino que entra en la formulación a través de otros componentes en forma de contaminación, tal 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, preferiblemente el contenido de agua es inferior al 1% en peso con respecto al peso total del medio de dispersión y, más preferiblemente, no hay nada de agua presente.

50

El líquido o tinta curable 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, en cada caso, al peso total de la tinta curable.

60

Preferiblemente, la tinta curable pigmentada 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 la dispersión de la tinta. Preferiblemente, al menos la tinta magenta contiene un sinergista de dispersión. Puede usarse una mezcla de sinergistas de dispersión para mejorar adicionalmente la estabilidad de la

65

dispersión.

Preferiblemente, la viscosidad de la tinta es inferior a 100 mPa.s a 30°C y a una velocidad de cizalla de 100 s⁻¹. Preferiblemente, la viscosidad de la tinta de inyección es inferior a 30 mPa.s, más preferiblemente inferior a 15 mPa.s y lo más preferiblemente entre 2 y 10 mPa.s, a una velocidad de cizalla de 100 s⁻¹ y una temperatura de eyección entre 10 y 70°C.

Los compuestos polimerizables usados en la tinta curable, 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.

15 Compuestos polimerizables A

El líquido curable por radicales libres para la impresión por inyección de tinta de materiales de envasado de alimentos contiene uno o más compuestos polimerizables A que comprenden al menos un grupo acrilato G1 y al menos un segundo grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado G2 seleccionado del grupo que consiste en un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo aliléster.

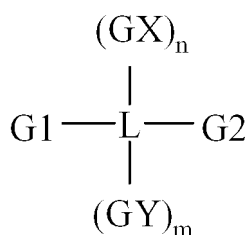
Los agentes tensioactivos polimerizables y los inhibidores polimerizables deben considerarse como un compuesto polimerizable B del líquido curable por radicales libres de la presente invención. Por lo tanto, el porcentaje en peso del (de los) compuesto(s) polimerizable(s) A debe ser inferior a 100. En este caso, el contenido de compuesto A del líquido curable o de la tinta curable de la presente invención es, preferiblemente, inferior al 99% en peso, más preferiblemente inferior al 98% en peso y lo más preferiblemente inferior al 98% en peso con respecto, en cada caso, al peso total de la composición polimerizable.

El líquido curable o la tinta curable de la presente invención incluye una composición polimerizable que consiste esencialmente en uno o más compuestos polimerizables A y opcionalmente uno o más compuestos polimerizables B y/o compuestos polimerizables C. La expresión "que consiste esencialmente en" en la presente invención significa que otros compuestos polimerizables diferentes de los compuestos A, B y C pueden usarse siempre y cuando no conduzcan a grandes cantidades de extraíbles desde la capa curada. Por ejemplo, un compuesto polimerizable que tiene dos grupos viniléter pero sin un grupo acrilato puede añadirse a la composición polimerizable del líquido o tinta curable sólo en pequeñas cantidades, sin provocar grandes cantidades de extraíbles. Las cantidades del 25% en peso o mayores de un compuesto de diviniléter basado en el peso total de la composición polimerizable no da como resultado líquidos o tintas curables adecuadas para impresión por inyección de tinta en juguetes o para aplicaciones de envasado de alimentos. La cantidad de compuestos polimerizables diferentes de los compuestos polimerizables A, B y C preferiblemente debería ser menor del 5% en peso y más preferiblemente menor del 2% en peso, basado en el peso total de la composición polimerizable. Lo más preferiblemente, no hay otros compuestos polimerizables distintos de los compuestos polimerizables A, B y C presentes en el líquido o tinta curable, es decir, el líquido o tinta polimerizable consiste en uno o más compuestos polimerizables A y opcionalmente uno o más compuestos polimerizables B y/o compuestos polimerizables C. Debe observarse también que al menos un grupo acrilato está presente en los compuestos polimerizables A, B y C. La sustitución del grupo acrilato por un grupo metacrilato no da como resultado líquidos o tintas curables, adecuadas para impresión por inyección de tinta en juguetes o aplicaciones de envasado de alimentos.

El líquido y las tintas curables por radicales libres de acuerdo con la presente invención preferiblemente incluyen una composición polimerizable que comprende del 60 al 90% en peso de uno o más compuestos polimerizables A y del 10 al 40% en peso de uno o más compuestos polimerizables C, ambos basados en el peso total de la composición polimerizable.

La velocidad y completitud de una polimerización puede verse influida por el tipo y concentración de monómeros monofuncionales y polifuncionales en la tinta. Los monómeros monofuncionales sólo tienen un grupo funcional polimerizable que toma parte en el proceso de polimerización y normalmente también presentan una menor viscosidad, con lo que la polimerización puede continuar durante un tiempo mayor que con los monómeros polifuncionales, aunque al final da como resultado una cierta cantidad de monómeros no reaccionados atrapados en la capa polimerizada. Generalmente, los monómeros polifuncionales tienen mayor probabilidad de tomar parte en la polimerización, debido a que tienen dos o más grupos funcionales polimerizables. Sin embargo, debido a que pueden reaccionar más rápida y frecuentemente, la vitrificación de la capa ocurre más rápido, conduciendo a monómeros polifuncionales no reaccionados que quedan atrapados en la red polimerizada. Estos monómeros atrapados contribuyen significativamente a los extraíbles, lo que limita las posibilidades de impresión por inyección de tinta en aplicaciones para juguetes y envasado de alimentos.

65 El compuesto polimerizable A corresponde preferiblemente a la Fórmula (I):



Fórmula (I)

5 en la que :

G1 representa un grupo acrilato,

G2 representa un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo aliéster,

GX y GY se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en G1 y G2,

10 n y m se seleccionan independientemente entre números enteros que tienen un valor de 0 ó 1, y

L representa un grupo de enlace (n+m+2)-valente, que comprende al menos un átomo de carbono. Por ejemplo si n = 1 y m = 0, entonces el grupo de enlace (n+m+2)-valente representa un grupo de enlace trivalente que comprende al menos un átomo de carbono. En una realización preferida, los números enteros n y m tienen ambos un valor igual a 0.

15 En una realización preferida, el grupo de enlace es una cadena alifática que comprende, preferiblemente, de 1 a 6 átomos de carbono.

20 En otra realización preferida, el grupo de enlace comprende una o más unidades de óxido de etileno y/o una o más unidades de óxido de propileno.

Puede usarse un solo compuesto polimerizable A en la tinta o puede usarse una mezcla de diferentes compuestos polimerizables A, siempre y cuando la cantidad total de los diferentes compuestos polimerizables A, expresada como % en peso, permanezca dentro del intervalo definido para el uno o más compuestos polimerizables A.

25 En una realización preferida, el compuesto polimerizable A tiene uno o más grupos viniléter como segundo grupo funcional polimerizable G2.

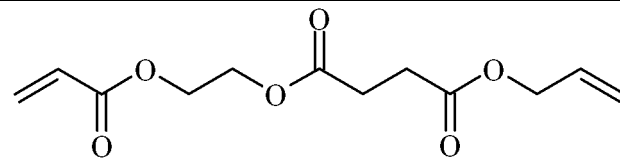
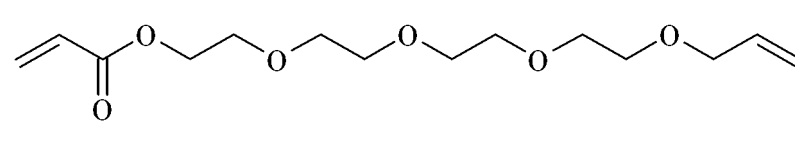
30 En otra realización preferida, el compuesto polimerizable A tiene uno o más grupos aliléter como segundo grupo funcional polimerizable G2.

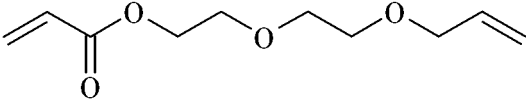
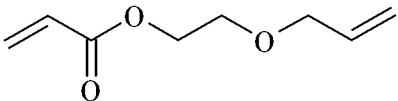
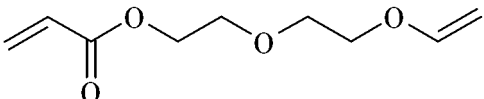
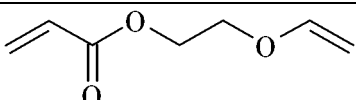
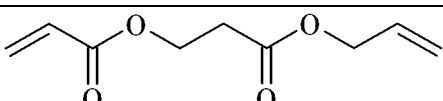
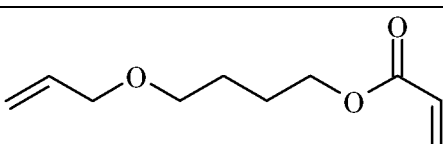
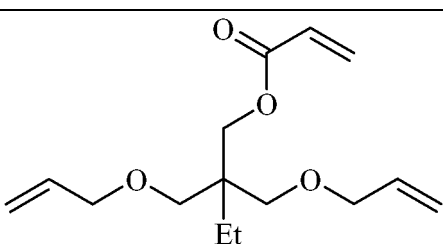
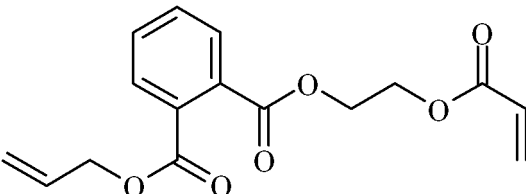
En otra realización preferida, el compuesto polimerizable A tiene uno o más grupos aliéster como segundo grupo funcional polimerizable G2.

35 En una realización muy preferida, el compuesto polimerizable A es acrilato de 2-(viniletoksi)etilo.

Los compuestos polimerizables típicos adecuados para los líquidos y tintas curables de acuerdo con la presente invención se muestran en la Tabla 1, sin limitarse a los mismos.

40 Tabla 1

PC -1	
PC-2	

PC-3	
PC-4	
PC-5	
PC-6	
PC-7	
PC-8	
PC-9	
PC-10	

El compuesto polimerizable A preferiblemente tiene un peso molecular inferior a 800 Dalton, más preferiblemente inferior a 500 Dalton y lo más preferiblemente inferior a 400 Dalton.

- 5 El compuesto polimerizable A puede usarse ventajosamente para reducir los extraíbles de una capa de imagen.

El compuesto polimerizable A puede usarse también, ventajosamente, para reducir olores desagradables de la materia impresa.

10 Otros compuestos polimerizables

El compuesto polimerizable A puede combinarse en la tinta con otros monómeros u oligómeros que tienen al menos un grupo acrilato.

- 15 También puede usarse una combinación de otros monómeros y/u oligómeros. Los monómeros y/u oligómeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad y puede usarse una mezcla que incluye combinaciones de monómeros y/u oligómeros monofuncionales, difuncionales, trifuncionales o de una funcionalidad aún superior. La viscosidad de la tinta curable puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y/u oligómeros.

- 20 Puede emplearse cualquier compuesto polimerizable conocido habitualmente por los expertos en la técnica e incluye monómeros y oligómeros de acrilato monofuncionales y/o polifuncionales.

Los acrilatos monofuncionales adecuados incluyen acrilato de caprolactona, acrilato de trimetilolpropano formal cíclico, acrilato de nonil fenol etoxilado, acrilato de isodecilo, acrilato de isooctilo, acrilato de octildecilo, fenol acrilato alcoxilado, acrilato de tridecilo, acrilato de isoamilo, acrilato de estearilo, acrilato de laurilo, acrilato de octilo, acrilato de decilo, acrilato de isoamilstilo, acrilato de isostearilo, acrilato de 2-etilhexil-diglicol, acrilato de 2-hidroxi-butilo, ácido 2-acriloiloxietilhexahidroftálico, acrilato de butoxietilo, acrilato de etoxidietilenglicol, acrilato de metoxidietilenglicol, acrilato de metoxipoli(etilenglicol), acrilato de metoxipropilenglicol, acrilato de fenoxietilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de isobornilo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxi-propilo, ácido 2-acriloiloxietilsuccínico, ácido 2-acriloiloxietilftálico, ácido 2-acriloiloxietil-2hidroxietil-ftálico, acrilato flexible modificado con lactona y acrilato de t-butilciclohexilo.

Los acrilatos difuncionales adecuados incluyen diacrilato de ciclohexanona dimetanol alcoxilado, diacrilato de hexano-diol alcoxilado, diacrilato de dioxano glicol, diacrilato de dioxano glicol, diacrilato de ciclohexanona dimetanol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de neopentil glicol, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de neopentil glicol, diacrilato de dimetiloltricitodecano, diacrilato de aducto de bisfenol A-EO (óxido de etileno), diacrilato de aducto de bisfenol A-PO (óxido de propileno), diacrilato e hidroxipivalato neopentil glicol, diacrilato de neopentil glicol propoxilado, diacrilato de dimetiloltricitodecano alcoxilado y diacrilato de politetrametilenglicol.

Los acrilatos trifuncionales adecuados incluyen triacrilato de glicerina propoxilado, triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano modificado con EO, triacrilato de tri(propilenglicol), triacrilato de trimetilolpropano modificado con caprolactona y triacrilato de pentaeritritol.

Los acrilatos de mayor funcionalidad adecuados incluyen tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritoletoxi, hexaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, triacrilato de glicerpropoxi, hexaacrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactama, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, acrilatos de glicol metoxilado y ésteres de acrilato.

Los oligómeros polimerizables que pueden usarse incluyen acrilatos de epoxi, acrilatos de uretano alifático, acrilatos de uretano aromático, acrilatos de poliéster y oligómeros acrílicos de cadena lineal.

Colorantes

La tinta curable puede contener un colorante. Los colorantes usados en las tintas curables pueden ser tintes, pigmentos o una combinación de los mismos. Pueden usarse pigmentos orgánicos y/o inorgánicos.

El colorante es preferiblemente un pigmento o un tinte polimérico, más preferiblemente un pigmento. En aplicaciones de envasado de alimentos, los tintes de bajo peso molecular, por ejemplo menores de 1000 Dalton, aún pueden migrar al alimento o ser extraídos por el alimento, dando una coloración indeseada al alimento, incluso lo que es peor, reacciones alérgicas después de consumir el alimento sólido o líquido. Más preferiblemente, el colorante es un pigmento.

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

Los pigmentos particularmente preferidos son C.I. Pigment Yellow 1, 3, 10, 12, 13, 14, 17, 55, 65, 73, 74, 75, 83, 93, 97, 109, 111, 120, 128, 138, 139, 150, 151, 154, 155, 175, 180, 181, 185, 194 y 213.

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

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

Los pigmentos particularmente preferidos son C.I. Pigment Blue 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 56, 61 y pigmentos de ftalocianina de aluminio (puenteada).

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

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

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

Los pigmentos adecuados incluyen cristales mixtos de los pigmentos particularmente preferidos anteriores. 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.

El negro de humo se prefiere como pigmento negro. Los pigmentos negros adecuados incluyen negros de humo tales como Pigmento Negro 7 (por ejemplo, Carbon Black MA8[®] de MITSUBISHI CHEMICAL), Regal[®] 400R, Mogul[®] L, Eftex[®] 320 de CABOT Co., o Carbon Black FW18, Special Black 250, Special Black 350, Special Black 550, Printex[®] 25, Printex[®] 35, Printex[®] 55, Printex[®] 90, Printex[®] 150T de DEGUSSA. Los ejemplos adicionales de pigmentos adecuados se describen en el documento US 5389133 (XEROX).

También es posible preparar mezclas de pigmentos. Por ejemplo, en alguna aplicación de tinta de inyección, se prefiere una tinta de inyección negra neutra y puede obtenerse por ejemplo mezclando un pigmento negro y un pigmento cian en la tinta. Los pigmentos también pueden combinarse para ampliar la gama de colores en un conjunto de tintas. La aplicación de tinta de inyección también puede requerir uno o varios colores suplementarios. Plata y oro a menudo son colores deseados para hacer a un producto más atractivo, dándole un aspecto exclusivo.

Las tintas pueden también contener pigmentos no orgánicos. Los pigmentos adecuados son C.I. Pigment Metal 1, 2 y 3. Los ejemplos ilustrativos de los pigmentos inorgánicos incluyen óxido de titanio, sulfato de bario, carbonato de calcio, óxido de cinc, sulfato de plomo, plomo amarillo, cinc amarillo, rojo de óxido de hierro (III), rojo de cadmio, azul ultramarino, azul de Prusia, verde de óxido de cromo, verde cobalto, ámbar, negro de titanio y negro de hierro sintético. Sin embargo, debe tenerse cuidado para evitar la migración y extracción de metales pesados en la aplicación alimentaria. En la realización preferida no se usan pigmentos que contengan un metal pesado seleccionado entre el grupo que consiste en arsénico, plomo, mercurio y cadmio.

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.

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, por ejemplo, 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

En el caso de una tinta curable blanca, se utiliza preferiblemente un pigmento con un índice de refracción superior a 1,60, preferiblemente superior a 2,00, más preferiblemente superior a 2,50 y lo más preferiblemente superior a 2,60. Los pigmentos blancos pueden emplearse individualmente o en combinación.

