

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 839**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2007 E 10167626 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2013 EP 2243807**

54 Título: **Tinta de inyección blanca mejorada para la estabilidad de la dispersión**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.04.2013**

73 Titular/es:

**AGFA GRAPHICS NV (100.0%)  
Septestraat 27  
2640 Mortsel**

72 Inventor/es:

**VERDONCK, EMIEL**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

**ES 2 400 839 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Tinta de inyección blanca mejorada para la estabilidad de la dispersión

## 5 Campo técnico

La presente invención se refiere a métodos de impresión por inyección de tinta y conjuntos de tintas de inyección usando una tinta de inyección blanca.

## 10 Antecedentes de la técnica

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

20 Cuando se expulsa la tinta de inyección sobre un receptor de tinta, la tinta incluye típicamente un vehículo líquido y uno o más sólidos, tales como tintes o pigmentos y aglutinantes poliméricos. Se entenderá fácilmente que la composición óptima de dicha tinta depende del método de impresión usado y en la naturaleza del receptor de tinta que se imprimirá. Las composiciones de tinta pueden dividirse aproximadamente en:

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

30 Debe estar claro que los primeros tres tipos de composiciones de tinta son más adecuados para un medio receptor que es más o menos absorbente, mientras que las tintas de fusión en caliente y las tintas curables por UV se imprimen normalmente sobre receptores de tinta no absorbentes.

35 Las tintas de inyección blancas se usan generalmente para la "impresión superficial" o "impresión del reverso" para formar una imagen por reflexión sobre un sustrato transparente. En la impresión superficial, se forma un fondo blanco sobre un sustrato transparente usando una tinta blanca e inmediatamente después, se imprime una imagen a color, después de lo cual la imagen final formada se ve a partir de la cara impresa. En la impresión del reverso así denominada, se forma una imagen a color sobre un sustrato transparente usando tintas de color y después se aplica una tinta blanca sobre las tintas de color y la imagen formada final se observa a través del sustrato transparente. En una realización preferida, la tinta de inyección de color se expulsa sobre la tinta de inyección blanca parcialmente curada. Si la tinta blanca sólo está parcialmente curada, se observa una humectabilidad mejorada de la tinta de color sobre la capa de tinta blanca. El curado parcial inmoviliza la tinta sobre la superficie del sustrato. Puede realizarse un ensayo rápido para determinar si la tinta de inyección blanca está curada parcialmente frotando un dedo o un paño a través de la superficie impresa, con lo que se observa que la tinta puede correrse o difuminarse sobre la superficie.

45 Los pigmentos con un índice de refracción alto, tales como dióxido de titanio, se usan en la tinta blanca para obtener una opacidad suficiente de la capa impresa. La sedimentación de estas partículas densas en un fluido de baja viscosidad, tal como una tinta de inyección, es un desafío real para los formuladores de tintas. Los problemas de obturación de las boquillas de los cabezales de inyección de tinta y la poca estabilidad de almacenamiento de la tinta son consecuencias directas de sedimentación y agregación de pigmentos blancos debido a la diferencia en la gravedad específica entre las partículas de pigmento y el medio líquido de la tinta.

50 Se han usado diversos enfoques que tratan de superar estos problemas. Un enfoque es mejorar la dispersabilidad. El documento EP 1388578 A (DAINIPPON INK) describe una composición de tinta curable por ultravioleta para el registro de la inyección por chorro que comprende óxido de titanio, un dispersante polimérico que tiene un grupo funcional básico, un compuesto fotopolimerizable y un iniciador de la fotopolimerización, el óxido de titanio se trata superficialmente con sílice y alúmina y el peso de la sílice, que coexiste con el óxido de titanio, es mayor que el de la alúmina.

60 Otro enfoque es diseñar partículas que muestran menos sedimentación. El documento US 4880465 (VIDEOJET) describe una tinta de inyección blanca no pigmentada que comprende microesferas vacías que contienen una región hueca central cargada con un líquido capaz de difundirse a través de las paredes de dichas microesferas y tienen un diámetro interior de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5 micrómetros y un diámetro exterior de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,1 micrómetros. La sedimentación se reduce drásticamente pero la opacidad de una capa blanca impresa de este tipo permanece limitada.

65

Un tercer enfoque es la adaptación del hardware que implica un medio de agitación para reducir la sedimentación, tal como, por ejemplo, un agitador en el recipiente de suministro de la tinta blanca. Sin embargo, es complejo y costoso prever un medio de agitación en el cabezal de impresión y el tubo desde el recipiente de suministro al cabezal de impresión.

5 Sería deseable ser capaz de imprimir capas blancas de calidad consistente en una amplia variedad de receptores de tinta usando una impresora de inyección del estado de la técnica que no requiera ninguna adaptación compleja o costosa de la impresora, en la que los problemas de sedimentación del pigmento en la tinta de inyección blanca se reducen o eliminan en gran medida.

10 **Objetos de la invención**

Es un objeto de la presente invención proporcionar conjuntos de tintas de inyección y métodos de impresión por inyección de tinta mejorados para los problemas de sedimentación de la tinta de inyección blanca.

