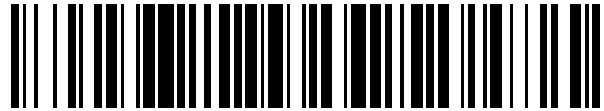


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 424**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/50**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2007 E 07866286 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **09.09.2009 EP 2097458**

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

30 Prioridad:

**21.12.2006 EP 06126800**  
**18.01.2007 US 885532 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.02.2013**

73 Titular/es:

**AGFA GRAPHICS NV (100.0%)**  
**SEPTESTAAT 27**  
**2640 MORTSEL, BE**

72 Inventor/es:

**LOCCUFIER, JOHAN y**  
**CLAES, ROLAND**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

**ES 2 395 424 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Composiciones curables por radiación novedosas

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

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

## 10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

25 bajos de amarillamiento.

El comportamiento y la interacción de una tinta curable por UV en un receptor de tinta sustancialmente no absorbente resultó ser bastante complicado en comparación con tintas acuosas en receptores de tinta absorbentes. En particular, una difusión óptima y controlada de la tinta en el receptor de tinta demostró ser problemática y se observaron problemas de adhesión en el uso de diferentes tipos de receptores de tinta no absorbentes. Una manera de abordar estos problemas consiste en desarrollar y utilizar diferentes conjuntos de tinta para diferentes tipos de sustratos, pero esto no es la solución preferida ya que el cambio de las tintas en la impresora y el cabezal de impresión es laborioso y realmente no es una solución viable para un entorno de impresión industrial. La adhesión puede estar influenciada por el uso de diferentes compuestos polimerizables, agentes tensioactivos, aglutinantes y / o disolventes orgánicos. US 6 814 791 describe los métodos de impresión por inyección de tinta en los que la composición de tinta que comprende acetato de metilo como disolvente se imprime sobre sustratos de propileno y etileno. El uso de un disolvente adecuado normalmente resulta en el hinchamiento o disolución parcial de la superficie del sustrato que lleva a una mejor adhesión, pero también puede causar problemas de taponamiento de los inyectores en el cabezal de impresión, debido a la evaporación del disolvente. Se sabe que la adhesión de las tintas curables por radiación también se puede promover en los sustratos de cloruro de polivinilo, cuando se utilizan uno o más monómeros que son adecuados para el hinchamiento del sustrato de PVC y que se seleccionan del grupo formado por acrilato de tetrahidrofurfurilo, diacrilato de 1,6-hexanodiol y caprolactama de N-vinilo. Sin embargo, la adhesión a los sustratos de policarbonato se promueve cuando se utilizan uno o más monómeros que son adecuados para el hinchamiento del sustrato de policarbonato y que se seleccionan del grupo que consiste en acrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo y diacrilato de polietilenglicol. Como una consecuencia es preciso realizar una mezcla "óptima" de monómeros adecuados para hinchar tanto los sustratos de cloruro de polivinilo como los sustratos de policarbonato. A menudo tal compromiso, mediante el cual se obtiene una adhesión aceptable en varios receptores de tinta, haciendo una mezcla compleja de ingredientes, tiene un efecto negativo sobre la estabilidad de la dispersión de una tinta de inyección pigmentada. Asimismo, se han asociado problemas de adhesión a la contracción de una capa de tinta después de curación por radiación. En este aspecto, las tintas catiónicas han sido consideradas superiores en comparación con las tintas polimerizables por radicales libres. La EP-A 1 705 229 describe las tintas de inyección por chorro catiónicamente polimerizables con una buena adhesión y estabilidad en el almacenamiento. La patente US 6 310 115 da a conocer composiciones de tinta de inyección curables por radiación que comprenden monómeros curables por radiación que contienen las funciones de viniléter y acrilato, que se pueden curar, tanto por la polimerización catiónica y la polimerización por radicales libres. En tintas de inyección por radicales libres, se cree que grandes cantidades de acrilatos monofuncionales son ventajosas para la adhesión. Tanto la EP-A 1 668 084 y US 7 104 642 abordan la adhesión y describen las tintas de inyección curables por radiación de tinta que comprenden compuestos monofuncionales de acrilato en cantidades de 65% en peso o más. En lugar de adaptar las tintas de inyección utilizadas, se ha convertido en el enfoque general la modificación de la química de la superficie del receptor de tinta, ya sea por un pre-tratamiento como el plasma o el tratamiento por corona o mediante la aplicación de una capa superficial adecuada, la denominada imprimación. El tratamiento de descarga de corona y el tratamiento de plasma aumentan el costo, la complejidad y el mantenimiento de los equipos utilizados para procesar los sustratos. Los sustratos pueden contener impurezas o irregularidades importantes que pueden interferir con el tratamiento del sustrato, y por lo tanto, no resultan en la difusión y adhesión uniformes de la tinta. La otra posibilidad es la aplicación de una imprimación antes de la inyección de la tinta de inyección. En general, la capa de la superficie está cubierta y secada o curada antes de la inyección de la tinta de

inyección como, por ejemplo, en el proceso de impresión con tinta de inyección en el documento EP-A 1 671 805 y US 2003 021 961, pero también puede ser una capa superficial húmeda, sin curar como en WO 00/30856.

OBJETOS DE LA INVENCION

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

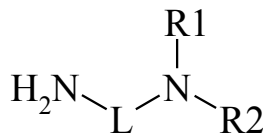
Otro objeto de la presente invención es proporcionar una nueva clase de iniciadores preparados por un proceso que permite controlar el peso molecular de los iniciadores con el fin de evitar una viscosidad demasiado alta de la composición curable que comprende dichos iniciadores oligoméricos o poliméricos.

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

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

RESUMEN DE LA INVENCION

Los objetos de la presente invención se han realizado utilizando una composición curable por radiación que comprende un compuesto curable, un fotoiniciador y una nueva clase de iniciadores, caracterizado por el hecho de que dicho iniciador es un oligómero o polímero que comprende una unidad recurrente que comprende al menos dos aminas terciarias, en el que dicho polímero se prepara por policondensación de un aceptor de Michael di-oligofuncional con una amina primaria alifática que corresponde a la Fórmula (I) :



Fórmula I

en la que :

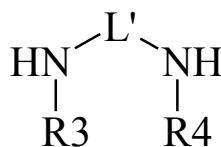
L representa un grupo de enlace divalente que posiciona las aminas primaria y terciaria en una posición 1-3 a una posición 1-10, con la condición de que la amina terciaria es una amina alifática,

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

R1 y R2 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo,

R1 o R2 puede representar los átomos necesarios para formar un anillo con cualquier de los átomos de L,

y/o con una amina secundaria que corresponde a la Fórmula (II)



Fórmula II

en la que

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

R3 y R4 representan independientemente un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alqueno opcionalmente sustituido, un grupo alquino opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)alcarilo opcionalmente sustituido,

R3 y R4 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo, y

R3 o R4 puede representar los átomos necesarios para formar un anillo con cualquier de los átomos de L'.

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

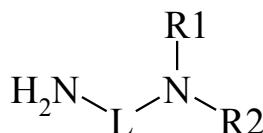
## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

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

## Coiniciadores

10 El coiniador es un oligómero o polímero que comprende una unidad recurrente que comprende al menos dos aminas terciarias y dicho polímero se prepara por policondensación de aceptores de Michael di- u oligofuncionales con aminas primarias alifáticas mono- u oligofuncionales o con aminas secundarias alifáticas di- u oligofuncionales o con una mezcla de las mismas. Un oligómero es un polímero que comprende 2 a 4 unidades recurrentes.