Preferiblemente se usa dióxido de titanio para el pigmento con un índice de refracción mayor de 1,60. El óxido de titanio aparece en las formas cristalinas de tipo anatasa, tipo rutilo y tipo brookita. El tipo anatasa tiene una densidad relativamente baja y se muele fácilmente en partículas finas, mientras que el tipo rutilo tiene un índice de refracción relativamente alto, que presenta un alto poder de cobertura. Uno cualquiera de estos puede utilizarse en esta invención. Se prefiere hacer el uso más posible de las características y hacer selecciones de acuerdo con el uso de las mismas. El uso del tipo anatasa, que tiene una baja densidad y un pequeño tamaño de partícula, puede conseguir una estabilidad de la dispersión, una estabilidad de almacenamiento de tinta y una capacidad de eyección superiores. Pueden usarse al menos dos formas cristalinas diferentes en combinación. El uso combinado del tipo anatasa y el tipo rutilo, que presenta un alto poder de cobertura, puede reducir la cantidad total de óxido de titanio, conduciendo a una estabilidad durante el almacenamiento y un rendimiento de eyección de la tinta mejorados.

Para el tratamiento superficial del óxido de titanio, se aplica un tratamiento acuoso o un tratamiento en fase gas, y normalmente se emplea un agente de tratamiento de alúmina-silíce. Puede emplearse óxido de titanio no tratado, o tratado con alúmina o tratado con silíce.

El diámetro de partícula medio en número del óxido de titanio u otros pigmentos blancos es preferiblemente de 50 a 500 nm, más preferiblemente de 150 a 400 nm, y lo más preferiblemente de 200 a 350 nm. No puede obtenerse una potencia de enmascarado suficiente cuando el diámetro medio es menor de 50 nm, y la capacidad de cobertura y la idoneidad de eyección de la tinta tienden a degradarse cuando el diámetro medio supera los 500 nm. La determinación del diámetro de partícula como media numérica se realiza mejor mediante espectroscopía de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm, con un láser HeNe de 4 mW, en una muestra diluida de la tinta de inyección pigmentada. Un analizador del tamaño de partícula adecuado usado era un Malvern™ nano-S disponible en Goffin-Meyvis. Una muestra puede prepararse, por ejemplo, por adición de una gota de tinta a una cubeta que contiene 1,5 ml de acetato de etilo y mezclarse hasta que se obtiene una muestra homogénea. El tamaño de partícula medido es el valor medio de tres mediciones consecutivas, que consiste en 6 ensayos de 20 segundos.

Generalmente los pigmentos se estabilizan en el medio de dispersión mediante agentes dispersantes, tales como dispersantes poliméricos o tensioactivos. Sin embargo, la superficie de los pigmentos puede modificarse para obtener los pigmentos denominados “auto-dispersables” o “autodispersantes”, es decir, pigmentos que se pueden dispersar en el medio de dispersión sin dispersantes.

El pigmento se usa preferiblemente en una dispersión de pigmento usada para preparar tintas de inyección en una cantidad del 10 al 40% en peso, más preferiblemente 15 a 30% en peso, basado en el peso total de la dispersión de pigmento. En una tinta de inyección curable el pigmento está presente preferiblemente en una cantidad del 0,1 al 20% en peso, preferiblemente del 1 al 10% en peso, con respecto al peso total de la tinta de inyección.

Dispersantes

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

- monómeros polimerizados aleatoriamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB);
- monómeros polimerizados según un ordenamiento alternado (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.

Los dispersantes poliméricos pueden tener diferente arquitectura polimérica incluyendo lineal, peine/ramificada, estrella, dendrítica (incluyendo dendrímeros y polímeros hiperramificados). Una revisión general de la arquitectura de polímero se da en ODIAN, George, Principles of Polymerization, 4ª edición, Wiley-Interscience, 2004, pág. 1-18.

Los polímeros de peine/ramificados tienen ramificaciones laterales de moléculas de monómeros unidos, que sobresalen desde diversos puntos de ramificación centrales a lo largo de la cadena polimérica principal (al menos 3 puntos de ramificación).

Los polímeros de estrella son polímeros ramificados en los que tres o más homopolímeros o copolímeros lineales, iguales o diferentes, se unen juntos en un solo núcleo.

Los polímeros dendríticos comprenden las clases de dendrímeros y polímeros hiperramificados. Los dendrímeros, con estructuras monodispersas bien definidas, todos los puntos de ramificación se usan (síntesis multietapa), mientras que los polímeros hiperramificados tienen una pluralidad de puntos de ramificación y ramificaciones multifuncionales que conducen a ramificaciones adicionales con el crecimiento del polímero (proceso de polimerización de una etapa).

Los dispersantes poliméricos adecuados pueden prepararse por polimerizaciones de tipo adición o condensación. Los métodos de polimerización incluyen aquellos descritos por ODIAN, George, Principles of Polymerization, 4ª edición, Wiley-Interscience, 2004, pág. 39-606.

Los métodos de polimerización por adición incluyen polimerización por radicales libres (FRP) y técnicas de polimerización controlada. Los métodos de polimerización por radicales controlados adecuados incluyen:

- RAFT: transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible;
 - ATRP: polimerización de radicales por transferencia de átomos;
 - MADIX: proceso de transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible, usando un xantato activo de transferencia;
- 5
- Transferencia de cadena catalítica (por ejemplo, usando complejos de cobalto);
 - Polimerizaciones mediadas por nitróxido (por ejemplo, TEMPO).
- Otros métodos de polimerización controlados adecuados incluyen:
- 10
- GTP: polimerización por transferencia de grupo;
 - Polimerizaciones catiónicas vivas (apertura de anillo);
 - Polimerización con apertura de anillo por inserción de coordinación aniónica; y
 - Polimerización aniónica viva (apertura de anillo).
- 15
- Transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT): la polimerización controlada ocurre a través de un transferencia de cadena rápida entre los radicales poliméricos en desarrollo y las cadenas poliméricas durmientes. Un artículo de revisión sobre la síntesis RAFT de dispersantes con diferente geometría polimérica se da en QUINN J. F. et al., Facile Synthesis of comb, star, and graft polymers via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, vol. 40, 2956-2966, 2002.
- 20
- Polimerización por transferencia de grupo (GTP): el método de GTP usado para la síntesis de copolímeros de bloque AB se describe en SPINELLI, Harry J, GTP and its use in water based pigment dispersants and emulsion stabilisers, *Proc. of 20th Int. Conf. Org. Coat. Sci. Technol.*, New Platz, N.Y., State Univ. N.Y., Inst. Mater. Sci. pág. 511-518.
- 25
- La síntesis de polímeros dendríticos se describe en la bibliografía. La síntesis de dendrímeros en NEWCOME, G.R., et al. *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*. VCH: WEINHEIM, 2001. La polimerización por hiperramificación se describe en BURCHARD, W. Solution properties of branched macromolecules. *Advances in Polymer Science*. 1999, vol. 143, no. II, pág. 113-194. Los materiales hiperramificados pueden obtenerse por policondensación polifuncional como se describe en FLORY, P. J. Molecular size distribution in three-dimensional polymers. VI. Branched polymer containing A-R-Bf-1-type units. *Journal of the American Chemical Society*. 1952, vol. 74, pág. 2718-1723.
- 30
- Las polimerizaciones catiónicas vivas se usan, por ejemplo, para la síntesis de éteres polivinílicos como se describe en los documentos WO 2005/012444 (CANON), US 20050197424 (CANON) y US 20050176846 (CANON). La polimerización con apertura de anillo por coordinación aniónica se usa, por ejemplo, para la síntesis de poliésteres basados en lactonas. La polimerización con apertura de anillo aniónica viva se usa, por ejemplo, para la síntesis de macrómeros de óxido de polietileno.
- 35
- La polimerización por radicales libres (FRP) transcurre a través de mecanismo de cadena, que básicamente consiste en cuatro tipos de reacciones diferentes que implican radicales libres: (1) generación del radical a partir de especies no radicálicas (iniciación), (2) adición de radicales a un alqueno sustituido (propagación), (3) reacciones de transferencia de átomos y de abstracción de átomos (transferencia de cadena y terminación por desproporción) y (4) reacciones de recombinación radical-radical (terminación por combinación).
- 40
- 45
- Los dispersantes poliméricos que tienen varias de las composiciones poliméricas anteriores se describen en los documentos US 6022908 (HP), US 5302197 (DU PONT) y US 6528557 (XEROX).
- Los dispersantes copoliméricos aleatorios adecuados se describen en los documentos US 5648405 (DU PONT), US 6245832 (FUJI XEROX), US 6262207 (3M), US 20050004262 (KAO) y US 6852777 (KAO).
- 50
- Los dispersantes copoliméricos alternados adecuados se describen en el documento US 20030017271 (AKZO NOBEL).
- Los dispersantes copoliméricos de bloque adecuados se han descrito en numerosas patentes, especialmente dispersantes copoliméricos de bloque que contienen bloques hidrófobos e hidrófilos. Por ejemplo el documento US 5859113 (DU PONT) describe copolímeros de bloque AB, el documento US 6413306 (DU PONT) describe copolímeros de bloque ABC.
- 55
- Los dispersantes copoliméricos de injerto adecuados se describen en el documento CA 2157361 (DU PONT) (estructura básica de polímero hidrófobo y cadenas laterales hidrófilas); otros dispersantes copoliméricos de injerto se describen en el documento US 6652634 (LEXMARK), US 6521715 (DU PONT).
- 60
- Los dispersantes copoliméricos de ramificados adecuados se describen en los documentos US 6005023 (DU PONT), US 6031019 (KAO), US 6127453 (KODAK).
- 65
- Los dispersantes copoliméricos dendríticos adecuados se describen por ejemplo en los documentos US 6518370

(3M), US 6258896 (3M), US 2004102541 (LEXMARK), US 6649138 (QUANTUM DOT), US 2002256230 (BASF), EP 1351759 A (EFKA ADDITIVES) y EP 1295919 A (KODAK).

5 Los diseños adecuados de dispersantes poliméricos para tintas de inyección se describen en SPINELLI, Harry J., Polymeric Dispersants in Inkjet technology, Advanced Materials, 1998, Vol. 10, N° 15, pág. 1215-1218.

Los monómeros y/u oligómeros usados para preparar el dispersante polimérico pueden ser cualquier monómero y/u oligómero encontrado en Polymer Handbook Vol. 1 + 2, 4ª edición, editado por J. BRANDRUP et al., Wiley-Interscience, 1999.

10 Los polímeros útiles como dispersantes de pigmento incluyen polímeros de origen natural y ejemplos específicos de los mismos incluyen: proteínas, tales como encolado, gelatina, caseína y albúmina; gomas de origen natural tales como goma arábiga y tragacanto; glucósidos tales como saponina; ácido alginico y derivados de ácido alginico tales como alginato de propilenglicol; y derivados de celulosa, tales como metil celulosa, carboximetil celulosa y etilhidroxi celulosa; lana y seda; y polímeros sintéticos.

15 Los ejemplos adecuados de monómeros para sintetizar los dispersantes poliméricos incluyen: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico (o sus sales), anhídrido maleico, (met)acrilatos de alquilo (lineales, ramificados y de cicloalquilo) tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de ciclohexilo, y (met)acrilato de 2-etilhexilo; (met)acrilatos de arilo tales como (met)acrilato de bencilo, y (met)acrilato de fenilo; (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo, y (met)acrilato de hidroxipropilo; (met)acrilatos con otros tipos de funcionalidades (por ejemplo, sustituidos con oxiranos, amino, fluoro, óxido de polietileno, fosfato) tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de metoxipolietilenglicol, y (met)acrilato de tripropilenglicol fosfato; derivados de alilo tales como alil glicidil éter; estirénicos tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno, 4-acetostireno, y ácido estireno sulfónico; (met)acrilonitrilo; (met)acrilamidas (incluyendo N-mono y N,N-disustituidas) tales como N-bencil (met)acrilamida; maleimidias tales como N-fenil maleimida; derivados de vinilo tales como vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilnaftaleno, y vinil haluros; viniléteres tales como vinilmetil éter; vinilésteres de ácidos carboxílicos tales como vinilacetato, vinilbutirato, y vinil benzoato.

20 Los polímeros de tipo condensación adecuados incluyen poliuretanos, poliamidas, policarbonatos, poliéteres, poliureas, poliaminas, poliimidias, policetonas, poliésteres, polisiloxanos, fenol-formaldehídos, ureaformaldehídos, melamina-formaldehídos, polisulfuros, poliacetales o combinaciones de los mismos.

25 Los dispersantes copoliméricos adecuados son copolímeros de ácido acrílico/acrilonitrilo, copolímeros de acetato de vinilo/éster acrílico, copolímeros de ácido acrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ácido acrílico, copolímeros de estireno/ácido metacrílico, copolímeros de estireno/ácido metacrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/α-metilestireno/ácido acrílico, copolímeros de estireno/α-metilestireno/ácido acrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ácido maleico, copolímeros de estireno/anhídrido maleico, copolímeros de vinil naftaleno/ácido acrílico, copolímeros de vinil naftaleno/ácido maleico, copolímeros de acetato de vinilo/etileno, copolímeros de acetato de vinilo, ácido graso/etileno, copolímeros de acetato de vinilo/éster maleico, copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotónico y copolímeros de acetato de vinilo/ácido acrílico.

30 Las químicas adecuadas de los dispersantes copoliméricos incluyen también:

- 35
- Copolímeros que son el producto de un proceso de condensación de polietilenimina con un poliéster terminado en ácido carboxílico (preparado por polimerización por adición); y
 - Copolímeros que son el producto de una reacción de un isocianato multifuncional con:
 - 40 - un compuesto monosustituido con un grupo que es capaz de reaccionar con un isocianato, por ejemplo poliéster;
 - 50 - un compuesto que contiene dos grupos capaces de reaccionar con un (reticulante) de isocianato; y/o -un compuesto con al menos un nitrógeno del anillo básico y un grupo que es capaz de reaccionar con un grupo isocianato.

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

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

60 Un dispersante polimérico o una mezcla de dos o más dispersantes poliméricos puede estar presente para mejorar la estabilidad de la dispersión adicionalmente. En ocasiones, pueden añadirse también tensioactivos como dispersantes de pigmento, por lo que también es posible una combinación de un dispersante polimérico con un tensioactivo.

65 El dispersante polimérico puede ser de naturaleza no iónica, aniónica o catiónica; las sales de los dispersantes iónicos pueden usarse también.

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

5 El dispersante polimérico tiene preferiblemente un peso molecular medio en número Mn entre 500 y 30000, más preferiblemente entre 1500 y 10000.

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

10 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 ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos son los siguientes:

- 15
- dispersantes DISPERBYK™ disponibles en BYK CHEMIE GMBH;
 - dispersantes SOLSPERSE™ disponibles en NOVEON;
 - dispersantes TEGO™ DISPERS™ de DEGUSSA;
 - dispersantes EDAPLAN™ de MUNZING CHEMIE;

20

 - 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.

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

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

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

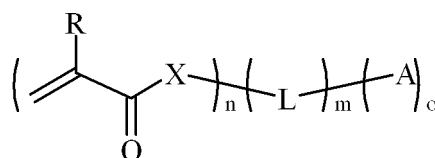
35 Inhibidores

La tinta curable puede contener un inhibidor de polimerización. Los inhibidores de polimerización adecuados incluyen antioxidantes de tipo fenol, estabilizadores de luz de amina con impedimentos, antioxidantes de tipo fósforo, monometil éter de hidroquinona usado habitualmente en monómeros de (met)acrilato e hidroquinona, t-butilcatecol, pirogalol, 2,6-di-terc-butil-4metilfenol pueden usarse también. Los inhibidores comerciales adecuados son, por ejemplo, Sumilizer™ GA-80, Sumilizer™ GM y Sumilizer™ GS producidos por Sumitomo Chemical Co. Ltd.; Genorad™ 16, Genorad™ 18 y Genorad™ 20 de Rahn AG; Irgastab™ UV10 y Irgastab™ UV22, Tinuvin™ 460 y CGS20 de Ciba Specialty Chemicals; el rango Floorstab™ UV (UV-1, UV-2, UV-5 y UV-8) de Kromachem Ltd y el rango Additol™ S (S100, S110, S120 y S130) de Cytec Surface Specialties.

45 El inhibidor es preferiblemente un inhibidor polimerizable.

En una realización preferida, el inhibidor polimerizable es un inhibidor de polimerización fenólico polimerizable que corresponde a la Fórmula (II):

50



Fórmula (II)

en la que:

55 R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

X representa O o NR₁,

m representa 0 ó 1,

n representa un número entero de 1 a 5,

o representa un número entero de 1 a 6,

60 A representa un resto fenólico sustituido o no sustituido,

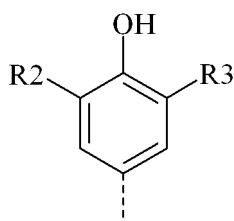
L representa un grupo de enlace (n+o)-valente que comprende como máximo 20 átomos de carbono,

R₁ representa un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alqueno sustituido o no sustituido, un grupo alquino sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido y un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido.