15 Los objetos adicionales de la invención serán evidentes a partir de la descripción en lo sucesivo en este documento.

**Resumen de la invención**

20 El TiO<sub>2</sub> es el pigmento blanco de elección para una tinta de inyección blanca debido básicamente a que su índice de refracción, que indica su capacidad de recubrimiento y por tanto la opacidad, es considerablemente mayor que el de otros pigmentos blancos (véase la Tabla 1).

**Tabla 1**

25

Pigmento blanco	Índice de refracción	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Rutilo TiO <sub>2</sub>	2,73	4,3
Anatasa TiO <sub>2</sub>	2,55	3,9
Óxido de cinc	2,02	5,6
Plomo blanco	1,94-2,09	5,5
Litopón	1,84	4,3
Barita	1,64	4,5
Carbonato cálcico	1,63	2,8

30 Se descubrió que los problemas de sedimentación en la impresión por inyección de tinta podrían reducirse en gran medida usando concentraciones de TiO<sub>2</sub> mayores, conduciendo a una viscosidad mayor y reduciendo la viscosidad de la tinta en la impresora de inyección por inyección a un nivel en el que la tinta de inyección se puede expulsar aumentando la temperatura de expulsión.

Los objetos de la presente invención se han realizado con un conjunto de tintas de inyección de color tal y como se define en la reivindicación 1.

35 Los objetos de la presente invención también se han realizado con un método de impresión por inyección de tinta tal y como se define en la reivindicación 7.  
Los objetos de la presente invención también se han realizado con una impresora de inyección tal y como se define en la reivindicación 13.

40 Los objetos de la presente invención también se han realizado con la utilización tal y como se define en la reivindicación 15.

Las ventajas y realizaciones adicionales de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción.

45 **Definiciones**

El término "colorante", como se usa en la descripción de la presente invención, se refiere a tintes y pigmentos.

50 El término "tinte", como se usa en la descripción de la presente invención se refiere a un colorante que tiene una solubilidad de 10 mg/l o más en el medio en el que se aplica y en las condiciones ambientales pertinentes.

El término "pigmento" se define en la norma DIN 55943, incorporada en este documento por referencia, como un agente colorante que es prácticamente insoluble en el medio de aplicación en las condiciones ambientales

correspondientes, que tiene por tanto una solubilidad de menos de 10 mg/l en el mismo.

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

El término "UV" se usa en la descripción de la presente invención como una abreviatura para radiación ultravioleta.

El término "radiación ultravioleta" como se usa en la descripción de la presente invención se refiere a la radiación electromagnética en el intervalo de longitud de onda de 100 a 400 nanómetros.

El término "% en peso" se usa en la descripción de la presente invención como una abreviatura para el % en peso en base al peso total de la tinta a no ser que se especifique otra cosa.

El término "radiación actínica" como se usa en la descripción de la presente invención se refiere a la radiación electromagnética capaz de iniciar las reacciones fotoquímicas.

El término "iniciador Norrish de Tipo I" como se usa en la descripción de la presente invención, se refiere a un iniciador que escinde después de la excitación, produciendo el radical iniciador inmediatamente.

El término "iniciador Norrish de Tipo II" como se usa en la descripción de la presente invención, se refiere a un iniciador que en su estado excitado forma radicales libres mediante la abstracción de hidrógeno o extracción de electrones a partir de un segundo compuesto que pertenece al radical libre iniciador real. El segundo compuesto se denomina co-iniciador o sinergista de polimerización. Los sinergistas son compuestos que contienen un átomo de carbono con al menos un átomo de hidrógeno en la posición- $\alpha$  respecto a un átomo de nitrógeno.

El término "generador de fotoácido", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un iniciador que genera un ácido o hemi-ácido tras la exposición a radiación actínica. Un generador de fotoácido se denomina también frecuentemente como iniciador catiónico.

El término "iniciador térmico" como se usa en la descripción de la presente invención se refiere a un iniciador, que genera especies iniciadoras tras la exposición a calor.

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

Métodos de impresión por inyección de tinta

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

a) proporcionar una tinta de inyección blanca y al menos una tinta de inyección de color a una impresora de inyección; y

b) expulsar la tinta de inyección blanca a una temperatura mayor que la tinta de inyección de color sobre un receptor de tinta.

El control de la temperatura del cabezal de impresión se usa para reducir la sedimentación de un pigmento con un índice de refracción mayor de 1,60 en una tinta de inyección blanca.

La diferencia en la temperatura de expulsión entre la tinta de inyección blanca y la tinta de inyección de color es preferiblemente de al menos 5°C, más preferiblemente de al menos 10°C, y lo más preferiblemente de al menos 15°C.

La temperatura de la tinta blanca en el cabezal de impresión se reduce preferiblemente cuando las imágenes que se imprimen no requieren tinta blanca o cuando la impresora de inyección no se usa durante más de 24 horas.

En una realización preferida, la temperatura de la tinta blanca en el cabezal de impresión se reduce mientras que el cabezal de impresión de la tinta de inyección de color permanece en su temperatura de expulsión.