15 El coiniador es un oligómero o polímero que comprende una unidad recurrente que comprende al menos dos aminas terciarias, en el que dicho polímero se prepara por policondensación de un aceptor de Michael di- u oligofuncional con una amina primaria alifática que corresponde a la Fórmula (I) :

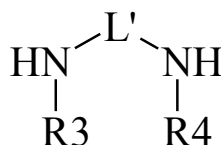


20 Fórmula I

en la que :

25 L representa un grupo de enlace divalente que posiciona las aminas primaria y terciaria en una posición 1-3 a una posición 1-10, con la condición de que la amina terciaria es una amina alifática, R1 y R2 representan un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alqueno opcionalmente sustituido, un grupo alquino opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)alcarilo opcionalmente sustituido, R1 y R2 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo, R1 o R2 puede representar los átomos necesarios para formar un anillo con cualquier de los átomos de L,

30 y/o con una amina secundaria que corresponde a la Fórmula (II)



35 Fórmula II

en la que

40 L' es un grupo de enlace divalente que posiciona las aminas secundaria y terciaria en una posición 1-3 a una posición 1-10, con la condición de que ambas aminas son alifáticas, R3 y R4 representan independientemente un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alqueno opcionalmente sustituido, un grupo alquino opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)alcarilo opcionalmente sustituido, R3 y R4 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo, y R3 o R4 puede representar los átomos necesarios para formar un anillo con cualquier de los átomos de L'.

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

50 Los grupos de enlace divalentes L y L' en las Fórmulas I y II comprenden al menos un átomo de carbono. Un grupo de enlace divalente L o L' que comprende sólo uno átomo de carbono posiciona las dos aminas en las Fórmulas I y II en posición 1-3. Preferiblemente, los grupos de enlace divalentes L y L' son un grupo de enlace divalente alifático que comprende 2 a 6 átomos de carbono.

55 El grupo alquilo en las Fórmulas I y II hace referencia a todas las variantes posibles de cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir, de tres átomos de carbono: n-propilo e isopropilo; de cuatro átomos de

carbono: n-butilo, isobutilo y terc-butilo; de cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetil-propilo, 2,2-dimetilpropilo y 2-metil-butilo.

5 Preferiblemente, R1 a R4 en las Fórmulas I y II representan independientemente un grupo alquilo C1 a C5, más preferiblemente un grupo alquilo C1 a C3.

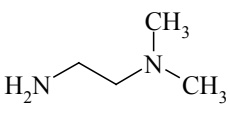
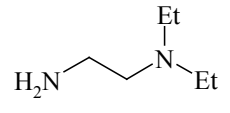
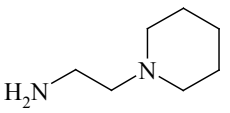
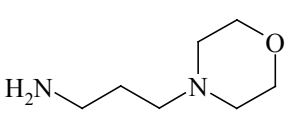
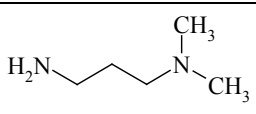
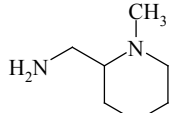
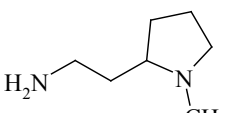
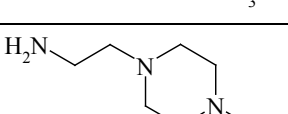
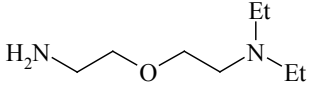
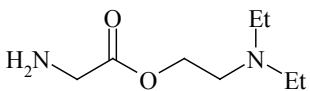
Preferiblemente, R1 y R2 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 ó 6 miembros.

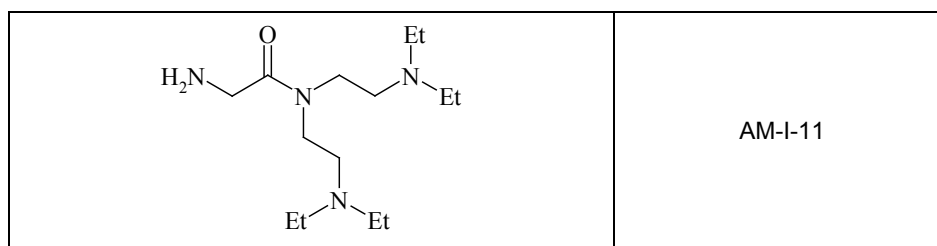
10 Preferiblemente, R3 y R4 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 6 miembros.

Aminas primarias

15 En la Tabla 1 se enumeran algunos ejemplos de aminas primarias que comprenden una amina terciaria alifática adicional y que tienen una estructura que corresponde a la Fórmula I.

Tabla 1

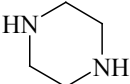
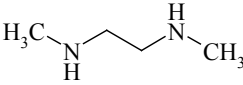
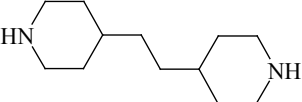
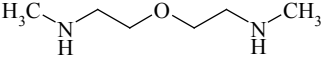
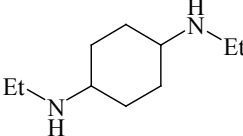
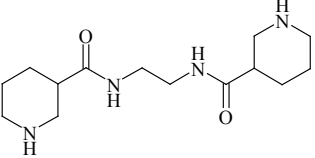
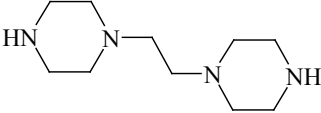
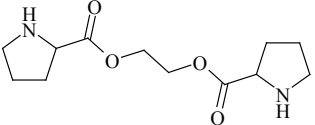
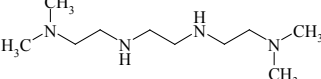
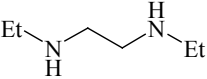
	AM-I-01
	AM-I-02
	AM-I-03
	AM-I-04
	AM-I-05
	AM-I-06
	AM-I-07
	AM-I-08
	AM-I-09
	AM-I-10



## Aminas secundarias

5 En la Tabla 2 se enumeran algunos ejemplos de aminas secundarias difuncionales que tienen una estructura que corresponde a la Fórmula II.

Tabla 2

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

## Aceptores de Michael

5 Los aceptores de Michael se seleccionan de entre el grupo consistente en (met)acrilatos, (met)acrilamidas, vinilsulfonas, vinilfosfonatos, vinilsulfonatos, vinilsulfonamidas, maleimidias, vinilnitrilos, vinilcetonas, vinilaldehídos y vinilsulfóxidos.

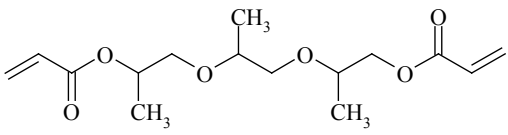
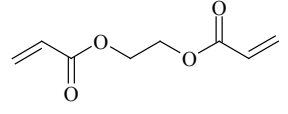
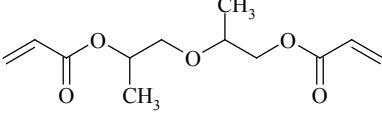
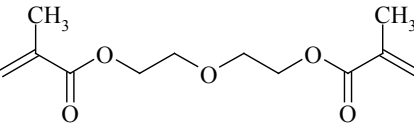
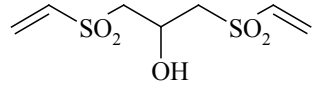
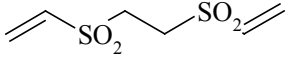
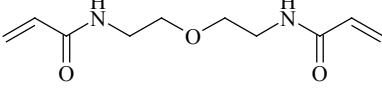
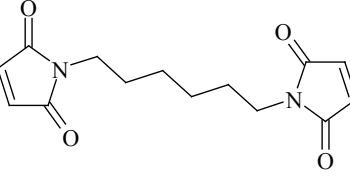
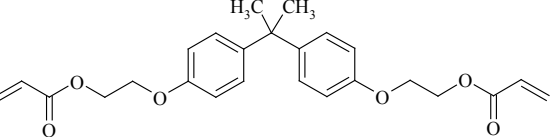
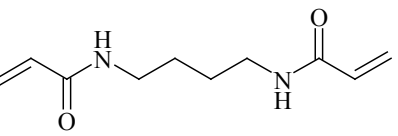
Se prefieren (met)acrilatos y vinilsulfonas.