5 En una realización preferida del inhibidor de polimerización fenólico polimerizable de acuerdo con la Fórmula (II), R representa un átomo de hidrógeno.

10 En una realización preferida adicional del inhibidor de polimerización fenólico polimerizable de acuerdo con la Fórmula (II), n y o son iguales a 1.

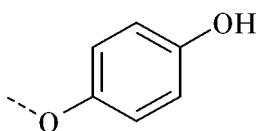
En una realización particularmente preferida del inhibidor de polimerización fenólico polimerizable de acuerdo con la Fórmula (II), A corresponde a la Fórmula (III):



15 Fórmula (III)

20 en la que la línea discontinua representa el tipo de unión de L o X al compuesto aromático carbocíclico, y R₂ y R₃ se seleccionan entre el grupo que consiste en un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alqueno sustituido o no sustituido, un grupo alquino sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo sustituido o no sustituido. Los grupos alquilo sustituidos o no sustituidos son particularmente preferidos.

25 En otra realización particularmente preferida del inhibidor de polimerización fenólico polimerizable de acuerdo con la Fórmula (II), A corresponde a la Fórmula (IV):



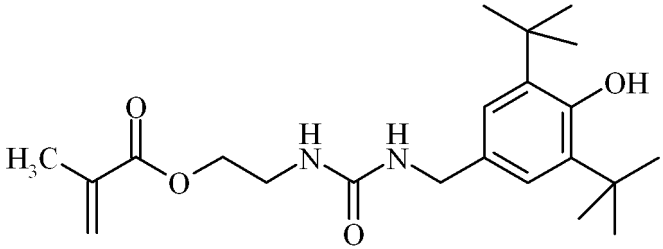
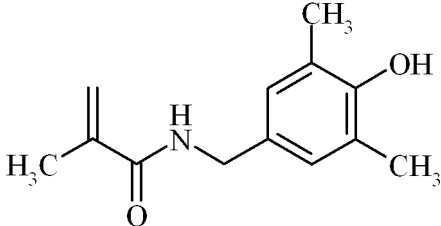
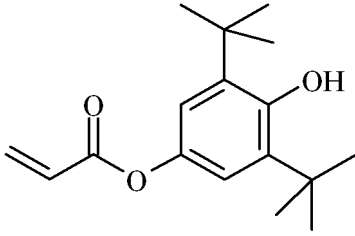
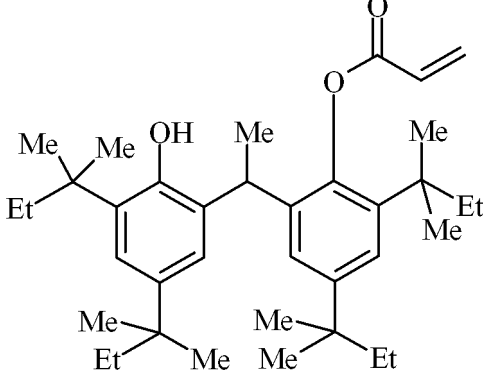
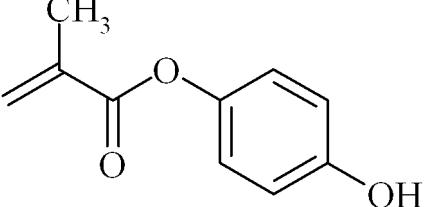
30 Fórmula (IV)

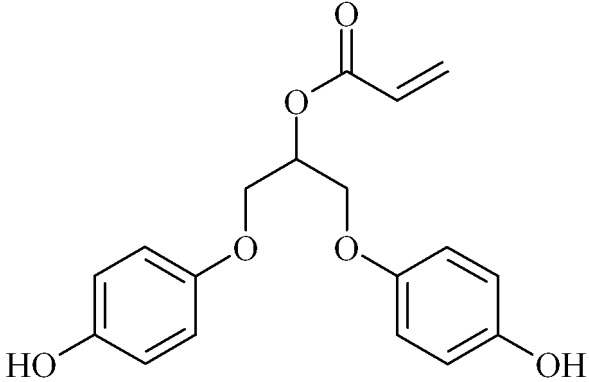
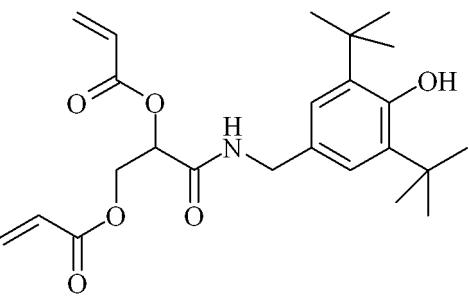
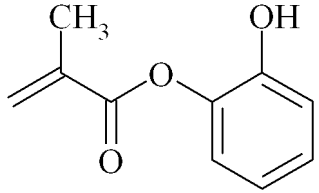
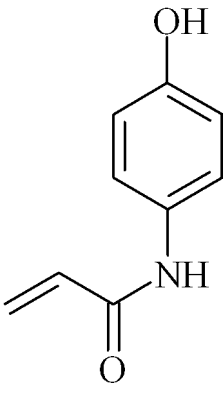
en la que la línea discontinua representa el sitio de unión de L o X al compuesto aromático carbocíclico.

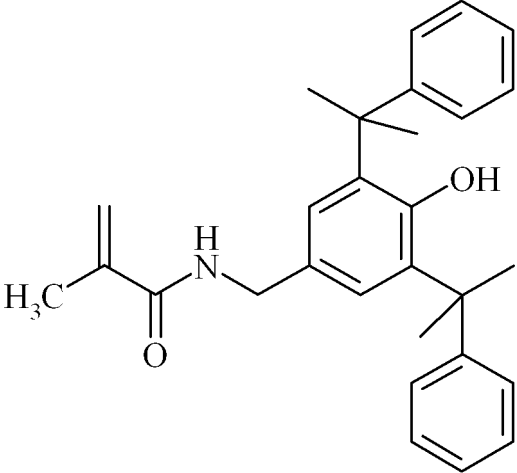
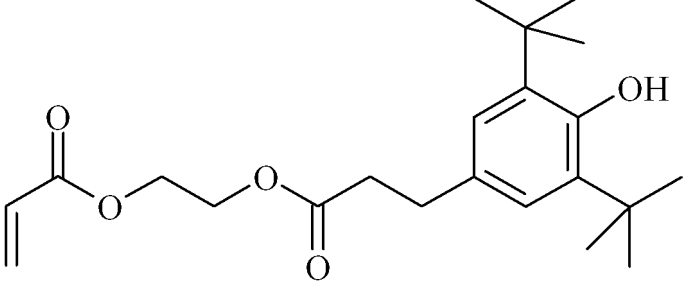
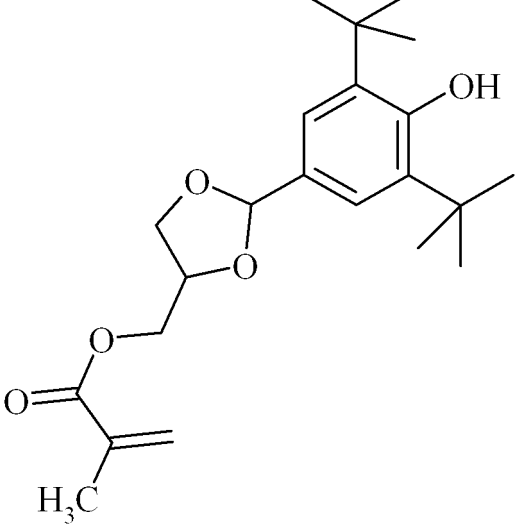
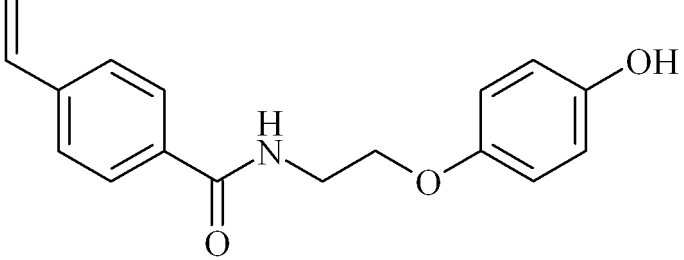
35 Los ejemplos típicos de inhibidores de polimerización fenólicos polimerizables de la presente invención se enumeran en la Tabla 6, sin limitarse a los mismos.

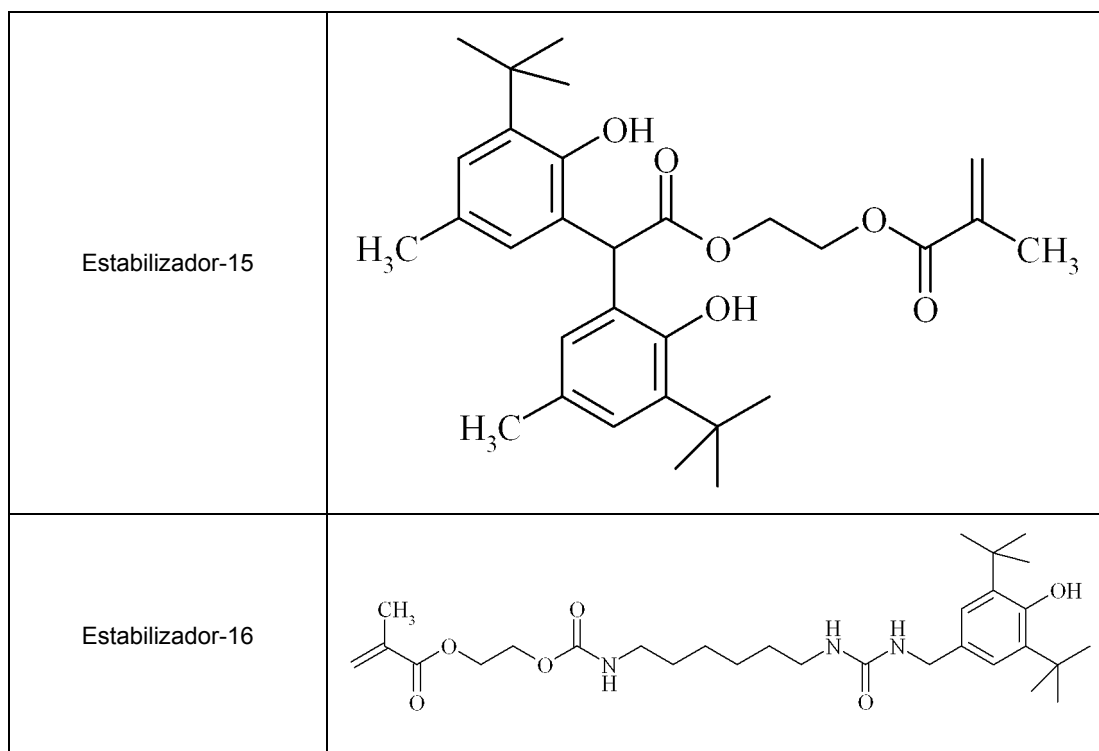
Tabla 6

Estabilizador-1	
-----------------	--

<p>Estabilizador-2</p>	
<p>Estabilizador-3</p>	
<p>Estabilizador-4</p>	
<p>Estabilizador-5</p>	
<p>Estabilizador-6</p>	

Estabilizador-7	 <chem>C=CC(=O)OCC(Oc1ccc(O)cc1)COc2ccc(O)cc2</chem>
Estabilizador-8	 <chem>C=CC(=O)OCC(C(=O)Nc1c(O)c(C)cc(C)c1C)C(=O)OC=C</chem>
Estabilizador-9	 <chem>CC(=C)C(=O)Oc1cccc(O)c1</chem>
Estabilizador-10	 <chem>C=CC(=O)Nc1ccc(O)cc1</chem>

<p>Estabilizador-11</p>	
<p>Estabilizador-12</p>	
<p>Estabilizador-13</p>	
<p>Estabilizador-14</p>	



Aunque 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. La cantidad de un inhibidor de polimerización es preferiblemente menor del 5% en peso, más preferiblemente menor del 3% en peso de la tinta total.

5

Tensioactivos

El tensioactivo o tensioactivos pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos o zwitteriónicos, y normalmente se añaden en una cantidad total inferior al 20% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección, y particularmente en un total inferior al 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

10

Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos fluorados, sales de ácido graso, sales de éster de un alcohol superior, sales de alquilbenceno sulfonato, sales de sulfosuccinato éster y sales de fosfato éster de un alcohol superior (por ejemplo, dodecilmenceno sulfonato sódico y dioctilsulfosuccinato sódico), aductos de óxido de etileno de un alcohol superior, aductos de óxido de etileno de un alquil fenol, aductos de óxido de etileno de un éster de ácido graso de alcohol polihídrico y aductos de acetilenglicol y óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, nonilfenil éter de polioxietileno, y SURFYNOL™ 104, 104H, 440, 465 y TG disponible en AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

15

20

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

25

En tintas de inyección curables por radiación puede usarse un compuesto fluorado o de silicona como un tensioactivo, sin embargo, se preferiría un tensioactivo reticulable. Por lo tanto, se prefiere el uso de un monómero polimerizable que tenga efectos superficialmente activos, por ejemplo copolímeros de poliácrilato, acrilatos modificados con silicona, metacrilatos modificados con silicona, siloxanos acrilatados, siloxanos modificados con acrílico o modificados con poliéter, acrilatos fluorados y metacrilatos fluorados; siendo estos acrilatos mono-, di-, tri- o (met)acrilatos de mayor funcionalidad.

30

Los tensioactivos se conocen para su uso en tintas de inyección para reducir la tensión superficial de la tinta y reducir el ángulo de contacto sobre el sustrato, es decir, mejorar la humectación del sustrato con la tinta. Por otro lado, el fluido eyectable debe satisfacer unos criterios de rendimiento estrictos para poder eyectarlo adecuadamente con alta precisión, fiabilidad y durante un periodo de tiempo prolongado. Para conseguir tanto la humectación del sustrato con la tinta como un alto rendimiento de eyección, típicamente, la tensión superficial de la tinta se reduce mediante la adición de uno o más tensioactivos. En el caso de tintas de inyección curables, sin embargo, la tensión

35

superficial de la tinta de inyección no sólo está determinada por la cantidad y tipo de tensioactivo, sino también por los compuestos polimerizables, los dispersantes poliméricos y otros aditivos en la composición de tinta.

5 Dependiendo de la aplicación puede usarse un tensioactivo con una tensión superficial dinámica alta, baja o intermedia. Se sabe en general que los tensioactivos de silicona tienen bajas tensiones superficiales dinámicas, mientras que se conocen tensioactivos fluorados que tienen mayores tensiones superficiales dinámicas.

10 Los tensioactivos fluorados disponibles en el mercado útiles son, por ejemplo, la gama Zonil™ de fluorotensioactivos de DUPONT y la gama Fluorad™ de fluorotensioactivos de 3M. Otros tensioactivos fluorados se describen, por ejemplo, en el documento EP 1412438 A (3M).

15 Los tensioactivos de silicona a menudo se prefieren en las tintas de inyección curables, especialmente los tensioactivos de silicona reactivos, que pueden polimerizarse junto con los compuestos polimerizables durante la etapa de curado.

Los tensioactivos de silicona disponibles en el mercado útiles son, a menudo, tensioactivos de polisiloxano, especialmente polisiloxanos modificados con poliéter, preferiblemente con una o más funciones acrilato para hacerse polimerizables.

20 Los ejemplos de tensioactivos de silicona comerciales son aquellos suministrados por BYK CHEMIE GMBH (incluyendo Byk™-302, 307, 310, 331, 333, 341, 345, 346, 347, 348, UV3500, UV3510 y UV3530), aquellos suministrados por TEGO CHEMIE SERVICE (incluyendo Tego Rad™ 2100, 2200N, 2250, 2300, 2500, 2600 y 2700), Ebecril™ 350 un diacrilato de polisiloxano y Ebecril™ 1360 un hexaacrilato de polisiloxano de CYTEC INDUSTRIES BV y la serie Efka™-3000 (incluyendo Efka™ 3232 y Efka™ 3883) de EFKA CHEMICALS B.V.

25 Métodos de impresión por inyección de tinta

El método de impresión por inyección de tinta de la presente invención comprende la etapa de aplicar una capa, que tiene una composición como se ha definido anteriormente para el líquido o tinta curable, sobre un sustrato.

30 En una realización preferida del método de impresión por inyección de tinta, la capa aplicada es una imprimación blanca, que preferiblemente contiene un pigmento de dióxido de titanio. Las imprimaciones blancas pueden usarse ventajosamente, por ejemplo, sobre sustratos transparentes para potenciar el contraste y la intensidad de las tintas a color. Las tintas curables blancas se usan entonces para la denominada "impresión superficial" o "impresión de revestimiento" para formar una imagen de reflexión sobre un sustrato transparente. En la impresión superficial, se forma un fondo blanco sobre un sustrato transparente que usa una tinta blanca y, adicionalmente, sobre el mismo, se imprime una imagen a color, donde después se visualiza la imagen final formada desde la cara impresa. En la denominada impresión de revestimiento, una imagen a color se forma sobre un sustrato transparente usando tintas a color y después se aplica una tinta blanca sobre las tintas a color, y la imagen formada final se observa a través del sustrato transparente. En una realización preferida, una tinta de inyección de color se eyecta sobre una tinta de inyección blanca parcialmente curada. Si la tinta blanca sólo está parcialmente curada, se observa una humectabilidad mejorada de la tinta de color sobre la capa de tinta blanca. El curado parcial inmoviliza la tinta sobre la superficie del sustrato. Un ensayo rápido para verificar que la tinta de inyección blanca está parcialmente curada puede realizarse frotando con el dedo o con una tela a través de la superficie impresa, con lo que se observa si la tinta se corre o emborrona sobre la superficie.

