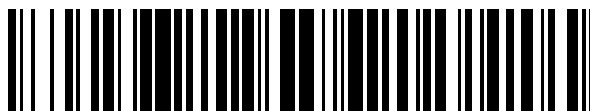


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 882**

51 Int. Cl.:

C09D 11/10 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04023813 .1**

96 Fecha de presentación: **06.10.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1645605**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.04.2006**

54 Título: **Tinta para impresión por chorro de tinta, curable por radiación**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

28.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

28.12.2012

73 Titular/es:

**MARABU GMBH & CO. KG (100.0%)
Asperger Strasse 4
71732 Tamm, DE**

72 Inventor/es:

**DE ROSSI, UMBERTO;
BOLENDER, OLIVER y
DOMANSKI, BÄRBEL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 393 882 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

Tinta para impresión por chorro de tinta, curable por radiación

La invención se refiere a una tinta para impresión por chorro de tinta, curable por radiación. En la impresión por chorro de tinta se lanzan pequeñas gotitas de tinta desde un cabezal de impresión sobre un sustrato a imprimir. La viscosidad de la tinta a la denominada temperatura de la tinta para el chorro debe ser suficientemente baja para hacer posible una impresión a alta velocidad. Las tintas para impresión por chorro habituales contienen para ello una elevada proporción de disolventes como, por ejemplo, agua o disolventes orgánicos. Tales tintas, que secan por evaporación del disolvente, solamente son adecuadas para la impresión de sustratos absorbentes como, por ejemplo, papel.

Para imprimir en sustratos no porosos como, por ejemplo, materiales sintéticos, se conocen tintas para impresión por chorro de tinta curables por radiación. Éstas contienen compuestos orgánicos insaturados que polimerizan por la acción de la radiación, en particular de la luz UV. Por regla general, este endurecimiento por radiación es más rápido que el endurecimiento por evaporación de disolventes. Puesto que la tinta endurece inmediatamente, apenas penetra en el medio (tampoco al imprimir medios porosos), de forma que resulta una coloración ampliamente independiente del medio.

Habitualmente, las tintas curables por radiación se depositan sobre el medio con ayuda de piezo-cabezales de impresión. A la denominada temperatura de proyección (habitualmente aproximadamente 30 a 50°C) aquellas deben tener una viscosidad suficientemente baja. Es problemático ajustar esa baja viscosidad y conseguir a pesar de ello una suficiente velocidad de endurecimiento. Para conseguir un endurecimiento rápido se prefieren los oligómeros o prepolímeros como componentes de la tinta, los cuales sin embargo aumentan a su vez la viscosidad.

Los documentos WO-A-2004/067599, WO-A-2004/055123, WO-A-03/011989, EP-A-1 260 563 y WO-A-02/46323 publican tintas para impresión por chorro de tinta que contienen monómeros y oligómeros polimerizables.

La invención tiene como misión conseguir una tinta para impresión por chorro de tinta, curable por radiación, que posea buenas propiedades de formación de película (endurecimiento rápido y buena adherencia sobre distintos sustratos).

La invención resuelve su misión por medio de las características de la reivindicación principal. Otros perfeccionamientos ventajosos se indican en las reivindicaciones subordinadas.

Primero, se deben explicar algunos conceptos utilizados en el marco de la invención.

La tensión superficial dinámica se mide con un tensiómetro de burbuja BP2 de la sociedad Krüss, Hamburgo. En este caso, el líquido a investigar se dispone previamente en un recipiente de ensayo. Un capilar de medición (capilar de teflón con un diámetro de 0,4 mm) se hunde en la superficie del líquido y se sumerge 10 mm. El capilar está unido a una conexión de gas y el extremo inmediato del capilar, a un sensor de presión. Para la ejecución de la medición se hace circular aire por el capilar. En el extremo del capilar se forman burbujas de gas, cuya presión se mide. Por variación de las velocidades del flujo del gas se puede variar la frecuencia de la formación de burbujas y, con ello, la duración de la existencia de una única burbuja. Una alta velocidad de formación de burbujas corresponde por tanto a una corta edad de la superficie. La tensión superficial dinámica se calcula con la fórmula

$$\gamma = \frac{(p_{\max} - p_0) \times r}{2}$$

en la cual son:

P_{\max} : la presión máxima medida

P_0 : la presión hidrostática en el capilar (dependiente de la profundidad de inmersión)

r : el radio del capilar.