10 Son más preferidos (met)acrilato difuncional y vinilsulfonas.

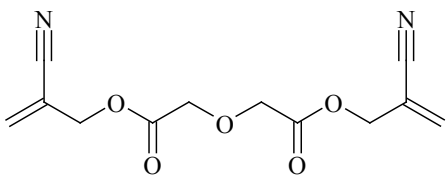
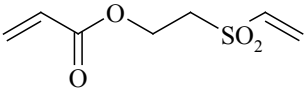
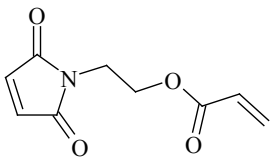
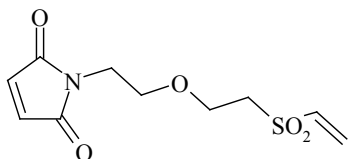
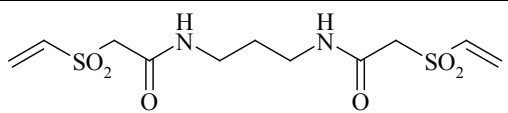
Algunos ejemplos de aceptores de Michael se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

15

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



	MI-11
	MI-12
	MI-13
	MI-14
	MI-15

Los iniciadores se preparan por policondensación, por una reacción por adición de Michael de aceptores de Michael di- u oligofuncionales con aminas primarias alifáticas mono- u oligofuncionales o con secundarias primarias alifáticas mono- u oligofuncionales o con una mezcla de las mismas. La 1,4-adición de un compuesto nucleófilo, como una amina primaria o secundaria, para un doble enlace activado, también denominado aceptor de Michael, se considera una reacción por adición de Michael. Se considera que un doble enlace es un doble enlace activado o un aceptor de Michael cuando se sustituye por al menos un grupo electroceptor. Los grupos electroceptores preferidos se seleccionan de entre el grupo que contiene un nitrilo, un éster, una amida, una sulfonamida, un sulfonato, una sulfona, un sulfóxido, un fosfonato, un aldehído y una cetona.

Es conocido por los expertos en la técnica que el grado de polimerización por la condensación de dos monómeros difuncionales depende del desequilibrio estequiométrico. Una discusión detallada de polímeros preparados por policondensaciones se encuentra en "Synthetic Methods in Step-Growth Polymers", editado por Rogers M.E. y Long T.E. (Wiley-Interscience, 2003, ISBN 0-471-38769). Una discusión teórica adicional se encuentra en Polymer Chemistry, The Basic Concepts, Capítulo 5, Condensation or Step-Growth Polymerization, por Hiemenz P.C. (Marcel Decker, 1984, ISBN 0-8247-7082-X). Este desequilibrio estequiométrico, es decir, en la presente invención, la proporción molar de la(s) amina(s) al aceptor de Michael, se utiliza para controlar el peso molecular y, por consiguiente, la viscosidad de las composiciones curables que comprenden los iniciadores de la presente invención.

El uso de aceptores de Michael multifuncionales y/o de aminas multifuncionales en una polimerización por policondensación da lugar a estructuras poliméricas ramificadas o incluso hiperramificadas. Con el fin de evitar la reticulación, estas polimerizaciones deben llevarse a cabo en condiciones subcríticas. Dichas condiciones subcríticas se realizan utilizando un desequilibrio estequiométrico.

Cuando se utilizan (met)acrilatos difuncionales como aceptores de Michael con aminas difuncionales, la proporción molar (met)acrilato/amina es preferiblemente de entre 2/1,2 y 2/1,8.

Los grupos terminales residuales reactivos del oligómero o polímero formado pueden ser "bloqueados", es decir una reacción con un compuesto nucleófilo, preferiblemente una amina primaria o secundaria.

Se ha descubierto que un iniciador según la presente invención aporta a una composición curable una adhesión mejorada a sustratos plásticos, más específicamente, a poliolefinas como polipropileno. Asimismo, se ha descubierto que la mejora de la adhesión está también vinculada al valor de pKa de la amina utilizada para preparar el iniciador (consultar a continuación): cuanto más alto es el pKa, mejor es el rendimiento del iniciador en lo que respecta a la mejora de su adhesión. Sin embargo, los iniciadores de la presente realización, que contienen un

pKa elevado, tienden a influir de manera negativa en la estabilidad coloidal de una tinta curable por radiación, dependiendo del dispersante utilizado. Se ha descubierto que es posible obtener un equilibrio óptimo entre el rendimiento de la adhesión y la estabilidad coloidal cuando el valor de pKa de las aminas secundarias utilizadas en la preparación de los co iniciadores es de entre 7,0 y 9,5. Por tanto, son particularmente preferidos los co iniciadores que comprenden una fracción de piperazina o morfolina, con un pKa intermedio en el intervalo del pKa de los co iniciadores aromáticos clásicos, como el éster de etilo de ácido 4-dimetilamino-benzoico, y los co iniciadores alifáticos, conocidos en la técnica anterior como Craynor CN386, ya que presentan un equilibrio óptimo entre el rendimiento de la adhesión y la estabilidad coloidal

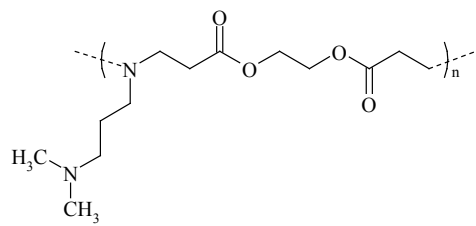
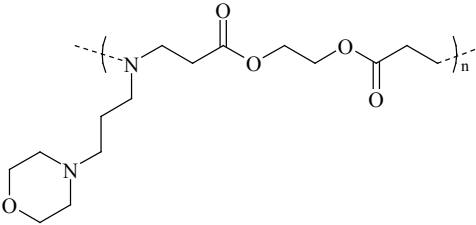
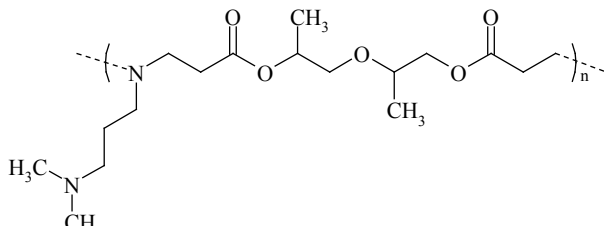
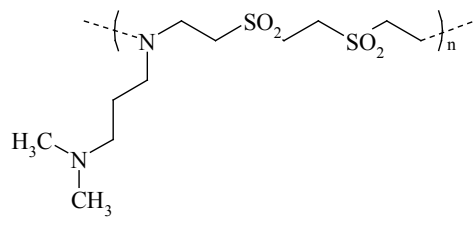
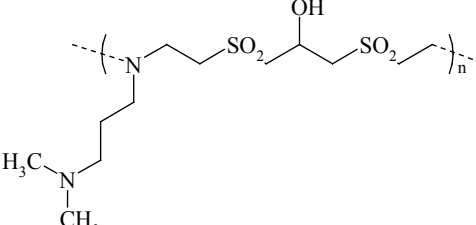
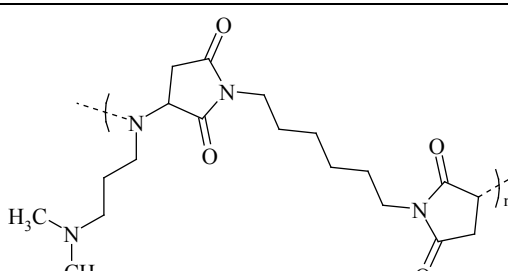
- 5
- 10 El peso molecular (Mw) de los co iniciadores es preferiblemente de entre 1.000 y 50.000, más preferiblemente de entre 2.400 y 25.000 y lo más preferiblemente de entre 4.000 y 20.000.