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

La capa anterior se aplica preferiblemente mediante una técnica de impresión seleccionada entre el grupo que consiste en impresión por inyección de tinta, impresión flexográfica, impresión por transferencia e impresión serigráfica.

55 Como alternativa, la capa anterior se aplica mediante una técnica de recubrimiento seleccionada entre el grupo que consiste en recubrimiento por inmersión, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por extrusión, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento con tolva deslizante y recubrimiento con cortina.

60 Medios de impresión por inyección de tinta

Los líquidos y tintas curables de acuerdo con la presente invención pueden eyectarse mediante uno o más cabezales de impresión, eyectando pequeñas gotas de tinta de una manera controlada a través de boquillas sobre una superficie receptora de tinta, que se está moviendo con respecto al cabezal o cabezales de impresión.

65 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.

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

El cabezal de impresión por inyección de tinta normalmente se desplaza hacia atrás y hacia delante en una dirección transversal, a través de la superficie receptora de tinta en movimiento. A menudo, el cabezal de impresión por inyección de tinta no imprime en su camino hacia atrás. Se prefiere la impresión bidireccional para obtener una capacidad de producción por área alta. Otro método de impresión preferido es mediante un “proceso de impresión de paso único”, que pueden realizarse usando cabezales de impresión por inyección de tinta de ancho de página o múltiples cabezales de impresión por inyección de tinta, desplazados, que cubren toda la anchura de la superficie receptora de tinta. En un proceso de impresión de un solo paso, los cabezales de impresión por inyección de tinta normalmente permanecen estacionarios y la superficie receptora de tinta se transporta bajo los cabezales de impresión por inyección de tinta.

Medios de curado

Los líquidos y tintas curables de acuerdo con la presente invención pueden curarse exponiéndolos a radiación actínica, por curado térmico y/o por curado con haz de electrones. Los líquidos curables y tintas que no comprenden iniciador se curan mediante curado con haz de electrones.

El medio de curado puede disponerse 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.

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.

Como alternativa, la radiación actínica puede suministrarse desde una fuente fija al cabezal de radiación, mediante una disposición de espejos, incluyendo un espejo sobre el cabezal de radiación.

La fuente de radiación dispuesta para que no se mueva con el cabezal de impresión, puede ser también una fuente de radiación alargada que se extiende transversalmente a través de la superficie receptora de tinta a curar y adyacente a la trayectoria transversal del cabezal de impresión de manera que las filas posteriores de imágenes formadas por el cabezal de impresión se hacen pasar, paso a paso o continuamente, por debajo de dicha fuente de radiación.

Cualquier fuente de luz ultravioleta, siempre y cuando sea parte de la luz emitida, puede absorberse por el fotoiniciador o sistema fotoiniciador, o puede emplearse como una fuente de radiación, tal como una lámpara de mercurio de alta o baja presión, un tubo catódico frío, una luz negra, un LED ultravioleta, un láser ultravioleta, y una luz intermitente. De estos, la fuente preferida es una que presente una longitud de onda relativamente alta con contribución UV que tenga una longitud de onda dominante de 300-400 nm. Específicamente, se prefiere una fuente de luz UV-A debido a la dispersión de luz reducida de la misma, dando como resultado un curado interior más eficaz.

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

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

Asimismo, es posible curar la imagen utilizando 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.

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

El curado térmico puede realizarse a modo de imagen mediante el uso de un cabezal térmico, una aguja térmica, estampado en caliente, un rayo láser, etc. Si se usa un rayo láser, entonces preferiblemente se usa un láser infrarrojo en combinación con un tinte infrarrojo en la tinta curable.

Cuando se emplean haces de electrones, la cantidad de exposición del haz de electrones mencionado anteriormente se controla preferiblemente para que esté en el intervalo de 0,1-20 Mrad. Una cantidad de exposición de menos de 0,1 Mrad no da como resultado un curado suficiente de los líquidos y tintas curables. Una cantidad de exposición de más de 20 Mrad no se prefiere porque es capaz de evitar el deterioro de los soportes que se deterioran, especialmente papel y cierto tipo de plásticos. Están aceptados como sistemas de exposición a haz de electrones, por ejemplo, un sistema de exploración, un sistema de rayo de cortina, y un sistema de rayo ancho. La tensión de aceleración apropiada durante la exposición del haz de electrones es de 100-300 kV. La ventaja más importante del uso de un sistema de exposición de haz de electrones, comparado con la exposición a radiación ultravioleta, es que para la impresión sobre juguetes y materiales de envasado de alimentos, pueden usarse líquidos y tintas curables que carecen de un iniciador. De esta manera, no pueden ocurrir problemas toxicológicos debido a la extracción del iniciador.

Preparación de tintas curables

El tamaño medio y la distribución de la partícula es una característica importante para las tintas de inyección. La tinta de inyección puede prepararse precipitando o moliendo el pigmento en el medio de dispersión en presencia del dispersante.

Los aparatos de mezcla pueden incluir un amasador de presión, un amasador abierto, una mezcladora planetaria, un disolvery una mezcladora Dalton Universal. 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.

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

En el proceso de mezcla, molienda y dispersión, cada proceso se realiza con refrigeración para evitar la acumulación de calor y 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.

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.

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

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

EJEMPLOS (ejemplos de referencia 1-15)

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 usada era agua desionizada.

RT355D es una abreviatura para Magenta RT-355-D de Cinquasia™, un pigmento de quinacridona, disponible a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

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

PY150-2 es una abreviatura usada para Yellow Pigment E4GN-GT, un C.I. Pigment Yellow 150 de LANXESS.

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

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

S39000 es una abreviatura usada para SOLSPERSE™ 39000, un hiperdispersante de polietilenimina-poliéster de NOVEON.

S35000-SOL es una solución al 30% de S35000 en VEEA.

S39000-SOL es una solución al 30% de S39000 en VEEA.

DB162 es una abreviatura usada para el dispersante polimérico Disperbyk™ 162 (disponible a través de BYK CHEMIE GMBH), en el que la mezcla disolvente de 2-metoxi-1-metiletilacetato, xileno y n-butilacetato se retiró.

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

DPGDA es dipropilenglicoldiacrilato de SARTOMER.

SR489 es acrilato de tridecilo de SARTOMER.

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

M4004 es tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado (PPTTA), disponible a través de RAHN AG.

SR399LV es un pentaacrilato de dipentaeritritol de baja viscosidad y una abreviatura para Sartomer™ 399LV, disponible a través de SARTOMER.

MVE es monoviniléter de etilenglicol, disponible a través de BASF.

DVE es diviniléter de trietilenglicol, disponible a través de BASF.

MMA es N-decilmacrilato, disponible a través de ABCR GMBH.

DMA es dimetacrilato de tetraetilenglicol y la abreviatura para Sartomer™ 209, disponible a través de SARTOMER.

DAET es bis(b-aliloxietil)éter, disponible a través de PFALTZ & BAUER.

DAES es succinato de dialilo, disponible a través de ALDRICH.

SR256 es acrilato de 2-(2-etoxi etoxi)etilo y una abreviatura para SARTOMER™ SR256, disponible a través de SARTOMER.

Succinato de acrilolioxietilo disponible a través de ALDRICH.

Irgacure™ 127 es 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]fenil]-2-metil-propan-1-ona, un fotoiniciador, disponible a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

Darocur™ ITX es 2-isopropil isotioxantona, un fotoiniciador, disponible a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

Darocur™ 1173 es 2-hidroxi-2-metilpropiofenona, un fotoiniciador, disponible a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

KIP150 es oligo[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil]propanona] y una abreviatura para ESA-CURE™ KIP150, disponible a través de LAMBERTI.

Genopol™ TX1 es un derivado de tioxantona polimérico, útil como un fotoiniciador, disponible a través de RAHN AG.

Genopol™ AB1 es un derivado de aminobenzoato polimérico, útil como un sinergista para composiciones curables por UV, disponible a través de RAHN AG.

Tegosol es una solución al 1% en peso de TEGO™ Rad 2100 en VEEA, TEGO™; Rad 2100 es un tensioactivo, disponible a través de TEGO CHEMIE SERVICES GMBH.

Byksol es una solución al 1% en peso de Byk™-333 en VEEA, Byk™-333 es un tensioactivo, disponible a través de BYK CHEMIE GMBH.

BHT es una abreviatura para 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, disponible a través de ALDRICH CHEMICAL CO.

MPH es una abreviatura para 4-metoxifenol, disponible a través de ALDRICH CHEMICAL CO.

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

PET100 es un sustrato de PET sin capa adhesiva de 100 µm con un lado posterior que tiene una capa antibloqueante con propiedades antiestáticas, disponible a través de AGFA-GEVAERT N.V. como P100C PLAIN/ABAS.

Métodos de medición

1. Nivel de TDE

5 El nivel de TDE representa la cantidad de extraíbles volátiles por desorción térmica. La cantidad de extraíbles volátiles se determina sobre recubrimientos totalmente curados por un método de desorción térmica directa, es decir, sin preparación de la muestra. El recubrimiento totalmente curado sobre un sustrato de PET100 que tiene una capa dorsal se analizó con un sistema del tipo Gerstel™ TDS2 ThermoDesorption System de Gerstel GmbH & Co. KG usando como condiciones operativas : 1,54 cm² del recubrimiento curado se analizaron durante 10 minutos a 150°C con evaluación por CG en línea de la intensidad de pico para los componentes desorbidos. El programa del horno se ajustó a 40°C durante 30 segundos, seguido de un aumento de temperatura a una velocidad de 15°C/minuto hasta 300°C y manteniendo la muestra a 300°C durante 5 minutos. La columna cromatográfica era una columna Db1 de J&W (30m x 0,32 mm, espesor de película 1 µm); el gas portador era He a un caudal de 2 ml/min. Los compuestos desorbidos se quedaron atrapados en un TenaxTA a -60°C.

15 El revestimiento dorsal en el sustrato de PET100 contenía compuestos volátiles incluyendo NMP. La cantidad de NMP detectada se usó como un patrón interno para calcular la cantidad de compuestos volátiles a partir del recubrimiento curado, expresada en ppm (µg de compuesto extraíble por g de líquido curable). La cantidad de compuestos volátiles del recubrimiento curado se obtiene por sustracción de la cantidad de compuestos volátiles del sustrato PET100 a partir de la cantidad total de compuestos volátiles del recubrimiento curado y el sustrato PET100. Esta cantidad depende en gran medida de la composición del líquido curable. La escala de evaluación usada para los ejemplos se da mediante la Tabla 7.

Tabla 7

Cantidad total de componentes desorbidos del recubrimiento curado	Evaluación
> 5.000 ppm	mala
> 3.000 ppm	pobre
1.000-3.000 ppm	aceptable
< 1.000 ppm	buena
< 500 ppm	muy buena

3. Olor

El olor se evaluó mediante un panel de tres personas con su nariz.

4. Grado de curado

El grado de curado se ensaya sobre un recubrimiento inmediatamente después del curado con luz UV. El recubrimiento curado se frota mediante un Q-tip. Cuando la superficie no se daña, el recubrimiento está totalmente curado. Cuando algo del recubrimiento curado puede dañarse, el recubrimiento sólo está parcialmente curado. Cuando todo el recubrimiento curado se daña, el recubrimiento no está curado.

5. Viscosidad

La viscosidad de las formulaciones se midió usando un viscosímetro Brookfield DV-II+ a 25°C, a 3 rotaciones por minuto (RPM) usando un eje CPE 40. Una viscosidad de menos de 50 mPa.s se consideró adecuada para la impresión por inyección de tinta.

6. Fragilidad

La fragilidad se ensaya en un recubrimiento después de curar totalmente el recubrimiento con luz UV con una atmósfera inertizante de nitrógeno. La composición curable se recubre sobre una película de PET transparente. Después del curado, el recubrimiento curado se dobla. Las capas quebradizas se desprenden en partes del soporte, mientras que los recubrimientos flexibles permanecen sin daños.

7. Tamaño de partícula medio

El tamaño de partícula medio de las dispersiones de pigmento se determinó mediante espectroscopía de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nanómetros con un láser HeNe 4 mW sobre una muestra diluida de la

dispersión de pigmento. El analizador del tamaño de partícula usado era un Malvern™ Nano-S disponible a través de Goffin-Meyvis.

5 La muestra se preparó por adición de una gota de dispersión a una cubeta que contenía 1,5 ml de acetato de etilo y se mezcló hasta que se obtuvo una muestra homogénea. El tamaño de partícula medido es el valor medio de 3 mediciones consecutivas que consisten en 6 ensayos de 20 segundos.

8. Estabilidad de la composición curable

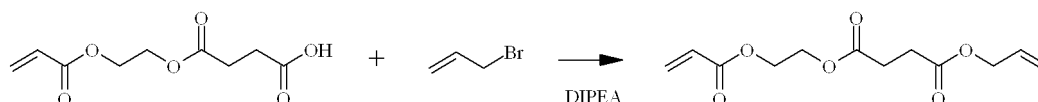
10 La estabilidad de la composición curable se evaluó comparando la viscosidad de la composición preparada recientemente y la viscosidad después de un tratamiento térmico de 6 días a 83°C. Las composiciones muy inestables se hicieron sólidas tras este tratamiento térmico. Las composiciones muy estables tienen una viscosidad que tiene un aumento de viscosidad limitado al 25% de la composición fresca. Como éste es un ensayo muy severo, 15 las composiciones se consideran estables cuando la formulación no solidifica en absoluto (ni siquiera parcialmente) después del tratamiento térmico.

EJEMPLO 1

20 Este ejemplo ilustra la síntesis de compuestos polimerizables A adecuados para tintas curables de la presente invención. Los ejemplos se dan para diferentes tipos de compuestos polimerizables.

Compuesto polimerizable PC-1

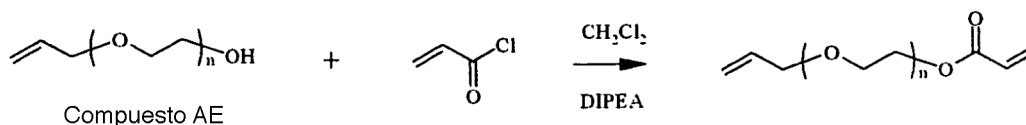
25 La síntesis del compuesto de acrilato de alil éster PC-1 se realizó de acuerdo con el siguiente esquema:



30 Se disolvieron 30 g (0,14 mol) de succinato de acrililoietilo en 150 ml de acetona. Se añadieron 28 ml (0,16 mol) de diisopropil etil amina y 20 mg de BHT. Se añadieron 20 g de (0,16 mol) de bromuro de alilo y la mezcla se calentó a reflujo durante dos horas. El disolvente se retiró a presión reducida y el residuo se volvió a disolver en 200 ml de cloruro de metileno. La fracción de cloruro de metileno se extrajo dos veces con 150 ml de NaOH 1 N, una vez con 150 ml de agua y dos veces con 150 ml de HCl 1 N. La fracción orgánica se secó sobre MgSO₄, se añadieron 30 mg de BHT y el disolvente se retiró a presión reducida. PC-1 se purificó en una columna Merck SVP D40 (Si60 15-40 µm, 90 g) usando una elución por gradiente en etapas, desde cloruro de metileno/hexano 30/70 hasta cloruro de metileno (15 minutos isocrático 30/70, inmediatamente seguido de 34 minutos de 100% de cloruro de metileno) usando un caudal de 40 ml/min. Se añadieron 10 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente. Se aislaron 16,6 g de PC-1.

Compuestos polimerizables PC-2, PC-3 y PC-4

40 Todos los acrilatos de alil éster PC-2, PC-3 y PC-4 se prepararon de la misma manera de acuerdo con el siguiente esquema:



45 Se disolvieron 0,14 g del alil éster apropiado (= compuesto AE) en 100 ml de cloruro de metileno. Se añadieron 29,3 ml (0,17 mol) de diisopropil etil amina en 30 ml de cloruro de metileno. Una solución de 14,5 ml (15,93 g, 0,17 mol) de cloruro de acrilóilo en 20 ml de cloruro de metileno se añadió gota a gota, mientras la temperatura se mantenía entre 10 y 20°C. La reacción se dejó continuar durante una hora y media. La mezcla de reacción se extrajo tres veces con 100 ml de NaOH 2N, una vez con 100 ml de agua y dos veces con 100 ml de HCl 2N. La fracción orgánica se secó sobre MgSO₄, se añadieron 20 mg de BHT y el disolvente se evaporó a presión reducida.