Para medir la disminución de la tensión superficial a lo largo de un espacio de tiempo de 1 s se compara la tensión superficial medida para una edad de la burbuja de 10 ms con la tensión superficial medida para una edad de la burbuja de 1000 ms. La diferencia de estos dos valores es la disminución de la tensión superficial a lo largo del primer segundo, considerando los 990 ms presentes como aproximadamente 1 s.

La invención ha comprobado, que una tinta para impresión por chorro de tinta, particularmente al imprimir sobre sustratos no porosos, debe satisfacer diferentes exigencias. Para la formación de las gotitas en el proceso de proyección es ventajosa una tensión superficial relativamente alta. Sin embargo, para la humectancia que tiene lugar después del impacto de las gotitas sobre la superficie del sustrato, es ventajosa una tensión superficial más baja. La

invención combina una tensión superficial alta inmediatamente al formarse, respectivamente después de formarse las gotitas, favorable para el proceso de proyección, con una tensión superficial, que después del impacto, disminuye muy deprisa, de manera que ello va seguido de una buena humectancia del sustrato.

5 La tinta para impresión por chorro de tinta conforme a la invención es curable por radiación. Esto significa que se puede endurecer en particular por radiación UV (preferentemente por polimerización). Se trata preferentemente de una tinta pigmentada, que como colorante contiene pigmentos particulares.

Preferentemente, la disminución de la tensión superficial dinámica transcurre dentro del primer segundo de duración de la vida de la gota, esencialmente de forma lineal, por tanto a lo largo del primer medio segundo tiene lugar preferentemente una disminución de al menos 2 mN/m.

10 La disminución de la tensión superficial dinámica durante el primer segundo es preferentemente al menos 5 mN/m.

La viscosidad de la tinta para una temperatura de proyección típica de 50°C es de 5 a 25 mPas, preferentemente de 10 a 20 mPas, más preferentemente de 13 a 15 mPas. Las temperaturas de impresión se encuentran habitualmente en el intervalo de 30-60°C, preferentemente de 35-55°C.

15 Una tinta conforme a la invención contiene como componentes importantes monómeros polimerizables y prepolímeros ya polimerizados parcialmente, pero igualmente también prepolímeros u oligómeros aún polimerizables. La proporción de monómeros polimerizables es como máximo el 70% en peso, preferentemente como máximo 60% en peso. La proporción de oligómeros o prepolímeros polimerizables es al menos 10% en peso, preferentemente al menos 50% en peso, más preferentemente al menos 20% en peso.

20 Los oligómeros presentan una masa molar de al menos 200, preferentemente de al menos 300, más preferentemente de al menos 400. El límite superior se encuentra en 1000, preferentemente en 800, más preferentemente en 600.

Como oligómeros polimerizables se pueden utilizar, por ejemplo, oligoéter(meta)acrilatos, uretan(meta)acrilatos, éster(meta)acrilatos y epoxi(meta)acrilatos.

25 Los oligoéteracrilatos preferidos son diacrilato de polietilenglicol-200 (PEG200DA), diacrilato de polietilenglicol-400 (PEG400DA) y diacrilato de polietilenglicol-600 (PEG600DA).

30 Como monómeros polimerizables utilizables se pueden mencionar, por ejemplo, diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA), diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA), acrilato de 4-terc-butilciclohexilo (TBCH), acrilato de isobornilo (IBOA), acrilato de isobornilo (IBOMA), acrilato de tetrahidrofurfurilo (THFA), metacrilato de tetrahidrofurfurilo (THFMA), acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo (EEEE), acrilato de isodecilo (IDA), acrilato de laurilo (LA), acrilato de isoocilo (IOA), acrilato de trimetilolpropano propoxilado (TMPPOTA), dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), dimetacrilato de dietilenglicol (DGDMA), dimetacrilato de trietilenglicol (TIEGDMA), dimetacrilato de tetraetilenglicol (TTEGDMA).