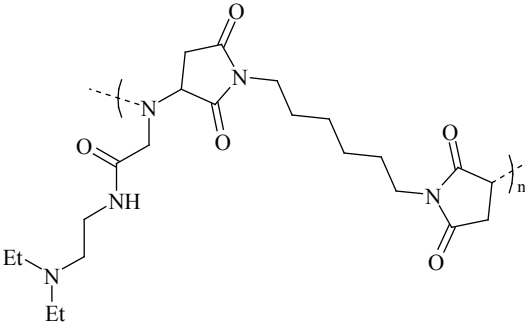
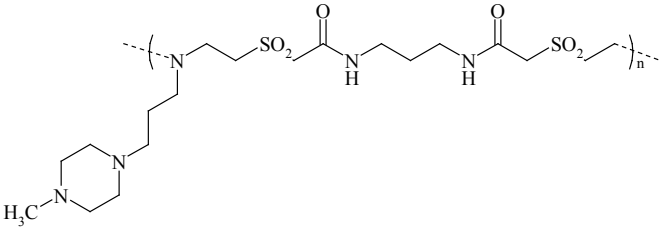
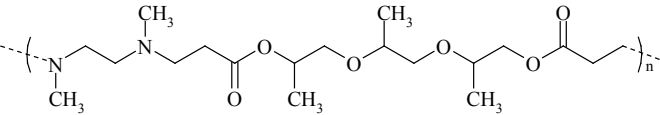
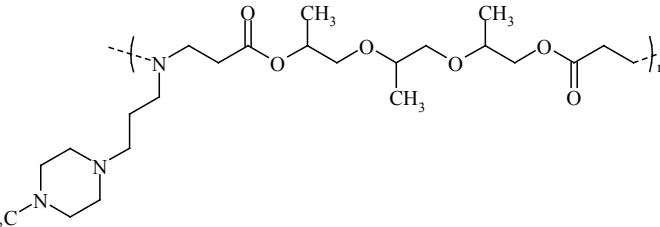
La Tabla 4 incluye algunos ejemplos específicos de co iniciadores.

15

Tabla 4

	COINI-01
	COINI-02
	COINI-03
	COINI-04
	COINI-05
	COINI-06

	COINI-07
	COINI-08
	COINI-09
	COINI-10
	COINI-11
	COINI-12

	<p>COINI-13</p>
	<p>COINI-14</p>
	<p>COINI-15</p>
	<p>COINI-16</p>

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

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

#### Fotoiniciadores

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

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

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

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

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

15 Entre los ejemplos específicos de fotoiniciadores pueden incluirse, sin limitación, los siguientes compuestos o combinaciones de los mismos: benzofenona y benzofenonas sustituidas, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, tioxantonas tales como isopropiltioxantona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-(4-morfolinofenil)butan-1-ona, bencil dimetilcetal, bis (2,6-dimetilbenzoil)-2,4, óxido de 4-trimetilpentilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, 2-metil-1-[4-(metiltio)-fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona o 5,7-diyodo-3-butoxi-6-fluorona.

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

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

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

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

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

45 Composiciones curables por radiación

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

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

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

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

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

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

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

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

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

15 El coiniador de la presente invención tiene la ventaja de aportar una capa de tinta curada a partir de la cual solo es posible extraer una cantidad muy pequeña de extraíbles. Por tanto, el uso del coiniador de la presente invención en una imprimación puede ser útil para eyectar sobre un sustrato permeable, con el objetivo de formar una capa de barrera sobre el sustrato de un compuesto que podría migrar desde una composición situada sobre la imprimación. El coiniador puede además utilizarse en un líquido eyectable para formar un recubrimiento curado que evite la migración de un compuesto de las composiciones curadas subyacentes hasta la superficie del material.

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

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

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

#### 40 Compuestos curables

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

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

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

Puede usarse cualquier compuesto polimerizable comúnmente conocido por los expertos en la técnica. Los particularmente preferidos para su uso como un compuesto curable por radiación en la tinta de inyección curable por radiación son monómeros de acrilato monofuncionales y/o plurifuncionales, oligómeros o prepolímeros, tales como acrilato de isoamilo, acrilato de estearilo, acrilato de laurilo, acrilato de octilo, acrilato de decilo, acrilato de isoamilstilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de 2-etilhexil-diglicol, acrilato de 2-hidroxibutilo, ácido 2-acriloiloxietilhexahidroftálico, acrilato de butoxietilo, acrilato de etoxidietilenglicol, acrilato de metoxidietilenglicol, acrilato de metoxipolietilenglicol, acrilato de metoxipropilenglicol, acrilato de fenoxietilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de isobornilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxil-3-fenoxipropilo, acrilato de éter vinílico, ácido 2-acriloiloxietilsuccínico, ácido 2-acriloiloxietilftálico, ácido 2-acriloiloxietil-2-hidroxietil-ftálico, acrilato flexible modificado con lactona y acrilato de *t*-butilciclohexilo, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de dimetiloltriciclohexano, diacrilato de aducto de bisfenol A OE (óxido de etileno), diacrilato de aducto de bisfenol A OP (óxido de propileno), diacrilato de hidroxipivalato neopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, diacrilato de dimetiloltriciclohexano alcoxilado y diacrilato de politetrametilenglicol,

5 triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano modificado con OE, triacrilato de tri(propilenglicol), triacrilato de trimetilolpropano modificado con caprolactona, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritoletoxi, hexaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, tetraacrilato de glicerolpropoxi y hexaacrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactama o una *N*-vinilamida tal como, *N*-vinilcaprolactama o *N*-vinilformamida; o acrilamida o una acrilamida sustituida, tal como acrilolmorfolina.

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

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

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

25 Otros acrilatos con una funcionalidad aún superior incluyen tetraacrilato de di-trimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, acrilatos de glicol metoxilados y ésteres de acrilato.

Además, los metacrilatos que corresponden con los acrilatos mencionados anteriormente pueden usarse con estos acrilatos. De los metacrilatos, se prefieren metacrilato de metoxipolietilenglicol, metacrilato de metoxitrietilenglicol, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de ciclohexilo, dimetacrilato de tetraetilenglicol y dimetacrilato de polietilenglicol debido a su sensibilidad relativamente alta y adhesión mayor a una superficie receptora de tinta.

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

35 Ejemplos adecuados de compuestos de estireno son estireno, *p*-metilestireno, *p*-metoxiestireno,  $\beta$ -metilestireno, *p*-metil- $\beta$ -metilestireno,  $\alpha$ -metilestireno y *p*-metoxi- $\beta$ -metilestireno.

Ejemplos adecuados de compuestos de vinilnaftaleno son 1-vinilnaftaleno,  $\alpha$ -metil-1-vinilnaftaleno,  $\beta$ -metil-1-vinilnaftaleno, 4-metil-1-vinilnaftaleno y 4 metoxi-1-vinilnaftaleno.

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

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

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

55 Colorantes

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

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

65 El pigmento puede escogerse 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.

5 Los pigmentos particularmente preferidos son C.I. Pigment Red 17, 22, 23, 41, 48:1, 48:2, 49:1, 49:2, 52:1, 57:1, 81:1, 81:3, 88, 112, 122, 144, 146, 149, 169, 170, 175, 176, 184, 185, 188, 202, 206, 207, 210, 216, 221, 248, 251, 254, 264 y 282.

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

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

15 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.