55 Para el compuesto polimerizable PC-2, el compuesto AE (n=4) se preparó de acuerdo con Perret-Aebi et al., *Angewandte Chemie, International Edition* (2004), 43(34), 4482-4485. PC-2 se purificó en una columna Merck SVP D40 (Si60 15-40 µm, 90 g) usando cloruro de metileno como eluyente a un caudal de 40 ml/min. Se añadieron 10 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente. Se aislaron 17,25 g del compuesto polimerizable PC-2.

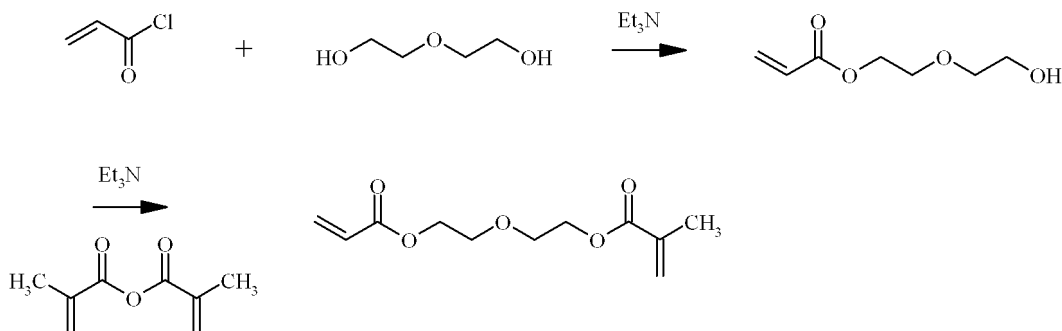
Para el compuesto polimerizable PC-3, el compuesto AE (n=2) estaba disponible en FLRUA. El compuesto polimerizable PC-3 se purificó en un sistema Prochrom LC80, usando sílice esférica Kromasil 60A de 10 µm. Se usó

una elución en gradiente de cloruro de metileno al 100% a cloruro de metileno/metanol 95/5 durante 26 minutos, a un caudal de 150 ml/min. Se añadieron 10 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente.

5 Para el compuesto polimerizable PC-4, el compuesto AE (n=1) estaba disponible en ALDRICH. El compuesto polimerizable PC-4 se purificó en una columna Merck SVP D40 (Si60 15-40 μm , 90 g) usando una elución por gradiente en etapas desde cloruro de metileno al 100% hasta cloruro de metileno/metanol 99/1 (25 min. de elución isocrática con cloruro de metileno al 100%, seguido inmediatamente de elución con cloruro de metileno/metanol 99/1). Se añadieron 10 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente.

10 Compuestos polimerizables comparativos

Se sintetizó un monómero CM-1 de acuerdo con el siguiente esquema:



15 Monoacrilato de dietilenglicol :

20 Se disolvieron 25 g (0,235 mol) de dietilenglicol en 150 ml de THF. Se añadieron 18 ml de (0,13 mol) de trietil amina, seguido de la adición gota a gota de 10,8 g (8 ml, 0,12 mol) de cloruro de acrilóilo. La temperatura de reacción se mantuvo por debajo de 30°C. Se permitió que la reacción continuara durante 2 horas a temperatura ambiente. El clorhidrato de trietilamina precipitado se retiró por filtración, se añadieron 100 mg de BHT y el disolvente se retiró a presión reducida. Se purificó monoacrilato de dietilenglicol en un sistema Prochrom LC80, usando sílice esférica Kromasil 60A de 10 μm . Se usó cloruro de metileno/acetato de etilo 60/40 como eluyente a un caudal de 200 ml/min. Se añadieron 60 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente. Se aislaron 9,4 g de monoacrilato de dietilenglicol.

Monómero comparativo CM-1 :

30 Se disolvieron 8,1 g (51 mmol) de monoacrilato de dietilenglicol en 40 g de cloruro de metileno. Se añadieron 7,7 ml (55 mmol) de trietil amina y 7,9 g (51 mmol) de anhídrido metacrílico. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 3 horas. El disolvente se evaporó a presión reducida y el monómero comparativo 1 se purificó en un sistema Prochrom LC80, usando sílice esférica Kromasil 60A 10 μm . Se usó cloruro de metileno/acetato de etilo 93/7 como eluyente a un caudal de 200 ml/min. Se añadieron 10 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente. Se aislaron 6,5 g del monómero comparativo CM-1.

35 EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la influencia de los porcentajes en peso de los compuestos A, B y/o C en la composición polimerizable del líquido curable por radicales libres.

40 Preparación de los líquidos curables por radicales libres

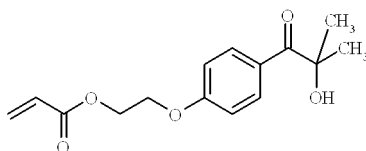
Todos los líquidos curables por radicales libres COMP-1 a COMP-7 e INV-1 a INV-28 se prepararon de la misma manera de acuerdo con la Tabla 8.

45 La preparación se ejemplifica para el líquido de la invención INV-10. El líquido INV-10 se preparó mezclando 58,50 g de VEEA, 9,75 g de DPGDA, 29,25 g de M600 y 2,50 g de INI-C1, como la composición polimerizable, durante 20 minutos. Después se añadieron 30 mg de BYK333 como tensioactivo a la composición polimerizable y el líquido curable por radicales libres obtenido se agitó durante 30 minutos. Todos los líquidos curables por radicales libres preparados contenían 30 mg de BYK333 y 2,50 g de fotoiniciador.

El compuesto INI-C1 es un fotoiniciador polimerizable que tiene un grupo acrilato. Por lo tanto, tiene que tenerse en cuenta como un compuesto B para calcular los porcentajes en peso de los compuestos A, B y C en la composición polimerizable del líquido curable por radicales libres. La Tabla 8 muestra los porcentajes en peso de todos los demás

compuestos A, B y/o C en la composición polimerizable, todos basados en el peso total de la composición polimerizable.

5 El fotoiniciador polimerizable INI-C1 se prepara de acuerdo con la síntesis descrita en el Ejemplo 2 del documento DE 3534645 A (MERCK PATENT GMBH).



INI-C1

10 En numerosos líquidos curables por radicales libres, por ejemplo los líquidos COMP-1 a COMP-5, los 2,50 g de fotoiniciador polimerizable INI-C1 se sustituyeron por 2,50 g del fotoiniciador bifuncional no polimerizable Irgacure™ 127 (= INI-A1 de la Tabla 2). En estos casos, la última columna de % en peso de INI-C1 en la Tabla 8 permanece vacía.

15

Tabla 8

Líquido	Compuesto A		Compuesto B		Compuesto C		INI-C1
	Tipo	% en peso	Tipo	% en peso	Tipo	% en peso	
COMP-1	VEEA	3,05	DPGDA	96,95	---	---	---
COMP-2	VEEA	27,29	DPGDA	72,71	---	---	---
COMP-3	VEEA	51,52	DPGDA	48,48	---	---	---
COMP-4	VEEA	75,76	DPGDA	24,24	---	---	---
COMP-5	VEEA	41,05	SR489	58,95	---	---	---
COMP-6	---	---	---	---	M600	97,50	2,50
COMP-7	VEEA	19,50	---	---	M600	78,00	2,50
INV-1	VEEA	100,00	---	---	---	---	---
INV-2	VEEA	78,32	SR489	21,68	---	---	---
INV-3	VEEA	79,48	DPGDA	20,52	---	---	---
INV-4	VEEA	53,63	---	---	M4004	43,87	2,50
INV-5	VEEA	79,48	---	---	SR399LV	20,52	---
INV-6	VEEA	79,48	---	---	M600	20,52	---
INV-7	VEEA	77,49	---	---	M600	20,01	2,50
INV-8	VEEA	63,38	---	---	M600	34,12	2,50
INV-9	VEEA	48,75	---	---	M600	48,75	2,50
INV-10	VEEA	58,50	DPGDA	9,75	M600	29,25	2,50
INV-11	VEEA	58,51	DPGDA	34,12	M600	4,87	2,50
INV-12	VEEA	58,50	DPGDA	37,05	M600	1,95	2,50
INV-13	VEEA	41,26	DPGDA	38,22	M600	20,52	---
INV-14	VEEA	39,00	DPGDA	29,25	M600	29,25	2,50
INV-15	VEEA	39,00	DPGDA	48,75	M600	9,75	2,50
INV-16	VEEA	29,25	DPGDA	51,19	M600	17,06	2,50
INV-17	VEEA	58,51	DPGDA	34,12	M4004	4,87	2,50
INV-18	VEEA	24,38	SR489	53,62	M600	19,50	2,50

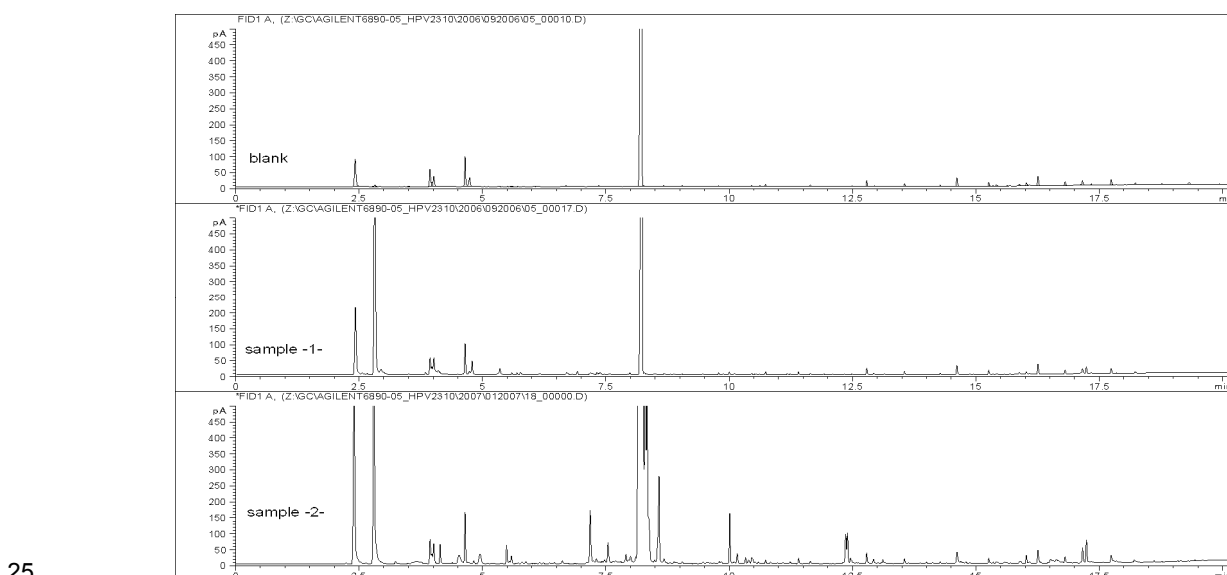
INV-19	PC-4 VEEA	76,43 3,05	---	---	M600	20,52	---
INV-20	PC-4 VEEA	48,75 48,75	---	---	---	---	2,50
INV-21	PC-4	48,75	---	---	M600	48,75	2,50
INV-22	PC-4	63,38	---	---	M600	34,12	2,50
INV-23	PC-4	58,50	DPGDA	34,12	M600	4,88	2,50
INV-24	PC-1 VEEA	76,43 3,05	---	---	M600	20,52	---
INV-25	PC-1	48,75	DPGDA	48,75	---	---	2,50
INV-26	PC-1	48,75	---	---	M600	48,75	2,50
INV-27	PC-1	63,38	---	---	M600	34,12	2,50
INV-28	PC-1	39,00	DPGDA	48,75	M600	9,75	2,50

Preparación y evaluación de muestras curadas

5 Los líquidos curables por radicales libres COMP-1 a COMP-7 e INV-1 a INV-28 se recubrieron sobre un sustrato de PET100 usando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. Cada muestra recubierta se curó usando un transportador Fusion DRSE-120, equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D), que transportaba las muestras dos veces bajo la lámpara UV en una cinta transportadora a una velocidad de 10 m/min. Las muestras se curaron en condiciones de inertización con nitrógeno. Antes de que la muestra recubierta se pusiera sobre la cinta transportadora, la muestra recubierta se montó sobre una placa metálica y encima de la placa se puso una estructura metálica de 1 cm de altura, con una ventana de cristal de cuarzo absorbedor de UV, de manera que se formó una cámara sellada con la muestra recubierta en su interior. Después, el aire atrapado en la cámara se sustituyó por gas nitrógeno, introduciendo gas nitrógeno puro en la cámara durante 30 segundos.

10 Se encontró que todas las muestras curadas se habían curado completamente. Cada una de las muestras curadas COMP-1 a COMP-7 e INV1 a INV-28 se evaluaron después respecto a su cantidad de extraíbles volátiles y su fragilidad.

20 La diferencia entre las muestras curadas que tienen altas o bajas cantidades de extraíbles volátiles mediante desorción térmica es inmediatamente evidente a partir de los cromatogramas de desorción térmica obtenidos, como se ilustra a continuación. El cromatograma superior “blanco” (blank) es el cromatograma de desorción térmica del sustrato de PET100 que posee una capa dorsal, el cromatograma intermedio “muestra-1” (sample-1) representa el cromatograma obtenido para la muestra curada del líquido INV-6 y el cromatograma inferior “muestra-2” (sample-2) representa el cromatograma obtenido para la muestra curada del líquido COMP-6.



Todos los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9

Muestra curada de	Nivel de TDE	Viscosidad	Fragilidad de la tinta curada
COMP-1	malo	OK	OK
COMP-2	malo	OK	OK
COMP-3	malo	OK	OK
COMP-4	pobre	OK	OK
COMP-5	pobre	OK	OK
COMP-6	muy bueno	demasiado alto	muy frágil
COMP-7	pobre	demasiado alto	muy frágil
INV-1	muy bueno	OK	OK
INV-2	bueno	OK	OK
INV-3	bueno	OK	OK
INV-4	muy bueno	OK	OK
INV-5	muy bueno	OK	OK
INV-6	muy bueno	OK	OK
INV-7	muy bueno	OK	OK
INV-8	bueno	OK	OK
INV-9	bueno	OK	OK
INV-10	muy bueno	OK	OK
INV-11	muy bueno	OK	OK
INV-12	muy bueno	OK	OK
INV-13	bueno	OK	OK
INV-14	muy bueno	OK	OK
INV-15	muy bueno	OK	OK
INV-16	muy bueno	OK	OK
INV-17	muy bueno	OK	OK
INV-18	muy bueno	OK	OK
INV-19	muy bueno	OK	OK
INV-20	bueno	OK	OK
INV-21	muy bueno	OK	OK
INV-22	muy bueno	OK	OK
INV-23	muy bueno	OK	OK
INV-24	bueno	OK	OK
INV-25	bueno	OK	OK
INV-26	muy bueno	OK	OK
INV-27	muy bueno	OK	OK
INV-28	bueno	OK	OK

5 De la Tabla 9 debe aclararse que los porcentajes en peso de los compuestos A, B y/o C en la composición polimerizable del líquido curable por radicales libres determina la cantidad de extraíbles volátiles, incluso cuando se

usan fotoiniciadores con impedimentos para la difusión y no están presentes otros compuestos volátiles.

EJEMPLO 3

- 5 Este ejemplo ilustra que la adición de una gran cantidad de compuesto polimerizable, que no está dentro de la definición de los compuestos A, B o C, no conduce a líquidos curables que presenten una baja cantidad de extraíbles después del curado.

Preparación de líquidos curables por radicales libres

- 10 Todos los líquidos curables por radicales libres COMP-8 a COMP-11 e INV-29 se prepararon de la misma manera mezclando 67,0 g de VEEA, 20,0 g de un segundo monómero de acuerdo con la Tabla 10, 2,5 g de Irgacure™ 127, 2,5 g de Genopol™ TX1, 5,0 g de Genopol™ AB1 y 3,0 g de BYKSOL. El líquido curable por radicales libres se agitó durante 30 minutos.

- 15 La composición polimerizable de los líquidos curables por radicales libres COMP-8 a COMP-11 e INV-29 consistía en un 77,8% en peso del compuesto A (VEEA) y un 22,2% en peso del segundo monómero con respecto al peso total de la composición polimerizable.

Preparación y evaluación de las muestras curadas

- 20 Las muestras totalmente curadas de los líquidos curables por radicales libres COMP-8 a COMP-11 e INV-29 se prepararon exactamente de la misma manera descrita anteriormente EJEMPLO 2.
- 25 La cantidad de extraíbles volátiles se determinó por desorción térmica y se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10

Muestras curadas de	Segundo monómero	Nivel de TDE
COMP-8	MVE	malo
COMP-9	DVE	malo
COMP-10	MMA	malo
COMP-11	DMA	malo
INV-29	SR399LV	bueno

- 30 La Tabla 10 muestra que la sustitución de SR399LV (compuesto C) por viniléteres no acrilatados, o metacrilatos, ya no da un buen nivel de TDE.