35 Una cierta proporción de oligómeros polimerizables es responsable de que la tensión superficial disminuya claramente después de la emisión de las gotitas. Por el ajuste descrito de la proporción de monómeros y de oligómeros polimerizables se consigue que, por una parte, la viscosidad sea suficientemente baja para el proceso de proyección (por medio de una correspondiente proporción de monómeros de baja viscosidad), pero que, por otra parte, la proporción prevista de oligómeros, respectivamente de prepolímeros, aumente claramente la diferencia de la tensión superficial para una duración de la superficie de 10 respectivamente de 1000 ms.

40 De esta manera, en el caso de la forma de ejecución preferida se encuentra presente una mezcla de monómeros polimerizables que ajustan una viscosidad suficientemente baja, pero que presentan, también una baja variación de la tensión superficial dinámica a lo largo del tiempo. Los monómeros pueden ser mono- o di-funcionales, la influencia sobre la tensión superficial dinámica dentro de una serie homóloga (por ejemplo dipropilenglicoldiacrilato y tripropilenglicoldiacrilato) es baja. Los oligómeros polimerizables previstos contribuyen en esta forma de ejecución preferida, de manera determinante, al ajuste de la tensión superficial dinámica conforme a la invención.

45 Los restantes componentes de una tinta para impresión por proyección, curable por radiación son conocidos para el experto en la materia y se describen, por ejemplo, en los documentos WO-A-02/061001, WO-A-99/29788 y EP-A-0882104.

50 La tinta contiene un fotoiniciador, el cual bajo la acción de la radiación (en particular de luz ultravioleta) forma radicales libres, y de esta forma inicia la polimerización de los monómeros o de los eventuales oligómeros adicionales. Adecuados fotoiniciadores son, por ejemplo, benzofenona, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona o 2-metil-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropano-1-ona. El colorante de la tinta conforme a la invención puede ser un colorante soluble, sin embargo es preferible un pigmento dispersable. La proporción de pigmento en la tinta puede ser de 0,5 a 15% en peso, preferentemente de 1 a 5% en peso.

ES 2 393 882 T3

En la tinta pueden estar contenidos componentes adicionales, por ejemplo sustancias tensioactivas, desespumantes, agentes dispersantes, sinérgidas para el foto-iniciador, estabilizantes, coadyuvantes de flujo, sustancias biocidas o similares.

A continuación se aclarará la invención con la ayuda de ejemplos.

5 Una tinta para impresión de coloración ciánica, curable por UV se prepara según la siguiente receta:

	70,07 g de Viajet 100 ¹
	1,93 g de Solsperse 32000 ²
	0,48 g de Solsperse 5000 ³
	17,52 g de Irgalite Blue GLO ⁴
10	70,0 g de acrilato de tetrahidrofurfurilo
	150,0 g de N-vinilcarprolactama
	150,0 g de acrilato de isobornilo
	150,0 g de Genomer 1122 ⁵
	50,0 g de DPGDA ⁶
15	80,0 g de CN 386 ⁷
	51,0 g de SR 492 ⁸
	70,0 g de LR 8996 ⁹
	45,0 g de CN 922 ¹⁰
	2,00 g de Genorad 16 ¹¹
20	2,00 g de TEGO Rad 2300 ¹²
	29,99 g de Irgacure 907 ¹³
	30,00 g de isopropiltioxantona
	30,01 g de Lucirin TPO ¹⁴
	<hr/>
	1000,0 g
	<hr/>

25 1. Coadyuvantes de dispersión para pigmentos, adquiribles de la sociedad UCB Chemicals

2. Dispersante polimérico para pigmentos, adquirible de la sociedad AVECIA

3. Agente sinérgida para el dispersante polimérico Solsperse 32000

4. Pigmento colorante, sociedad CIBA Speciality Chemicals

5. Monoacrilato de uretano alifático (monómero), adquirible de la sociedad Rahn AG

30 6. Acrilato de dipropilenglicol

7. Sinérgida amínico, adquirible de la sociedad Cray Valley

8. Sartomer 492 es un triacrilato de trimetilolpropano propoxilado con 3 moles de la sociedad Cray Valley

9. Resina acrílica modificada con amina, adquirible de la sociedad BASF

10. Acrilato de uretano (oligómero) adquirible de la sociedad Cray Valley

35 11. Inhibidor de polimerización disuelto en éster de ácido acrílico (propoxitriacrilato de glicerol), adquirible de la sociedad Rahn