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

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

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

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

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

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

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

55 Sin embargo, el tamaño medio de partícula de pigmento para tintas de inyección blancas que contienen, por ejemplo, un pigmento TiO<sub>2</sub>, es preferiblemente de entre 0,100 y 0,300 µm.

Dispersantes

60 La tinta de inyección curable por radiación puede contener además un dispersante con el fin de obtener una



dispersión estable del (de los) pigmento(s) en la tinta de inyección.

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

5

Sinergistas de dispersión

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

10

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

15

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

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

20

Inhibidores

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

25

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

30

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

35

Tensioactivos

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

40

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

45

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

55

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

60

65

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

5 Los aparatos de mezcla pueden incluir un amasador de presión, un amasador abierto, una mezcladora planetaria, un *disso/ver* (aparato de dispersión a alta velocidad) y 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.

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

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

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

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

25 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.

30 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 deseado y el tamaño de partícula final. En la presente invención, pueden prepararse dispersiones de pigmento con un tamaño de partícula medio inferior a 150 nm.

35 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. 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.

40 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.

45 En la preparación de la tinta de inyección, se prefiere que se realicen uno o más pasos de desgasificación en algún momento para eliminar las burbujas de aire o gas de la tinta. La desgasificación se realiza preferentemente por el calor y / o presión reducida. El paso o los pasos de desgasificación se pueden realizar en la dispersión de pigmentos concentrados y / o en la composición de tinta de inyección final.

Medios de impresión

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

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

tinta de otra naturaleza, como los de tipo continuo y térmico o los de tipo gota a demanda electrostático y acústico.

5 A velocidades de impresión altas, las tintas deben eyectarse directamente desde los cabezales de impresión, lo cual impone una serie de requisitos sobre las propiedades físicas de la tinta, como por ejemplo una viscosidad baja a la temperatura de eyección —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.

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

#### Medios de curado

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

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

30 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.

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

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

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

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

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

60 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.

65 Para facilitar el curado, la impresora de inyección de tinta a menudo incluye una o más unidades de reducción de oxígeno. Las unidades de reducción de oxígeno colocan una capa de nitrógeno u otro gas relativamente inerte (por ejemplo, CO<sub>2</sub>) con una posición ajustable y una concentración de gas inerte variable para reducir la concentración de oxígeno en el entorno de curado. Los niveles de oxígeno residual suelen mantenerse en niveles bajos de hasta 200

ppm, aunque generalmente permanecen en un rango de entre 200 ppm y 1200 ppm.

## EJEMPLOS

### 5 Materiales

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

- 10 • DPGDA es un monómero de acrilato difuncional, disponible a través de CYTEC SURFACE SPECIALTIES.
- Craynor CN386 es un sinergista de acrilato modificado con amina, disponible a través de SARTOMER.
- Darocur TPO es un fotoiniciador del tipo I, disponible a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.
- Genocure ITX es un fotoiniciador del tipo II, disponible a través de RAHN AG.
- Genorad 16 es un estabilizador para composiciones curables por UV, disponible a través de RAHN AG.
- 15 • PBlue15:4 es el pigmento cian Hostaperm Blue P-BFS, disponible a través de CLARIANT.
- Solsperse 39000 es un hiperdispersante, disponible a través de NOVEON.
- Solsperse 5000 es un sinergista de dispersión, disponible a través de NOVEON.
- Solsperse 35000 es un hiperdispersante, disponible a través de NOVEON.
- Byk UV3510 es un tensioactivo, disponible a través de BYK CHEMIE GMBH.
- 20 • BYK333 es un tensioactivo, disponible a través de BYK CHEMIE GMBH.
- SR9003 es SARTOMER 9003, un diacrilato de neopentilglicol propoxilado, disponible a través de SARTOMER.
- SFBlue15:3 es el pigmento Sunfast Blue 15:3, disponible a través de SUN CHEMICALS CORPORATION.

### 25 Métodos de medición

- La velocidad de curado y la viscosidad se utilizaron para evaluar las tintas de inyección curables por UV.
- velocidad de curado : el porcentaje de la potencia máxima de la lámpara se ha tomado como una medida de velocidad de curado. Cuanto menor sea el número, tanto mayor será la velocidad de curado. Una muestra fue considerada como totalmente curada cuando al rascarse con un Q-tip no se causó ningún daño visual.
  - viscosidad : la viscosidad de las tintas inyección curables se midió utilizando un Brookfield DV-II+ a una temperatura de 25 °C y una velocidad de cizallamiento de 3 rpm.
  - 35 • fotoamarillamiento : el efecto de fotoamarillamiento de una muestra se evaluó mediendo el valor  $b^*$  de un recubrimiento de la composición. Las composiciones se aplicaron utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10  $\mu\text{m}$ . Cada capa recubierta se curó utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/l600 (bombilla D) que introdujo las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min. El recubrimiento se realizó sobre un papel PE blanco. El valor  $b^*$  del método de indicación de diferencia de color especificado en la CIE (Commission International de l'Eclairage) se midió, 24 horas después del recubrimiento, mediante un espectrofotómetro (Gretag SPM50). En este caso, la medida se realizó en condiciones de la fuente de luz D50, sin suministro de filtro de fuente de luz, blanco absoluto como blanco de referencia y un ángulo de visibilidad de 2°. El efecto de fotoamarillamiento se estudió en una composición que comprende un pigmento cian. El valor  $b^*$  del recubrimiento cian pigmentado se midió : cuanto menor sea el valor negativo de  $b^*$ , más amarillo será el color resultante del recubrimiento por efecto del sistema fotoiniciador.
  - Adhesión : La adhesión es evaluada por una prueba de corte cruzado de acuerdo con la norma internacional ISO2409: 1992 (E). Usando un Braive No. 1536 Cross Cut Tester de BRAIVE INSTRUMENTS con una separación de 1 mm entre cortes y con un peso de 600 g, en combinación con un Tesatape™ 4104 cinta de PVC. La evaluación se realizó de acuerdo con la clasificación descrita a continuación :
    - 0 = los bordes de los cortes son completamente lisos; ninguno de los cuadrados del enrejado formado por los cortes se ha desconchado (= adhesión perfecta).
    - 55 1 = pequeñas escamas de recubrimiento se han desconchado en las intersecciones de los cortes; un área de corte cruzado no superior al 5% está afectada.
    - 2 = escamas de recubrimiento se han desconchado del revestimiento a lo largo de los bordes de los cortes y/o en las intersecciones de los cortes. Un área de corte cruzado superior al 5%, pero no significativamente mayor que el 15%, está afectada.
    - 60 3 = escamas de recubrimiento se han desconchado del revestimiento a lo largo de los bordes de los cortes, en partes o totalmente, en cintas grandes, y/o se ha astillado (escamas), en partes o totalmente, en diferentes partes de los cuadrados. Un área de corte cruzado significativamente mayor que el 15%, pero no significativamente mayor que el 35%, está afectada.
    - 65 4 = escamas de recubrimiento se han desconchado del revestimiento a lo largo de los bordes de los cortes en cintas grandes, y/o algunos de los cuadrados se han desprendido parcialmente o totalmente. Un área de corte cruzado significativamente mayor que el 35%, pero no significativamente mayor que el 65%, está afectada.

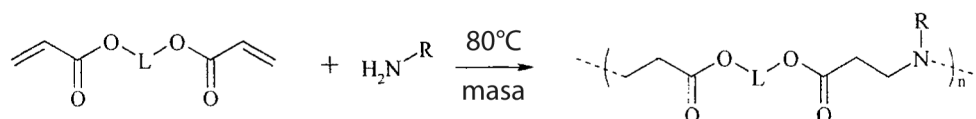
5 = cualquier grado de desconchado que no puede clasificarse según la clasificación 4.