EJEMPLO 4

- 35 Este ejemplo ilustra que es necesario que los grupos polimerizables G1 y G2 sean parte del mismo compuesto polimerizable A y que el compuesto polimerizable A no puede sustituirse por dos compuestos polimerizables, uno que tenga uno o más grupos G1 y el otro que tenga uno o más grupos G2.

Preparación de líquidos curables por radicales libres

- 40 Todos los líquidos curables por radicales libres COMP-12 a COMP-15 se prepararon de la misma manera que en el EJEMPLO 3, pero usando compuestos de acuerdo con la Tabla 11.

Tabla 11

% en peso del compuesto	COMP-12	COMP-13	COMP-14	COMP-15
SR256	37,25	37,25	---	---
MVE	37,25	---	---	---
DVE	---	37,25	---	---
DPGDA	---	---	37,25	37,25
DAET	---	---	37,25	---

DAES	---	---	---	37,25
SR399LV	20,00	20,00	---	---
M600	---	---	20,00	20,00
Irgacure™ 127	2,50	2,50	2,50	2,50
BYKSOL	3,00	3,00	3,00	3,00

Preparación y evaluación de las muestras curadas

5 Las muestras recubiertas de los líquidos curables por radicales libres COMP-12 a COMP-15 se prepararon y curaron exactamente de la misma manera que la descrita en el EJEMPLO 2.

10 El grado de curado se determinó para cada una de las muestras curadas de los líquidos curables por radicales libres, COMP-12 a COMP-15. Solamente las muestras curadas de los líquidos curables por radicales libres COMP-13 y COMP-14 parecían estar totalmente curadas. Sin embargo, la muestra curada de COMP-13 presentaba un olor fuerte. Por lo tanto, sólo se determinó la cantidad de extraíbles volátiles por desorción térmica para la muestra curada de COMP-14.

Tabla 12

Muestra curada de	Monómero 1	Monómero 2	Grado de curado	Nivel de TDE
COMP-12	monoacrilato	monoviniléter	parcialmente curado	---
COMP-13	diacrilato	diviniléter	totalmente curado	---
COMP-14	diacrilato	dialiléter	totalmente curado	malo
COMP-15	diacrilato	dialiléster	parcialmente curado	---

15 Los resultados en la Tabla 12 pueden compararse mejor con el resultado obtenido con el líquido INV-5 en el EJEMPLO 2 para las muestras curadas del COMP-12 y el COMP-13, con el líquido INV-19 en el EJEMPLO 2 para la muestra curada del COMP-14 y con el líquido INV-24 en el EJEMPLO 2 para la muestra curada del COMP-15.

20 Debe aclararse a partir de los resultados de COMP-12 y COMP-13 que el grupo viniléter y el grupo acrilato tienen que estar presentes en la misma molécula. Puede llegarse a la misma conclusión para combinar un grupo acrilato y un grupo aliléter en una molécula y para combinar un grupo acrilato y un grupo aliléster en una molécula.

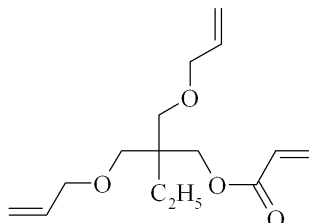
EJEMPLO 5

25 Este ejemplo ilustra que el compuesto polimerizable A puede contener más de un grupo G1 o G2.

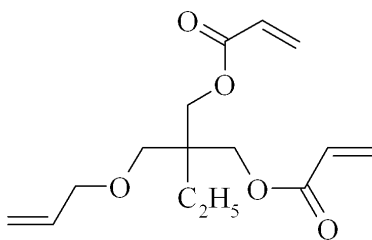
Preparación de los líquidos curables por radicales libres

30 Todos los líquidos curables por radicales libres COMP-16 a COMP-18 e INV-30 a INV-34 se prepararon de la misma manera mezclando 74,5 g de un monómero X de acuerdo con la Tabla 13, 20,0 g de M600 y 2,5 g de Irgacure™ 127 y 3,0 g de BYKSOL. Los líquidos curables por radicales libres se agitaron durante 30 minutos.

35 Monómero ADAE :



Monómero DAAE :



Preparación y evaluación de las muestras curadas

5 Las muestras recubiertas de los líquidos curables por radicales libres COMP-16 a COMP-18 e INV-30 a INV-34 se prepararon y curaron exactamente de la misma manera que la descrita en el EJEMPLO 2.

10 El grado de curado se determinó para cada una de las muestras curadas. Sólo las muestras curadas de los líquidos curables por radicales libres COMP-17 y COMP-18 no pudieron curarse o sólo lo hicieron parcialmente y, por lo tanto, no se determinó la cantidad de extraíbles volátiles por desorción térmica. Los resultados se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13

Muestra curada de	Monómero X	# de grupos acrilato	Otro(s) grupo(s)		Grado de curado	Nivel de TDE
			Tipo	#		
COMP-16	DPGDA	2	---	0	totalmente curado	malo
COMP-17	DAET	0	aliléter	2	no curado	---
COMP-18	DAES	0	aliléster	2	parcialmente curado	---
INV-30	VEEA	1	viniléter	1	parcialmente curado	muy bueno
INV-31	PC-4	1	aliléter	1	totalmente curado	muy bueno
INV-32	PC-1	1	aliléter	1	totalmente curado	bueno
INV-33	ADAE	1	aliléter	2	totalmente curado	bueno
INV-34	DAAE	2	aliléter	1	totalmente curado	muy bueno

15 De la Tabla 13 debe aclararse que se observó una pequeña cantidad de extraíbles volátiles cuando el monómero satisfacía los requisitos de un compuesto polimerizable A de acuerdo con la presente invención.

EJEMPLO 6

20 Este ejemplo ilustra el efecto sobre las cantidades de extraíbles después del curado de tipo fotoiniciador usado en los líquidos curables por radiación.

Preparación de los líquidos curables por radicales libres

25 Todos los líquidos curables por radicales libres COMP-19 y COMP-20 e INV-35 a INV-42 se prepararon de la misma manera que en el EJEMPLO 3, pero usando los compuestos de acuerdo con la Tabla 14 y la Tabla 15.

Tabla 14

% en peso	COMP-19	COMP-20	INV-35	INV-36	INV-37
VEEA	74,50	74,50	74,50	74,50	74,50
SR399LV	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00

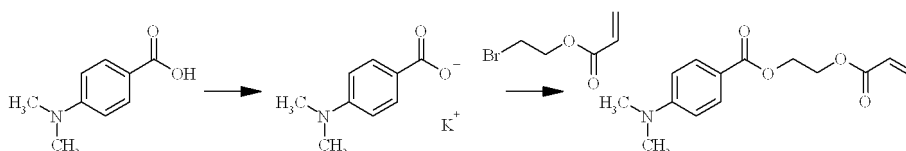
Darocur™ ITX	2,50	---	---	---	---
Darocur™ 1173	---	2,50	---	---	---
Irgacure™ 127	---	---	2,50	---	---
KIP150	---	---	---	2,50	---
INI-C1	---	---	---	---	2,50
BYKSOL	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00

Tabla 15

% en peso	INV-38	INV-39	INV-40	INV-41	INV-42
VEEA	72,00	67,00	62,00	67,00	67,00
SR399LV	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Irgacure™ 127	2,50	2,50	2,50	---	---
KIP150	---	---	---	5,00	2,50
INI-C1	---	---	---	---	2,50
Genopol™ TX1	2,50	2,50	2,50	---	---
Genopol™ AB1	---	5,00	---	5,00	5,00
COINI-1	---	---	10,00	---	---
BYKSOL	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00

5 Síntesis del co-iniciador COINI-1

La síntesis se realizó de acuerdo con el siguiente esquema :



- 10 Se disolvieron 14,2 g (0,215 mol) de KOH al 85% en 100 ml de etanol. La temperatura subió a 30°C. Se añadieron 30 g (0,178 mol) de ácido 4-dimetilamino benzoico y la mezcla se agitó durante 90 minutos. El disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se trató con 300 ml de metil terc-butil éter, se asiló por filtración y se secó.
- 15 Se añadieron 9,4 g (47 mmol) de sal potásica del ácido 4-dimetilamino benzoico a una solución de 10 g (56 mmol) de 2-bromoetil acrilato en 40 ml de dimetil acetamida. Se añadió 1 g de BHT y la mezcla se calentó a 60°C durante 2 horas. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. El bromuro de potasio formado se retiró por filtración y se añadieron 150 ml de metil terc-butil éter. La mezcla se extrajo con 150 ml de agua. La fracción orgánica se aisló y se secó sobre MgSO₄ y se evaporó a presión reducida. El residuo se redisolvió en 150 ml de metil terc-butil éter y se extrajo con 150 ml de una solución 1 M de NaHCO₃. La fase orgánica se secó sobre MgSO₄ y se evaporó a presión reducida. El residuo se trató con agua. El COINI-1 precipitado en el medio, se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 4,3 g de COINI-1.
- 20

25 Preparación y evaluación de muestras curadas

Sólo la muestra curada del COMP-19 presentaba un olor fuerte. Todas las demás muestras curadas no presentaban olor, o un olor moderado, y se evaluaron para su cantidad de extraíbles volátiles por desorción térmica. Los resultados se muestran en la Tabla 16.

30 Tabla 16

Muestra curada de	Grado de curado	Olor	Nivel de TDE	Viscosidad
COMP-19	totalmente curado	olor fuerte	---	OK

COMP-20	totalmente curado	olor moderado	malo	OK
INV-35	totalmente curado	sin olor	muy bueno	OK
INV-36	totalmente curado	olor moderado	bueno	OK
INV-37	totalmente curado	sin olor	muy bueno	OK
INV-38	totalmente curado	sin olor	muy bueno	OK
INV-39	totalmente curado	sin olor	bueno	OK
INV-40	totalmente curado	sin olor	bueno	OK
INV-41	totalmente curado	sin olor	bueno	OK
INV-42	totalmente curado	sin olor	muy bueno	OK

De la Tabla 16 debe aclararse que un fotoiniciador monofuncional presenta una gran cantidad de extraíbles volátiles por desorción térmica. Se obtuvieron buenos resultados para fotoiniciadores di-y poli-funcionales y fotoiniciadores poliméricos, aunque especialmente con fotoiniciadores polimerizables se observó una cantidad muy pequeña de extraíbles volátiles por deposición térmica.

EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra que la composición polimerizable por radicales libres puede usarse para preparar tintas de inyección curables por radicales libres que presentan pequeñas cantidades de extraíbles después del curado.

Preparación de la dispersión de pigmento cian C1

Una dispersión de pigmento concentrado C1 se preparó mezclando durante 30 minutos los componentes de acuerdo con la Tabla 17 en un recipiente de 1000 ml, usando un DISPERLUX™ YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). El recipiente se conectó después a un molino de perlas de laboratorio EIGER™ Lab Bead (de EIGER TORRANCE Ltd.) que tenía un relleno de perlas del 52% con perlas de óxido de zirconio estabilizado con itrio de 0,4 mm ("medio de molienda de zirconia de alta resistencia a desgaste" de TOSOH Co.) y se molió durante 100 minutos. Después de la molienda, la dispersión se separó de las perlas usando una tela de filtro.

Tabla 17

Componente	Cantidad
PB15:4	140,0 g
S39000-SOL	466,7 g
Genorad 16	14,0 g
VEEA	79,3 g

El tamaño de partícula medio de las dispersiones pigmentadas concentradas C1 era de 109 nm, medido con el Malvern Nano-S.

Preparación de las tintas curables

La tinta curable pigmentada comparativa COMP-21 y las tintas curables pigmentadas de la invención INV-43 e INV-44 se prepararon añadiendo a la dispersión cian C1 los componentes de acuerdo con la Tabla 18. Los % en peso de los componentes están basados en el peso total de la tinta curable.

Tabla 18

% en peso	COMP-21	INV-43	INV-44
C1	15,00	15,00	15,00
VEEA	18,26	59,50	59,50
SR399LV	---	20,00	---
M600	---	---	20,00

SR256	61,24	---	---
Irgacure™ 127	2,50	2,50	2,50
Byksol	3,00	3,00	3,00

Preparación y evaluación de muestras curadas

5 Las muestras totalmente curadas de la tinta curable pigmentada comparativa COMP-21 y las tintas curables pigmentadas de la invención INV-43 e INV-44 se prepararon exactamente de la misma manera que la descrita en el EJEMPLO 2.

Se determinó la cantidad de extraíbles volátiles por desorción térmica y se muestra en la Tabla 19.

10

Tabla 19

Muestra curada de	Grado de curado	Olor	Nivel de TDE
COMP-21	totalmente curado	olor fuerte	malo
INV-43	totalmente curado	sin olor	bueno
INV-44	totalmente curado	sin olor	muy bueno

De la Tabla 19 debe aclararse que se observó una pequeña cantidad de extraíbles volátiles por desorción térmica para tintas de inyección curables por radicales libres de acuerdo con la presente invención.

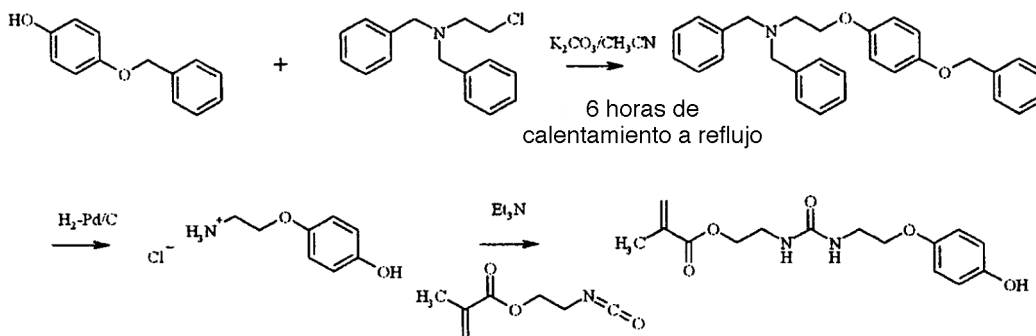
15

EJEMPLO 8

Este ejemplo ilustra la síntesis de inhibidores polimerizables para fluidos polimerizables por radicales libres y tintas de acuerdo con la presente invención.

20

Síntesis del Estabilizador-1 : 2-[[[(2-(4-hidroxi-fenoxi)-etil)amino]carbonil] aminoetil éster del ácido 2-metil propenoico



25 N,N,O-tribencil-hidroquinona-mono(2-aminoetil)-éter :

25 g (84,4 mmol) de clorhidrato de N,N-dibencil-2-cloroetil-amina y 34,5 g (250 mmol) de K₂CO₃ se calentaron a reflujo en 320 ml de acetonitrilo. Se añadieron 17,25 g (84,6 mmol) de 4-benciloxifenol y la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 6 horas. Se permitió que la mezcla de reacción se enfriara a temperatura ambiente y las sales precipitadas se retiraron por filtración. El disolvente se retiró a presión reducida. Se aislaron 36,1 g de N,N,O-tribencil-hidroquinona-mono(2-aminoetil)-éter bruto. El N,N,O-tribencil-hidroquinona-mono(2-aminoetil)-éter se purificó usando cromatografía en columna preparativa (Kieselgel 60, ciclohexano/acetato de etilo: 20/1. Se aislaron 21/1 g (59%) de N,N,O-tribencil-hidroquinona-mono(2-aminoetil)-éter (p.f. : 45-47°C).

30

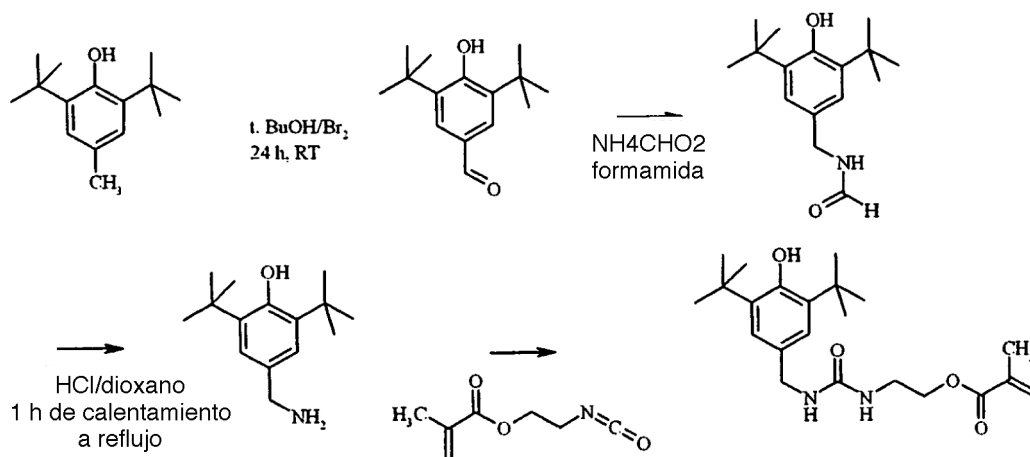
Clorhidrato de hidroquinona-mono(2-aminoetil)éter :

35 Se disolvieron 25,6 g (60,7 mmol) de N,N,O-tribencil-hidroquinona-mono(2-aminoetil)-éter en etanol caliente. Se añadieron 7,7 ml de ácido clorhídrico concentrado y 4,7 g de Pd/C y el N,N,O-tribencil-hidroquinona-mono(2-aminoetil)-éter se hidrogenó a 50°C y a una presión de 3 atmósferas. El catalizador se retiró por filtración y se lavó con 50 ml de etanol. El disolvente se retiró a presión reducida. El residuo se trató con 50 ml de acetonitrilo, se aisló por filtración y se secó a presión reducida a 40°C. Se aislaron 9,8 g (85%) de clorhidrato de hidroquinona-mono (2-aminoetil)éter (p.f.: 169-171°C).