12. Agente de flujo y deslizamiento a base de poliéteracrilato de silicona, adquiribles de la sociedad TEGO Chemie Service GmbH

13. Fotoiniciador 2-metil-1[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinpropan-1-ona, adquirible de CIBA Speciality Chemicals

14. Óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (fotoiniciador), adquirible de la sociedad BASF

5 La tensión superficial dinámica de esta tinta se midió con el tensiómetro de burbujas KRÜSS con el método y forma descritos al comienzo. La temperatura era de de 20°C. La tensión superficial para una edad de la superficie de 10 ms era 37 mN/m, para una edad de la superficie de 1000ms, 30mN/m.

REIVINDICACIONES

1. Tinta para impresión por chorro de tinta curable por radiación, **caracterizada por** las siguientes características:
 - a) la proporción de monómeros polimerizables es como máximo 70% en peso;
 - 5 b) la proporción de oligómeros polimerizables con una masa molar de 200 a 800 es como mínimo 10% en peso;
 - c) la viscosidad a 50°C es 5 a 25 mPas;
 - d) la disminución de la tensión superficial dinámica dentro del primer segundo es al menos 4 mN/m.
- 10 2. Tinta para impresión por chorro de tinta según la reivindicación 1, **caracterizada porque** la disminución de la tensión superficial dinámica dentro del primer segundo transcurre de manera esencialmente lineal
3. Tinta para impresión por chorro de tinta según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada porque** la disminución de la tensión superficial dinámica dentro del primer medio segundo es al menos 2 mN/m.
4. Tinta para impresión por chorro de tinta según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la disminución de la tensión superficial dinámica dentro del primer segundo es al menos 5 mN/m.
- 15 5. Tinta para impresión por chorro de tinta según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** su viscosidad a 50°C es de 10 a 20 mPas, de modo preferente, de 13 a 15 mPas.
6. Tinta para impresión por chorro de tinta según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la proporción de monómeros polimerizables es como máximo el 60% en peso.
- 20 7. Tinta para impresión por chorro de tinta según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** la proporción de oligómeros polimerizables es como mínimo el 15% en peso, de modo preferente como mínimo el 20% en peso.
8. Tinta para impresión por chorro de tinta según la reivindicación 7, **caracterizada porque** los oligómeros polimerizables tienen una masa molar de al menos 300, preferentemente de al menos 400.
- 25 9. Tinta para impresión por chorro de tinta según la reivindicación 7 u 8, **caracterizada porque** los oligómeros polimerizables tienen una masa molar de como máximo 600.
10. Tinta para impresión por chorro de tinta según una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizada porque** los oligómeros polimerizables se seleccionan del grupo constituido por oligoéter(meta)acrilatos, uretano(meta)acrilatos, éster(meta)acrilatos y epoxi(meta)acrilatos.
- 30 11. Tinta para impresión por chorro de tinta según la reivindicación 10, **caracterizada porque** los oligoéteracrilatos se seleccionan del grupo constituido por diacrilato de polietilenglicol-200 (PEG200DA), diacrilato de polietilenglicol-400 (PEG400DA) y diacrilato de polietilenglicol-600 (PEG600DA).
- 35 12. Tinta para impresión por chorro de tinta según una de las reivindicaciones 6 a 11, **caracterizada porque** los monómeros polimerizables se seleccionan del grupo constituido por diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA), diacrilato de tripopilenglicol (TPGDA), acrilato de 4-terc-butilciclohexilo (TBCH), acrilato de isobornilo (IBOA), metacrilato de isobornilo (IBOMA), acrilato de tetrahidrofurfurilo (THFA), metacrilato de tetrahidrofurfurilo (THFMA), acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo (EEEA), acrilato de isodecilo (IDA), acrilato de laurilo (LA), acrilato de isoocitilo (IOA), triacrilato de trimetilolpropano propoxilado (TMPPOTA), dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), dimetacrilato de dietilenglicol (DGDMA), dimetacrilato de trietilenglicol (TIEGDMA) y dimetacrilato de tetraetilenglicol (TEGDMA).
- 40