• Peso molecular (Mw) de los iniciadores : el peso molecular de los iniciadores oligoméricos o poliméricos de la presente invención se determinó utilizando la cromatografía de exclusión por tamaño en un conjunto de 2 columnas OligoPore (30 x 0,75 cm, de Polymer Labs) utilizando tetrahidrofuran como eluyente a una temperatura de 40°C y un caudal de 1 ml/min. Se utilizaron patrones de poliestireno que tienen un Mw de 28.500 a 580. Se aplicó una detección por Índice de refracción. Se disolvieron 10 mg de cada polímero de la presente invención en 10 ml de tetrahidrofuran y se inyectaron 100 µl de cada muestra.

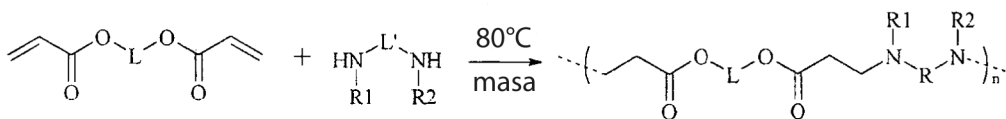
10 EJEMPLO 1

Síntesis de los iniciadores en los cuales el aceptor de Michael es un bis-acrilato

15 Los iniciadores se prepararon por policondensación de un bis-acrilato con una amina primaria (esquema 1) o con una amina secundaria (esquema 2).



Esquema 1



Esquema 2

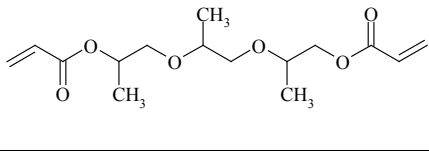
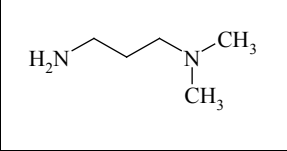
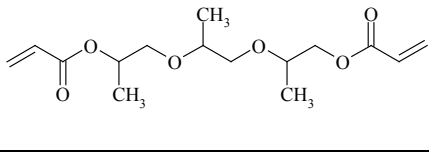
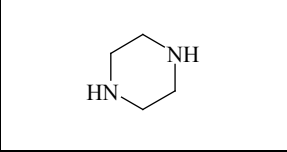
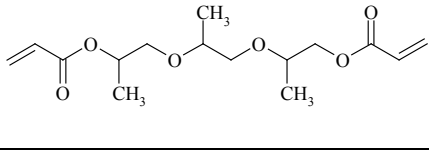
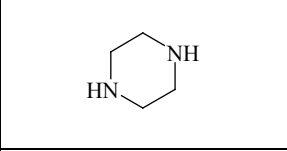
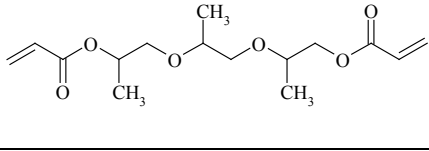
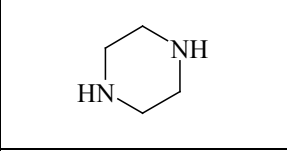
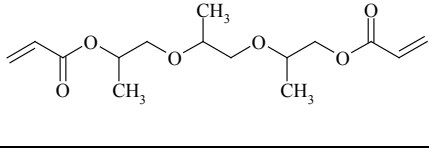
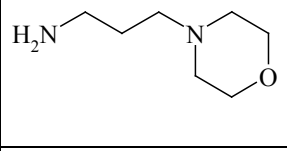
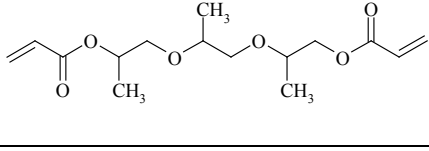
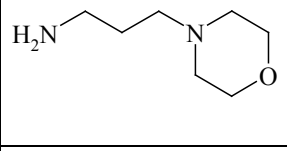
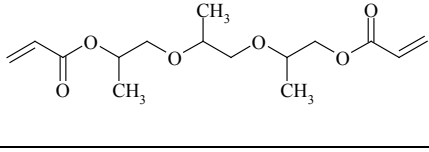
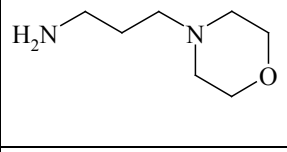
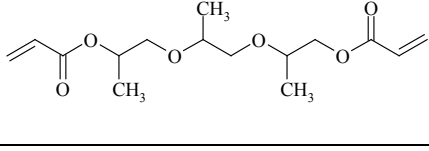
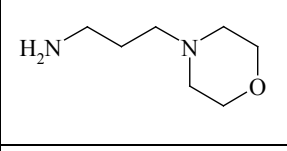
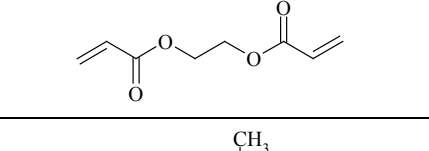
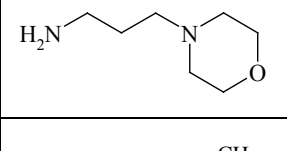
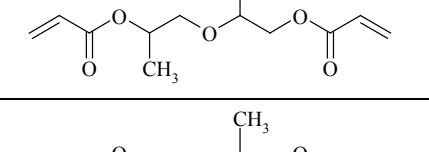
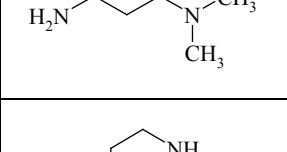
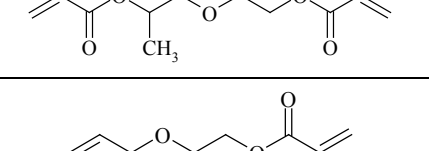
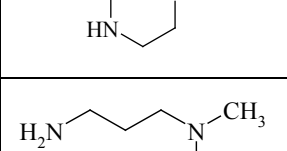
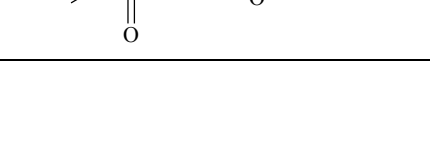
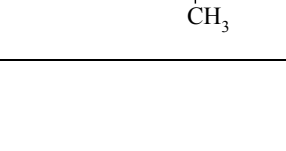
20 Se calentaron 0,2 moles del bis-acrilato a 80°C en presencia de BHT como estabilizador. Se añadió la amina durante 1 hora en una cantidad que se determinó según la proporción molar bis-acrilato/amina en la Tabla 5. Se dejó continuar la reacción de polimerización durante 4 horas a 80°C. Una vez terminada la reacción, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente. En la Tabla 5 también se muestra el peso molecular (Mw) de los iniciadores, medido como se describe anteriormente.