40

2-[[2-(4-hidroxi-fenoxi)-etil]amino]carbonil]aminoetil éster del ácido 2-metil-propenoico :

Se disolvieron 3 g (16 mmol) de clorhidrato de hidroquinona-mono(2-aminoetil)éter en 100 ml de cloruro de metileno. Se añadieron 2,7 ml (19 mmol) de trietil amina, seguido de la adición de 2,9 ml (19 mmol) de 2-isocianato-etil éster del ácido 2-metil-2-propenoico. Se permitió que la reacción continuara durante 5 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se extrajo con 100 ml de una solución 0,1 N de HCl, se secó sobre MgSO₄ y se evaporó a presión reducida. El 2-[[2-(4-hidroxi-fenoxi)etil]amino]carbonil]aminoetil éster del ácido 2-metil-propenoico bruto se purificó por cromatografía en columna preparativa en una columna Merck SVP D40, usando elución en gradiente de cloruro de metileno a cloruro de metileno/metanol 95/5. Se aislaron 2,4 g (49%) de 2-[[2-(4-hidroxi-fenoxi)etil]amino]carbonil]aminoetil éster del ácido 2-metil-propenoico.

10 Síntesis del Estabilizador-2: 2-[[2-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenil)metil]aminocarbonil aminoetil éster del ácido 2-metil-propenoico**15 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído :**

Se disolvieron 20 g (91 mmol) de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en 1 l de terc-butanol. Se añadieron 9,2 ml (28,9 g, 180 mmol) de bromo gota a gota a temperatura ambiente. La reacción se permitió continuar a temperatura ambiente durante 16 horas. El 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído cristalizó en el medio. Se aisló el 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído por filtración y se secó. Se aislaron 7,82 g de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído. El filtrado se concentró a 150 ml y un segundo cultivo cristalizó en el medio. Se aisló 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído por filtración y se secó. Se aislaron 4,49 g de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído. Las dos fracciones de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído se combinaron y se aislaron 12,31 g (58%) de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído (p.f.: 186-8°C).

25 N-formil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-amina :

Una mezcla de 11,09 g (47 mmol) de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído, 40 g de formiato de amonio y 40 ml de formamida se agitaron y calentaron a 170°C durante 30 minutos. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se trató con 100 ml de agua. La N-formil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-amina bruta precipitó de la mezcla, se aisló por filtración, se lavó con agua y se secó. La N-formil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-amina bruta se recrystalizó en tolueno/heptano 1/1. Se aislaron 9,36 g (76%) de N-formil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-amina (130-1°C).

3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil amina :

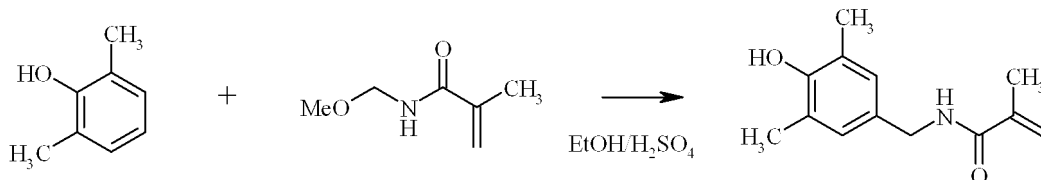
Se disolvieron 9,81 g (37,3 mmol) de N-formil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-amina en 24 ml de dioxano y 7,2 ml de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla se calentó a reflujo durante una hora. Se permitió que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente y se diluyó con 50 ml de agua. La mezcla se hizo alcalina usando una solución de amoniaco al 10%. La 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil amina precipitó en el medio, se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 8,5 g (97%) de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil amina (p.f.: 159-9°C). La 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil amina tiene una tendencia a perder amoniaco tras el calentamiento, formando los derivados di- y tri-bencilícos correspondientes.

40 2-[[2-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenil)-metil]amino]carbonil]aminoetil éster del ácido 2-metil-propenoico :

Se disolvieron 4 g (17 mmol) de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil amina en 90 ml de cloruro de metileno. Se añadieron 10 mg de BHT, seguido de la adición de 2,5 ml (17 mmol) de 2-isocianatoetil éster del ácido 2-metil-2-propenoico. Se permitió que la reacción continuara durante 30 minutos a temperatura ambiente. El disolvente se retiró a presión reducida. El residuo se trató con 200 ml de agua y el 2-[[2-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenil)metil]amino]carbonil]aminoetil éster del ácido 2-metil-propenoico bruto se aisló por filtración. El 2-[[2-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenil)-metil]amino]carbonil] aminoetil éster del ácido 2-metil-propenoico se purificó por cromatografía en columna preparativa en una columna Merck SVP D40, usando un gradiente de elución de cloruro de metileno a cloruro de metileno/metanol 90/10. Se aislaron 4,8 g (58%) de 2-[[2-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenil)-

metil)amino]carbonil] aminoetil éster del ácido 2-metil-propenoico.

Síntesis del Estabilizador 3 : N-(4-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-metacrilamida



10 Se disolvieron 611 g (5 mol) de 2,6-dimetil-fenol en 440 ml de etanol. Se añadieron 0,5 g de fenotiazina como estabilizador. Se añadieron 718 g (5 mol) de N-metoximetil-acrilamida durante 15 minutos y la mezcla de reacción se calentó a 55°C. Se añadieron gota a gota 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, mientras la temperatura se mantenía por debajo de 60°C. La mezcla de reacción se calentó a 80°C durante 90 minutos y la reacción se dejó continuar durante 5 horas a 80°C. Se permitió que la mezcla de reacción se enfriara a 60°C y se forzó a la N-(4-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-metacrilamida a cristalizar añadiendo una pequeña cantidad de N-(4-hidroxi-3,5-dimetilbencil)metacrilamida. La mezcla de reacción se enfrió adicionalmente a temperatura ambiente y la N-(4-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-metacrilamida se aisló por filtración. La N-(4-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-metacrilamida se lavó con 180 ml de etanol y se secó a presión reducida a 50°C. Se aislaron 861 g (79%) de N-(4-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-metacrilamida (p.f.: 136-138°C).

EJEMPLO 9

20 Este ejemplo ilustra la reducción en los extraíbles volátiles del estabilizador a partir de composiciones curables que comprenden un estabilizador polimerizable, comparado con un estabilizador no polimerizable.

Preparación de las composiciones curables

25 Las composiciones curables líquidas comparativas COMP-22 a COMP-24 y las composiciones curables líquidas de la invención INV-45 a INV-47 se prepararon mezclando los componentes de acuerdo con la Tabla 20. Los porcentajes en peso (% en peso) de los componentes están basados en el peso total de la composición curable.

Tabla 20

30

% en peso	COMP-22	COMP-23	COMP-24	INV-45	INV-46	INV-47
VEEA	74,5	73,5	73,5	73,5	73,5	73,5
M600	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Irgacure™ 127	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
TegosoI	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
BHT	---	1,0	---	---	---	---
MPH	---	---	1,0	---	---	---
STAB-1	---	---	---	1,0	---	---
STAB-2	---	---	---	---	1,0	---
STAB-3	---	---	---	---	---	1,0

Las composiciones de comparación COMP-23 y COMP-24 comprenden estabilizadores no polimerizables, mientras que a la composición de comparación COMP-22 no se le añadió estabilizador.

35 Evaluación de las composiciones curables

40 Las composiciones curables comparativas COMP-22 a COMP-24 y las composiciones curables de la invención INV-45 a INV-47 se recubrieron con PET100 usando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. Cada muestra recubierta se curó usando un transportador Fusion DRSE-120, equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D), que transportó las muestras bajo la lámpara UV en una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min.

El curado se realizó en condiciones inertizantes de nitrógeno. El sustrato recubierto se montó sobre la placa metálica

y encima se puso una estructura metálica de 1 cm de altura, con una ventana de cristal de cuarzo no absorbedor de UV y después se llenó durante 30 segundos con nitrógeno puro gas antes de que el recubrimiento se pusiera sobre la cinta transportadora.

- 5 Todas las muestras se curaron completamente. Los extraíbles volátiles se midieron de acuerdo con el método de desorción térmica descrito anteriormente. Los resultados se ilustran en la Tabla 21.

Tabla 21

Muestra curada de	Pico del estabilizador (fragmentos)	Cantidad estimada de estabilizador extraído
COMP-22	NO	---
COMP-23	SÍ	3,8 mg/m ²
COMP-24	SÍ	4,3 mg/m ²
INV-45	NO	---
INV-46	NO	---
INV-47	NO	---

10 Los espectros de desorción térmica de las composiciones de comparación COMP-23 y COMP-24 comprenden una señal de pico indicada para el estabilizador no polimerizable. Los espectros de desorción térmica de las muestras de la invención no mostraban una señal de pico indicada por el estabilizador polimerizable. Por lo tanto, el uso de un estabilizador polimerizables se ve favorecido para las composiciones curables, especialmente en el caso de que sea necesario minimizar la cantidad de extraíbles, por ejemplo en el caso de la impresión en envases para alimentos.

EJEMPLO 10

20 Este ejemplo ilustra el efecto sobre la estabilidad de una composición curable por adición de un estabilizador polimerizable en una tinta pigmentada que comprende un pigmento magenta.

Preparación de la dispersión magenta CPD1

25 Una dispersión de pigmento concentrado CPD1 se preparó mezclando durante 30 minutos los componentes de acuerdo con la Tabla 22 en un recipiente de 1000 ml, usando un DISPERLUX™ YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). El recipiente se conectó después a un molino de perlas de laboratorio EIGER™ Lab Bead (de EIGER TORRANCE Ltd.) que tenía un relleno de perlas del 52% con perlas de óxido de zirconio estabilizado con itrio de 0,4 mm (“medio de molienda de zirconia con alta resistencia a desgaste” de TOSOH Co.) y se molió durante 280 minutos. Después de la molienda la dispersión se separó de las perlas usando una tela de filtro.

Tabla 22

Componente	Cantidad
RT355D	160,0 g
S39000-sol	533,3 g
Genorad 16	8,0 g
VEEA	98,7 g

35 El tamaño de partícula medio de las dispersiones pigmentadas CPD1 era de 95 nm, medido con el Malvern Nano-S

Preparación de la tinta curable

40 Las tintas curables pigmentadas comparativas COMP-25 a COMP-28 y las tintas curables pigmentadas de la invención INV-48 a INV-50 se prepararon añadiendo a la dispersión magenta los componentes de acuerdo con la Tabla 23. Los % en peso de los componentes están basados en el peso total de la tinta curable.

Tabla 23

% en peso	COMP-25	COMP-26	COMP-27	COMP-28	INV-48	INV-49	INV-50
CPD1	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
VEEA	54,5	53,5	53,5	53,5	53,5	53,5	53,5
M600	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Irgacure™ 127	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Byksol	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
BHT	---	1,0	---	---	---	---	---
MPH	---	---	1,0	---	---	---	---
Genorad™ 16	---	---	---	1,0	---	---	---
STAB-1	---	---	---	---	1,0	---	---
STAB-2	---	---	---	---	---	1,0	---
STAB-3	---	---	---	---	---	---	1,0

Las tintas de comparación COMP-26 a COMP-28 comprenden estabilizadores no polimerizables, mientras que a la tinta de comparación COMP-25 no se le añadió estabilizador.

5

Evaluación de las tintas curables

La estabilidad de las tintas curables se evaluó de acuerdo con el método descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 24.

10

Tabla 24

Tinta curable	Viscosidad de la formulación fresca	Viscosidad después de 6 días a 83°C
COMP-25	15,3	sólido
COMP-26	18,0	sólido
COMP-27	14,6	sólido
COMP-28	14,6	sólido
INV-48	15,4	19,8
INV-49	13,1	23,2
INV-50	9,6	11,8

De la Tabla 24 debe aclararse que las tintas de la invención INV-48 a INV-50 presentan una estabilidad mejorada, comparadas con las tintas de comparación formuladas a partir de la misma dispersión de pigmento magenta concentrado. Puesto que el proceso de eyección de las tintas de inyección depende en gran medida de la viscosidad de la tinta, los estabilizadores polimerizables de la invención suministran una mejora de la estabilidad de viscosidad para evitar que las tintas de inyección envejecidas no puedan eyectarse nunca más debido a que aumenta la viscosidad de la tinta de las tintas de inyección curables inestables e incluso pueden solidificar.

15

20

EJEMPLO 11

Este ejemplo ilustra el efecto sobre la estabilidad por la adición de un estabilizador polimerizable en una tinta pigmentada que comprende un pigmento amarillo.

25

Preparación de la dispersión amarilla CPD2

Una dispersión de pigmento concentrado CPD2 se preparó mezclando durante 30 minutos los componentes de acuerdo con la Tabla 25 en un recipiente de 1000 ml, usando un DISPERLUX™ YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). El recipiente se conectó después a un molino de bolas de laboratorio EIGER™ Lab Bead (de EIGER TORRANCE Ltd.) que tenía un relleno de perlas del 52% con perlas de óxido de zirconio estabilizado con

30

itrio de 0,4 mm (“medio de molienda de zirconia con alta resistencia a desgaste” de TOSOH Co.) y se molió durante 200 minutos. Después de la molienda la dispersión se separó de las perlas usando una tela de filtro.

Tabla 25

5

Componente	Cantidad
PY150	140,0 g
S35000-SOL	466,7 g
Genorad™ 16	7,0 g
VEEA	86,3 g

El tamaño de partícula medio de las dispersiones pigmentadas concentradas CPD2 era de 160 nm, medido con el Malvern Nano-S.

10 Preparación de las tintas curables

Las tintas curables pigmentadas comparativas COMP-29 a COMP-31 y las tintas curables pigmentadas de la invención INV-51 e INV-52 se prepararon añadiendo a la dispersión amarilla CPD2 los componentes de acuerdo con la Tabla 26. Los % en peso de los componentes están basados en el peso total de la composición curable.

15

Tabla 26

% en peso	COMP-29	COMP-30	COMP-31	INV-51	INV-52
CPD2	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
VEEA	58,5	57,5	56,5	58,5	56,5
M600	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Irgacure™ 127	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Tegosol	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
BHT	1,0	2,0	3,0	---	---
STAB-1	---	---	---	1,0	3,0

20 Evaluación de las tintas curables

La estabilidad de las tintas curables se evaluó de acuerdo con el método descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 27.

20

Tabla 27

25

Tinta curable	Viscosidad de la formulación fresca	Viscosidad después de 6 días a 83°C
COMP-29	30,6	sólido
COMP-30	30,6	sólido
COMP-31	30,6	sólido
INV-51	30,6	sólido
INV-52	30,6	28,7

Los resultados de la Tabla 27 ilustran que el uso del estabilizador no polimerizable convencional BHT no estabilizaba la tinta, incluso en una cantidad relativamente alta (3% en peso) (formulaciones COMP-29 a COMP-31). La tinta pigmentada amarilla se estabilizó por adición de un 3% en peso del ESTAB-1 de la invención (tinta INV-52). Por alguna razón desconocida, se encontró que los inhibidores polimerizables eran más eficaces. Puesto que el proceso de eyección de las tintas de inyección depende en gran medida de la viscosidad de la tinta, los estabilizadores polimerizables de la invención suministran una mejora de la estabilidad de viscosidad para evitar que las tintas de inyección envejecidas no puedan eyeccionarse nunca más, debido a que la viscosidad de la tinta de las tintas de inyección curables inestables aumenta, e incluso pueden solidificar.

30

Preparación de la dispersión amarilla CPD3

Se preparó una dispersión de pigmento concentrado CPD3 mezclando durante 30 minutos los componentes de acuerdo con la Tabla 28 en un recipiente de 1000 ml, usando un DISPERLUX™ YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). El recipiente se conectó después a un molino de bolas de laboratorio EIGER™ Lab Bead (de EIGER TORRANCE Ltd.) que tenía un relleno de perlas del 52% con perlas de óxido de zirconio estabilizado con itrio de 0,4 mm (“medio de molienda de zirconia con alta resistencia a desgaste” de TOSOH Co.) y se molió durante 220 minutos. Después de la molienda, la dispersión se separó de las perlas usando una tela de filtro.

Tabla 28

Componente	Cantidad
PY150-2	140,0 g
S35000-SOL	466,7 g
Genorad™ 16	7,0 g
VEEA	86,3 g

El tamaño de partícula medio de las dispersiones pigmentadas concentradas CPD3 era de 136 nm, medido con el Malvern Nano-S.