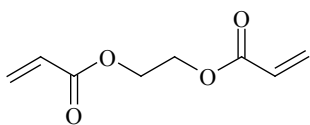
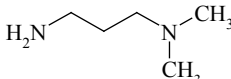
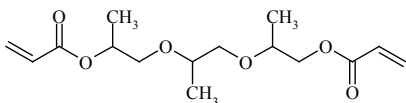
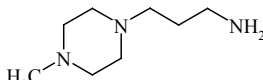
Tabla 5

30

	Acrilato	Amina	Proporción molar acrilato/amina	M <sub>w</sub>
COINI-01			2/1,4	5300
COINI-02			2/1,2	4450
COINI-03			2/1,8	15600
COINI-04			2/1,6	8400
COINI-05			2/1,4	6000

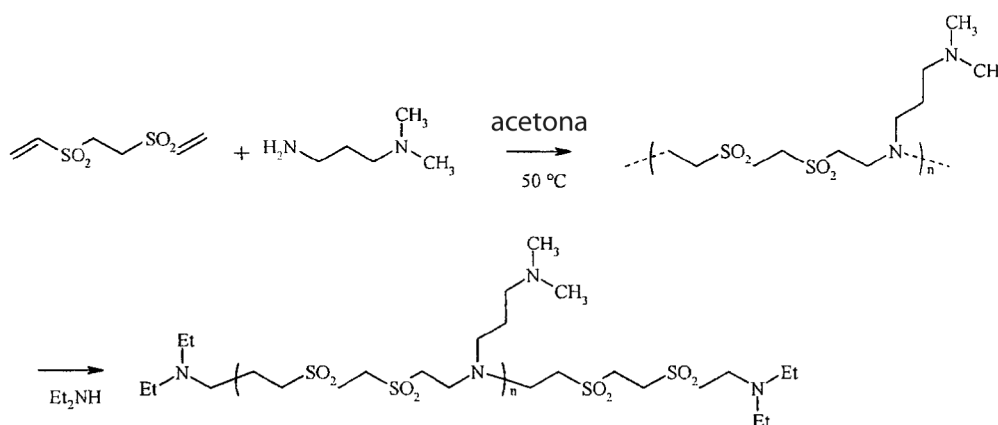
ES 2 395 424 T3

COINI-06			2/1,2	5200
COINI-07			2/1,8	20800
COINI-08			2/1,6	9750
COINI-09			2/1,4	6800
COINI-10			2/1,8	6900
COINI-11			2/1,6	5950
COINI-12			2/1,4	5500
COINI-13			2/1,2	4600
COINI-14			2/1,4	4600
COINI-15			2/1,2	5200
COINI-16			2/1,2	2400
COINI-17			2/1,2	3800

COINI-18			2/1,6	5400
COINI-19			2/1,4	1289

EJEMPLO 2

5 Este ejemplo ilustra la síntesis de un coiniador de la presente invención en el que el aceptor de Michael es una divinilsulfona, la amina es una amina primaria y el grupo terminal reactivo del polímero es "bloqueado" con dietilamina. El coiniador se prepara de acuerdo con el esquema 3.



10

Esquema 3

15 Se disolvieron 17,7 g (84 mmoles) de 1,2-bis-(vinilsulfonil)etano en 100 ml de acetona. Se añadieron 200 mg de BHT como estabilizador. Se calentó la mezcla de reacción a 50°C. Se añadieron gota a gota 6,0 g (58,8 mmoles) de 1-(dimetilamino)-3-aminopropano, manteniendo la temperatura de la mezcla de reacción a 50°C. Se dejó continuar la reacción a 50°C. Durante la polimerización, el polímero se precipitó de la mezcla de reacción. Se añadieron dos veces 25 ml de dimetilacetamida para solubilizar el polímero. Se dejó continuar la reacción durante la noche a temperatura ambiente. Se calentó la mezcla de reacción a 50°C y se añadieron 12,3 g (0,17 mol) de dietilamina. Se dejó continuar la reacción 4 horas a temperatura ambiente. Se evaporó la mezcla de reacción a presión reducida. El residuo oleoso se disolvió en 250 ml de cloruro de metileno y se extrajo dos veces con 190 ml de agua. La fracción orgánica se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó a presión reducida. Se aislaron 28,1 g del polímero. El peso molecular del polímero, expresado como peso molecular medio en peso, determinado por cromatografía de exclusión por tamaño, fue de 7.400.

EJEMPLO 3

25 Este ejemplo ilustra la alta velocidad de curado de las tintas de inyección de la presente invención que comprenden un fotoiniciador de tipo II.

Preparación de las tintas de inyección INV-01 a INV-18 y COMP-01

30

Tabla 6

% en peso :	COMP-01	INV-01	INV-02	INV-03	INV-04	INV-05
SR9003	40,00	40,0	40,00	40,00	40,00	40,00
Genocure ITX	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
SFBlue15:3	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Solsperse 39000	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

ES 2 395 424 T3

Solsperse 5000	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
BYK 333	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Craynor CN386	10,00	X	x	x	x	X
COINI-01	x	12,00	x	x	x	X
COINI-02	x	X	13,50	x	x	X
COINI-03	x	X	x	9,50	x	X
COINI-04	x	X	x	X	10,40	X
COINI-05	x	X	x	x	x	11,60
DPGDA	40,47	38,47	36,97	40,97	40,07	38,87
	INV-06	INV-07	INV-08	INV-09	INV-10	INV-11
SR9003	40,00	40,0	40,00	40,00	40,00	40,00
Genocure ITX	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
SFBlue15:3	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Solsperse 39000	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Solsperse 5000	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
BYK 333	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
COINI-06	13,20	X	x	x	x	X
COINI-07	x	18,20	x	x	x	X
COINI-08	x	X	10,10	x	x	X
COINI-09	x	X	x	11,30	x	X
COINI-10	x	X	x	x	10,50	X
COINI-11	x	X	x	x	x	11,30
DPGDA	37,27	32,27	40,37	39,17	39,97	39,17
	INV-12	INV-13	INV-14	INV-15	INV-16	INV-17
SR9003	40,00	40,0	40,00	40,00	40,00	40,00
Genocure ITX	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
SFBlue15:3	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Solsperse 39000	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Solsperse 5000	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
BYK 333	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
COINI-12	12,50	X	x	x	x	X
COINI-13	x	14,10	x	x	x	X
COINI-14	x	X	8,40	x	x	X
COINI-15	x	X	x	12,70	x	X
COINI-16	x	X	x	x	10,70	X
COINI-17	x	X	x	x		8,60
DPGDA	37,97	36,37	42,07	37,77	39,77	41,87
	INV-18					
SR9003	40,00					
Genocure ITX	5,00					



SFBlue15:3	2,00					
Solsperse 39000	2,00					
Solsperse 5000	0,50					
BYK 333	0,03					
COINI-18	6,90					
DPGDA	43,57					

5 Las composiciones de tinta de inyección de la Tabla 6 se aplicaron, utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm, sobre un sustrato PET de 100 µm sin capa adhesiva. Cada capa recubierta se curó utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D) que introdujo las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min. Se determinó la velocidad de curado.

La viscosidad y la velocidad de curado de las tintas de inyección se resumen en la Tabla 7.

10

Tabla 7

Muestra	Viscosidad a 25°C	Velocidad de curado
COMP-01	20,0	45
INV-01	32,2	40
INV-02	32,7	60
INV-03	41,7	40
INV-04	38,2	40
INV-05	30,0	50
INV-06	29,2	50
INV-07	37,5	60
INV-08	32,5	80
INV-09	28,4	50
INV-10	24,7	50
INV-11	25,0	50
INV-12	25,5	50
INV-13	25,7	50
INV-14	19,8	55
INV-15	33,4	45
INV-16	34,4	60
INV-17	44,5	50
INV-18	32,0	50

15 La Tabla 7 ilustra claramente que las tintas comparativas que contienen co iniciadores de amina comerciales típicos de Tipo II (COMP-01) y todas las tintas de la presente invención (INV-01 a INV-18) que contienen los co iniciadores COINI-01 a COINI-18 tienen una velocidad de curado comparable y una viscosidad aceptable.

#### EJEMPLO 4

20 El ejemplo 4 ilustra el efecto de los co iniciadores de amina oligoméricos o poliméricos de la presente invención sobre la velocidad de curado de composiciones curables que contienen un fotoiniciador de tipo I.

Tabla 8

% en peso de :	COMP-02	INV-19	INV-20	INV-21	INV-22
Darocur TPO	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
PBlue15:4	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Solsperse 39000	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Solsperse 5000	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Genorad 16	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Craynor CN386	10,00	X	x	x	X
COINI-05	X	11,50	x	x	X
COINI-06	X	X	13,20	x	X
COINI-15	X	X	x	12,70	3,30
DPGDA	72,92	71,42	39,72	70,22	79,62
% en peso de :	INV-23	INV-24			
Darocur TPO	10,00	10,00			
PBlue15:4	3,00	3,00			
Solsperse 39000	3,00	3,00			
Solsperse 5000	0,08	0,08			
Genorad 16	1,00	1,00			
COINI-17	8,50	X			
COINI-18	X	6,90			
DPGDA	74,42	76,02			

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

10 La Tabla 9 muestra la velocidad de curado de las tintas de inyección COMP-02 y INV-19 a INV-24.

Tabla 9

Muestra	Velocidad de curado
COMP-02	> 400
INV-19	140
INV-20	80
INV-21	70
INV-22	80
INV-23	55
INV-24	50

15 Este ejemplo ilustra claramente que los co iniciadores de la presente invención confieren una alta velocidad de curado a composiciones curables que contienen un iniciador de tipo I (INV-19 a INV-24), mientras que este efecto no se observa en caso de un co iniciador comercial típico (COMP-02). Además, las composiciones de la presente invención tienen una viscosidad aceptable.

20 EJEMPLO 5

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

Preparación de las tintas de inyección INV-25 y INV-26 y COMP-03

5 Preparación de una dispersión cian concentrada

10 En primer lugar, se preparó una dispersión de pigmento cian concentrada cuya composición se muestra en la Tabla 10, mezclando el pigmento, el dispersante y el estabilizador en DPGDA como medio de dispersión mediante un dispersador de alta velocidad ("dissolver") y tratando esta mezcla mediante un molino de perlas NETZCH LMZ10.

Tabla 10

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

15 Preparación de la tinta de inyección curable por UV

20 La composición de las tintas de inyección curables por UV INV-25, INV-26 y COMP-07 se muestra en la Tabla 11. Las tintas se prepararon añadiendo los componentes de tinta (Tabla 11) a la dispersión de pigmento cian concentrada con agitación a temperatura ambiente. El porcentaje en peso (% en peso) está basado en el peso total de la composición curable por radiación. Cada muestra contiene una cantidad equivalente (sobre una base molar de la funcionalidad amina) del coiniador.

Tabla 11

% en peso de :	COMP-03	INV-25	INV-26
Genocure EPD	5,00	x	X
COINI-14	x	6,30	x
COINI-16	x	x	7,10
Darocur TPO	5,00	5,00	5,00
Genocure ITX	5,00	5,00	5,00
PBlue15:4	3,00	3,00	3,00
Solsperse 35000	3,00	3,00	3,00
Genorad 16	1,00	1,00	1,00
Byk UV3510	0,10	0,10	0,10
DPGDA	77,90	76,60	75,80

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

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

35 La velocidad de curado y el fotoamarillamiento de las tintas de inyección se muestran en la Tabla 12.

40

Tabla 12

Muestra	Velocidad de curado	Valor b*
COMP-03	45	- 45,5
INV-25	45	- 50,5
INV-26	45	- 51,8

5 El valor b\* del recubrimiento pigmentado cian se torna claramente más amarillo (valor b\*- negativo inferior) en el caso de la composición comparativa COMP-03, con respecto a las muestras de la invención INV-25 y INV-26.

Los resultados de las pruebas de adhesión se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13

10

Muestra	Adhesión	
	PP1	PP2
COMP-03	5	5
INV-25	3	4
INV-26	1	3

La leyenda de los sustratos de polipropileno es la siguiente :

PP1 = sustrato de polipropileno para lo cual se utiliza Priplak™ Classic, disponible a través de ANTALIS, Bélgica, y producido por PRIPLAK, Francia,

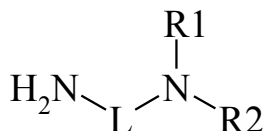
15 PP2 = BuplexPP 3 mm de BührmannUbbens BV (Países Bajos)

La muestra comparativa COMP-03 presenta un fotoamarillamiento fuerte (Tabla 12) y una adhesión muy deficiente sobre sustratos de polipropileno (Tabla 13). Las muestras de la presente invención INV-25 y INV-26 permiten mejorar tanto el fotoamarillamiento (Tabla 12) como la adhesión (Tabla 13), con una velocidad de curado que es la misma que para COMP-03.

20

## REIVINDICACIONES

1. Composición curable por radiación que comprende un compuesto curable, un fotoiniciador y un coiniadores, caracterizado por el hecho de que dicho coiniador es un oligómero o polímero que comprende al menos dos aminas terciarias en su unidad recurrente, en el que dicho oligómero o polímero se prepara por policondensación de un aceptor de Michael di- u oligofuncional con una amina primaria alifática que corresponde a la Fórmula (I) :

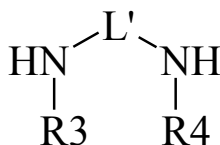


Fórmula I

en la que :

L representa un grupo de enlace divalente que posiciona las aminas primaria y terciaria en una posición 1-3 a una posición 1-10, con la condición de que la amina terciaria es una amina alifática,  
R1 y R2 representan un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alquenilo opcionalmente sustituido, un grupo alquinilo opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)alcarilo opcionalmente sustituido,  
R1 y R2 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo,  
R1 o R2 puede representar los átomos necesarios para formar un anillo con cualquier de los átomos de L,

y/o con una amina secundaria que corresponde a la Fórmula (II)



Fórmula II

en la que

L' es un grupo de enlace divalente que posiciona las aminas secundaria y terciaria en una posición 1-3 a una posición 1-10, con la condición de que ambas aminas son alifáticas,  
R3 y R4 representan independientemente un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alquenilo opcionalmente sustituido, un grupo alquinilo opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)alcarilo opcionalmente sustituido,  
R3 y R4 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo, y  
R3 o R4 puede representar los átomos necesarios para formar un anillo con cualquier de los átomos de L'.

2. Composición curable por radiación según la reivindicación 1, en la que el aceptor de Michael se selecciona de entre el grupo que consiste en (met)acrilatos, (met)acrilamidas, vinilsulfonas, vinilfosfonatos, vinilsulfonatos, vinilsulfonamidas, maleimidias, vinilnitrilos, vinilcetonas, vinilaldehídos y vinilsulfóxidos.
3. Composición curable por radiación según la reivindicación 2, en la que el aceptor de Michael es una vinilsulfona o un (met)acrilato.
4. Composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el coiniador tiene un peso molecular (Mw) de entre 2.400 y 25.000.
5. Composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los grupos de enlace divalentes L y L' en las Fórmulas I y II son grupos de enlace divalentes alifáticos que comprenden 2 a 6 átomos de carbono.
6. Composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que R1 a R4 en las Fórmulas I y II representan un grupo alquilo que comprenden 1 a 5 átomos de carbono.
7. Composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el coiniador comprende una fracción de piperazina o morfolina.

8. Composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende una mezcla de al menos dos iniciadores.
- 5 9. Composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende un iniciador del tipo aminobenzoato.
- 10 10. Composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto curable es un acrilato de éter vinílico.
- 10 11. Composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el fotoiniciador es un fotoiniciador del tipo I.
- 15 12. Composición curable por radiación según la reivindicación 11, en la que el fotoiniciador del tipo I es un óxido de acilfosfina o bisacilfosfina.
- 15 13. Composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende un fotoiniciador del tipo II.
- 20 14. Composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición es una composición de recubrimiento.
- 20 15. Composición curable por radiación según la reivindicación 14, en la que la composición de recubrimiento se utiliza como barniz, impimación, laca o capa registradora de imagen.
- 25 16. Composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que la composición es una tinta de impresión o un líquido de impresión.
- 30 17. Composición curable por radiación según la reivindicación 16, en la que la composición es una tinta de inyección curable por radiación o un líquido de inyección curable por radiación.
- 30 18. Composición curable por radiación según la reivindicación 17, en la que la composición es una tinta de inyección curable por UV o un líquido de inyección curable por UV.