Preparación de las tintas curables

Las tintas curables pigmentadas comparativas COMP-32 a COMP-34 y las tintas curables pigmentadas de la invención INV-53 e INV-54 se prepararon añadiendo a la dispersión amarilla CPD3 los componentes de acuerdo con la Tabla 29. Los % en peso de los componentes están basados en el peso total de la composición curable.

Tabla 29

% en peso	COMP-32	COMP-33	COMP-34	INV-53	INV-54
CPD3	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
VEEA	58,5	57,5	56,5	58,5	56,5
M600	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Irgacure™ 127	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Tegosol	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
BHT	1,0	2,0	3,0	---	---
STAB-1	---	---	---	1,0	3,0

Evaluación de las tintas curables

La estabilidad de las tintas curables se evaluó de acuerdo con el método descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 30.

Tabla 30

Tinta curable	Viscosidad de la formulación fresca	Viscosidad después de 6 días a 83°C
COMP-32	28,4	sólido
COMP-33	28,4	sólido
COMP-34	28,4	sólido
INV-53	28,4	sólido
INV-54	28,4	23,1

La Tabla 30 ilustra que los resultados son comparables para la primera y segunda tintas de pigmento amarillo

(compárese con la Tabla 8). Hasta ahora, la tinta pigmentada amarilla no se estabilizaba con un 3% en peso de BHT (formulación COMP-34), mientras que ya era estable con un 3% en peso de ESTAB-1 (formulación INV-54).

EJEMPLO 12

Este ejemplo ilustra el efecto sobre la estabilidad mediante la adición de un estabilizador polimerizable en una tinta pigmentada, que comprende un pigmento cian.

Preparación de la dispersión cian CPD4

Una dispersión pigmentada concentrada CPD4 se preparó mezclando durante 30 minutos los componentes de acuerdo con la Tabla 31 en un recipiente de 1000 ml, usando un DISPERLUX™ YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). El recipiente se conectó después a un molino de bolas de laboratorio EIGER™ Lab Bead (de EIGER TORRANCE Ltd.) que tenía un relleno de perlas del 52% con perlas de óxido de zirconio estabilizado con itrio de 0,4 mm ("medio de molienda de zirconia de alta resistencia a desgaste" de TOSOH Co.) y se molió durante 100 minutos. Después de la molienda la dispersión se separó de las perlas usando una tela de filtro.

Tabla 31

Componente	Cantidad
PB15:4	140,0 g
S35000-SOL	466,7 g
Genorad™ 16	7,0 g
VEEA	86,3 g

El tamaño de partícula medio de las dispersiones pigmentadas concentradas CPD4 era de 139 nm, medido con el Malvern Nano-S.

Preparación de las tintas curables

Las tintas curables pigmentadas comparativas COMP-35 y la tinta curable pigmentada de la invención INV-55 se prepararon añadiendo a la dispersión cian CPD4 los componentes de acuerdo con la Tabla 32. Los % en peso de los componentes están basados en el peso total de la composición curable.

Tabla 32

% en peso	COMP-35	INV-55
CPD4	15,0	15,0
VEEA	52,0	51,0
M600	20,0	20,0
Irgacure™ 127	2,5	2,5
Genopol™ TX-1	2,5	2,5
Genopol™ AB-1	5,0	5,0
Tegosol	3,0	3,0
STAB-1	---	1,0

Evaluación de las tintas curables

La estabilidad de las tintas curables se evaluó de acuerdo con el método descrito anteriormente.

Los resultados se muestran en la Tabla 33.

Tabla 33

Tinta curable	Viscosidad de la formulación fresca	Viscosidad después d 6 días a 83°C
COMP-35	18,1	sólido
INV-55	18,1	25,4

La Tabla 33 ilustra que también una tinta cian puede estabilizarse con el uso del estabilizador polimerizable de la invención ESTAB-1 (tinta INV-55), mientras que la tinta sin estabilizador no es estable (formulación COMP-35). Puesto que el proceso de eyección de las tintas de inyección depende en gran medida de la viscosidad de la tinta, los estabilizadores polimerizables de la invención suministran una mejora de la estabilidad de viscosidad para evitar que las tintas de inyección envejecidas no puedan eyectarse nunca más debido a que la viscosidad de la tinta de las tintas de inyección curables inestables aumenta, e incluso pueden solidificar.

EJEMPLO 13

Este ejemplo ilustra el efecto de la cantidad de un estabilizador polimerizable de la invención a una tinta pigmentada, que comprende un pigmento magenta, sobre la velocidad de curado de la tinta curable.

Preparación de las tintas curables

La dispersión de pigmento magenta concentrada CPD1 del EJEMPLO 10 se usó para preparar las tintas de acuerdo con la Tabla 34. Los % en peso de los componentes están basados en el peso total de la composición curable.

Tabla 34

% en peso	INV-56	INV-57	INV-58	INV-59
CPD1	20,0	20,0	20,0	20,0
VEEA	51,5	48,5	42,5	30,5
M600	20,0	20,0	20,0	20,0
Irgacure™ 127	2,5	2,5	2,5	2,5
Tegosol	3,0	3,0	3,0	3,0
STAB-1	3,0	6,0	12,0	24,0

Evaluación de las tintas curables

Las tintas curables de la invención INV-56 a INV-59 se recubrieron sobre PET100 usando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. Cada muestra recubierta se curó usando un transportador Fusion DRSE-120, equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D), que transportó las muestras bajo la lámpara UV en una cinta transportadora, a una velocidad de 20 m/min. El curado se realizó dos veces, una primera vez en condiciones de aire ambiente, la segunda vez en condiciones inertizantes de nitrógeno.

Para el curado en condiciones inertizantes de nitrógeno, el sustrato recubierto se montó sobre la placa metálica y se puso encima de una estructura metálica, de 1 cm de altura, con una ventana de cristal de cuarzo no absorbedor de UV, y después se llenó durante 30 segundos con nitrógeno gaseoso puro, antes de que el recubrimiento se pusiera sobre la cinta transportadora. Los resultados se muestran en la Tabla 35.

Tabla 35

Muestra curada de	Curado en condiciones de aire ambiente	Curado en condiciones inertizantes de nitrógeno
INV-56	totalmente curado	totalmente curado
INV-57	parcialmente curado	totalmente curado
INV-58	parcialmente curado	totalmente curado
INV-59	parcialmente curado	totalmente curado

La Tabla 35 ilustra el efecto sobre la posibilidad de curar la tinta pigmentada, incluso en el caso de que se añada una cantidad muy alta de estabilizador a la tinta pigmentada. En condiciones inertizantes de nitrógeno, el curado es completo, incluso en el caso del 24% en peso de ESTAB-1 (tinta INV-59). De esta manera, la capacidad de estabilizar la tinta pigmentada frente a la polimerización no deseada durante el almacenamiento de la tinta mediante la adición del estabilizador polimerizable parece no ir acompañada de una pérdida en la velocidad de curado en condiciones inertizantes de nitrógeno.

EJEMPLO 14

Este ejemplo ilustra el efecto de un compuesto polimerizable A que tiene un grupo acrilato y un grupo metacrilato, sobre el nivel de extraíbles.

Preparación de los líquidos curables por radicales libres

Los líquidos curables por radicales libres COMP-36 y COMP-37 se prepararon de la misma manera que en el EJEMPLO 3, pero usando los compuestos de acuerdo con la Tabla 36.

Tabla 36

% en peso	COMP-36	COMP-37
CM-1	94,50	74,50
M600	---	20,00
Irgacure™ 127	2,50	2,50
BYKSOL	3,00	3,00

La síntesis del compuesto polimerizable CM-1 se ha descrito anteriormente en el EJEMPLO 1.

Preparación y evaluación de las muestras curadas

Las muestras recubiertas de los líquidos curables por radicales libres COMP-36 y COMP-37 se prepararon y curaron exactamente de la misma manera descrita en el EJEMPLO 2.

El grado de curado se determinó para las muestras curadas de los líquidos curables por radicales libres COMP-36 y COMP-37. Ambas muestras curadas de los líquidos curables por radicales libres COMP-36 y COMP-37 parecían estar totalmente curadas. Sin embargo, la muestra curada de COMP-36 presentaba un fuerte olor. La cantidad de extraíbles volátiles se determinó por desorción térmica para ambas muestras curadas. Los resultados se muestran en la Tabla 37.

Tabla 37

Muestra curada de	Grado de curado	Nivel de TDE
COMP-36	totalmente curado	malo
COMP-37	totalmente curado	pobre

Los resultados en la Tabla 37 muestran que un monómero que tiene un grupo acrilato y un grupo metacrilato no puede sustituir al compuesto polimerizable A.

EJEMPLO 15

Este ejemplo ilustra que las tintas curables por radicales libres de acuerdo con la presente invención, pero que carecen de un iniciador, pueden curarse totalmente usando un curado por haz de electrones que presenta menores cantidades de extraíbles.

Preparación de la dispersión cian CPD5

Se disolvieron 0,4 kg del dispersante polimérico CB162 y 267 g del inhibidor de polimerización Genorad™ 16 en 18,4 kg de DPGDA, en un recipiente de 50 l. Se añadieron 8,0 kg de pigmento cian PB15:4 a la solución y se agitó durante 10 minutos usando un dispersador DISPERLUX™ (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). El recipiente se conectó después a un molino NETZSCH™ LMZ10 (de NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH, Alemania) que tenía un volumen interno de 10 l relleno en un 52% con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm ("medio de

molienda de zirconia con alta resistencia a desgaste” de TOSOH Co.). La mezcla se hizo circular sobre el molino durante 245 minutos, a una velocidad de rotación en el molino de aproximadamente 15 m/s. Durante el procedimiento de molienda completo, el contenido del molino se enfrió a una temperatura de 42°C. La dispersión de pigmento concentrado CPD5 se descargó en otro recipiente de 60 l. Después de hacerlo circular sobre el molino, 13,3 kg de una solución al 30% en peso de DB162 en DPGDA se añadieron a la dispersión. La dispersión de pigmento concentrado resultante CPD5, de acuerdo con la Tabla 38, presentó un tamaño de partícula medio de 110 nm.

Tabla 38

% en peso	Dispersión CPD5
PB15:4	15
Disperbyk 162-sol	15
Genorad 16	1
DPGDA	69

Preparación de la dispersión cian CPD6

Una dispersión de pigmento concentrado CPD6 se preparó mezclando durante 30 minutos los componentes de acuerdo con la Tabla 39, en un recipiente de 1000 ml, usando un DISPERLUX™ YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). El recipiente se conectó después a un molino de perlas de laboratorio EIGER™ Lab Bead (de EIGER TORRANCE Ltd.) que tenía un relleno de perlas del 52%, con perlas de zirconio estabilizado con itrio de 0,4 mm (“medio de molienda de zirconia con alta resistencia a desgaste” de TOSOH Co.) y se molió durante 100 minutos. Después de la molienda, la dispersión se separó de las perlas usando una tela de filtro.

Tabla 39

Componente	Dispersión CPD6
PB15:4	140,0 g
S35000-sol	466,7 g
Genorad 16	7,0 g
VEEA	86,3 g

Preparación de las tintas curables

La tinta curable pigmentada comparativa COMP-38 y la tinta curable pigmentada de la invención INV-60 se prepararon añadiendo a la dispersión cian concentrada CPD5 y CPD6, respectivamente, los componentes de acuerdo con la Tabla 40. Los % en peso de los componentes están basados en el peso total de la tinta curable.

Tabla 40

% en peso del componente	COMP-38	INV-60
Dispersión CPD5	15,20	---
Dispersión CPD6	---	13,04
DPGDA	84,80	---
VEEA	---	69,57
M600	---	17,39

Evaluación de las tintas curables

La tinta curable pigmentada comparativa COMP-38 y la tinta curable pigmentada de la invención INV-60 se recubrieron en PET100, usando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm.

El recubrimiento se puso primero en una condición inertizante mediante un flujo de gas nitrógeno de 4,5 bar, que se condujo a la cámara de muestra del equipo EB para sustituir el aire por nitrógeno y, después, el recubrimiento se transportó para curarlo mediante el EB.

El recubrimiento se curó con un haz-e usando un equipo Dürr-EB a una tensión de aceleración de 180 kV y una corriente de 7 mA, a una velocidad de transporte de 14 m/min, dando como resultado una dosis de 60 kGy.

5 La cantidad de extraíbles volátiles se determinó por desorción térmica y se muestra en la Tabla 41.

Tabla 41

Muestra curada de	Grado de curado	Nivel de TDE
COMP-38	totalmente curado	malo
INV-60	totalmente curado	aceptable

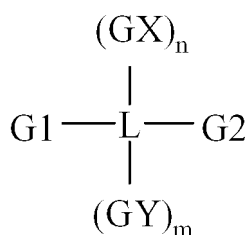
10 De la Tabla 41 debe aclararse que se observó esta pequeña cantidad de extraíbles volátiles por desorción térmica, para una tinta de inyección curable por radicales libres de acuerdo con la presente invención, que carecía de un iniciador y que se curó por haz de electrones.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un líquido curable por radicales libres para la impresión por inyección de tinta de materiales de envasado de alimentos que no contiene un iniciador, en el que la composición polimerizable del líquido consiste esencialmente en :
- 10 a) 25-100% en peso de uno o más compuestos polimerizables A que comprenden al menos un grupo acrilato G1 y al menos un segundo grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado G2 seleccionado del grupo que consiste en un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo aliléster,
- 15 b) 0-55% en peso de uno o más compuestos polimerizables B seleccionado(s) del grupo que consiste en acrilatos monofuncionales y acrilatos difuncionales, y
- c) 0-55% en peso de uno o más compuestos polimerizables C seleccionado(s) del grupo que consiste en acrilatos trifuncionales, acrilatos tetrafuncionales, acrilatos pentafuncionales y acrilatos hexafuncionales, con la condición de que si el porcentaje en peso de los compuestos B es > 24% en peso, el porcentaje en peso de los compuestos C sea > 1% en peso,
- 20 y en el que todos los porcentajes en peso de A, B y C están basados en el peso total de la composición polimerizable, con la condición de que al menos un compuesto polimerizable B o C sea presente en la composición polimerizable, y en el que la composición polimerizable incluye un agente tensioactivo fluorado polimerizable, un agente tensioactivo polimerizable basado en silicona o un inhibidor polimerizable.

- 25 2. El líquido curable por radicales libres de la reivindicación 1, en el que el compuesto A corresponde a la Fórmula (I) :

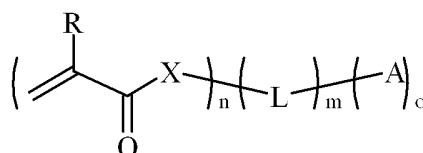


Fórmula (I)

en la que :

- 30 G1 representa un grupo acrilato,
 G2 representa un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado G2 seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo aliléster,
 GX y GY se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en G1 y G2,
 n y m se seleccionan independientemente entre números enteros que tienen un valor de 0 ó 1, y
 L representa un grupo de enlace (n+m+2)-valente que comprende al menos un átomo de carbono.

- 35 3. El líquido curable por radicales libres de la reivindicación 2, en el que los números enteros n y m tienen ambos un valor igual a 0.
- 40 4. El líquido curable por radicales libres de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el peso molecular del compuesto A es inferior a 800 Dalton.
5. El líquido curable por radicales libres de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el grupo funcional polimerizable G2 es un grupo viniléter.
- 45 6. El líquido curable por radicales libres de cualquiera de la reivindicaciones 1 a 5, en el que la composición polimerizable comprende del 60 al 90% en peso de uno o más compuestos polimerizables A y del 10 al 40% en peso de uno o más compuestos polimerizables C.
- 50 7. El líquido curable por radicales libres de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el inhibidor polimerizable es un inhibidor de polimerización fenólico polimerizable que corresponde a la Fórmula (II) :



Fórmula (II)

en la que :

R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

X representa O o NR₁,

5 m representa 0 ó 1,

n representa un número entero de 1 a 5,

o representa un número entero de 1 a 6,

A representa un resto fenólico sustituido o no sustituido,

L representa un grupo de enlace (n+o)-valente que comprende como máximo 20 átomos de carbono,

10 R₁ representa un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alqueno sustituido o no sustituido, un grupo alquino sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido y un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido.

15 8. Una tinta curable por radicales libres para impresión por inyección de tinta que comprende un colorante y el líquido curable por radicales libres de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. La tinta curable por radicales libres de la reivindicación 8, en la que el colorante es un pigmento.

20 10. Un material de envasado para aplicaciones alimentarias que tiene una capa curada de la tinta curable por radicales libres de las reivindicaciones 8 ó 9.

25 11. Un método de impresión por inyección de tinta que comprende la etapa de aplicar una capa que comprende una composición polimerizable tal y como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 sobre un sustrato, en el que la capa se cura por un haz de electrones.

12. El método de impresión por inyección de tinta de la reivindicación 11, en el que la capa comprende un pigmento.

30 13. El método de impresión por inyección de tinta de la reivindicación 11 ó 12, en el que la capa es una capa blanca que contiene preferiblemente un pigmento de dióxido de titanio.

14. Uso de la composición polimerizable tal y como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para reducir los olores desagradables a partir de la materia impresa.