El método de impresión por inyección de tinta usa un conjunto de tintas de inyección que comprende al menos una tinta de color y una tinta blanca. El conjunto de tintas de inyección de color comprende preferiblemente al menos tres tintas de inyección de color y también una tinta de inyección negra. Preferiblemente, las tres tintas de inyección de color son una tinta cian, una tinta magenta y una tinta amarilla. Las tintas roja, verde y azul se usan también algunas veces como un conjunto de tintas de inyección o se añaden a un conjunto de tintas de inyección CMYK.

El método de impresión por inyección de tinta puede usar también un conjunto de tintas de inyección de color "multi-

densidad" así denominado, que comprende tintas de inyección de color del mismo color pero de una densidad de color diferente. Por ejemplo, el conjunto de tintas de inyección de color puede comprender una tinta de inyección "magenta oscuro" y una tinta de inyección "magenta claro". En una realización preferida, el conjunto de tintas de inyección multidensidad comprende tintas de inyección de colores oscuros y claros para los colores magenta y cian. Las tintas negro oscuro y negro claro pueden estar presentes también en un conjunto de tintas de inyección de color. El conjunto de tintas de inyección puede comprender dos, tres, cuatro o más tintas negras de diferentes tonos, una tinta blanca y uno o más líquidos incoloros. El último conjunto de tintas de inyección es capaz de proporcionar imágenes en blanco y negro muy detalladas.

En una realización, el método de impresión por inyección de tinta usa un conjunto de tintas de inyección de color que comprende uno o más líquidos incoloros. Una tinta incolora puede usarse, por ejemplo, para potenciar la brillantez de la imagen impresa o como una imprimación para mejorar la adhesión de las capas de tinta al receptor de tinta.

La adhesión puede verse afectada usando diferentes compuestos porimerizables, tensioactivos, aglutinantes y/o disolventes orgánicos. Por ejemplo, se conoce que la adhesión de las tintas curables por radiación se promueve sobre sustratos de cloruro de polivinilo cuando uno o más monómeros que se usan son adecuados para el hinchamiento del sustrato de PVC y que se seleccionan entre el grupo que consiste en acrilato de tetrahidrofurfurilo, diacrilato de 1,6-hexanodiol y N-vinil caprolactama. Sin embargo, la adhesión sobre sustratos de policarbonato se promueve cuando uno o más monómeros que se usan son adecuados para el hinchamiento del sustrato de policarbonato y que se seleccionan entre el grupo que consiste en diacrilato de neopentilglicol propoxilado, acrilato de 2-fenoxiletilo, acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo y diacrilato de polietilenglicol. Con el método de impresión por inyección de tinta curable por radiación de acuerdo con la presente invención, no es necesario preparar una mezcla lo "mejor posible" de monómeros adecuados para el hinchamiento del sustrato del cloruro de polivinilo y los sustratos de policarbonato. En lugar de eso, puede prepararse una mezcla de monómeros dedicada que consiste predominantemente en monómeros, por ejemplo, para el hinchamiento de sustratos de cloruro de polivinilo si un sustrato de este tipo se suministra en la impresora.

#### Impresora de inyección

Las impresoras de inyección industriales comprenden generalmente un sistema de suministro de tinta para suministrar tinta a un cabezal de impresión por inyección de tinta. Los cabezales de impresión por inyección de tinta producen gotas de forma continua o bajo demanda. "Continuamente" se refiere a que se crea una corriente continua de gotas de tinta, por ejemplo presurizando el suministro de tinta. "Bajo demanda" difiere de "continuo" en que las gotas de tinta sólo se eyectan a partir de un cabezal de impresión mediante la manipulación de un proceso físico para superar momentáneamente las fuerzas de tensión superficial que mantienen la tinta en el cabezal de impresión. La tinta se mantiene en una boquilla, formando un menisco. La tinta permanece en su lugar a no ser que alguna otra fuerza supere las fuerzas de tensión superficial que son inherentes en el líquido. La práctica más común es aumentar repentinamente la presión en la tinta, eyectándola desde la boquilla. Una categoría de cabezales de impresión por inyección de tinta de gotas bajo demanda usa el fenómeno físico de electrostricción, un cambio en la dimensión del transductor en respuesta a un campo eléctrico aplicado. La electrostricción es más fuerte en los materiales piezoeléctricos y por tanto estos cabezales de impresión se denominan como cabezales de impresión piezoeléctricos. El cambio dimensional muy pequeño del material piezoeléctrico se implementa sobre un gran área para generar un cambio de volumen que es lo suficientemente grande para exprimir una gota de tinta a partir de una cámara pequeña. Un cabezal de impresión piezoeléctrico incluye una multitud de pequeñas cámaras de tinta, dispuestas en una matriz, teniendo cada una de ellas una boquilla individual y un porcentaje de área de pared transformable para crear los cambios de volumen requeridos para eyectar una gota de tinta a partir de la boquilla, de acuerdo con los principios de la electrostricción.

En una realización preferida, la impresora de inyección es un sistema de impresión por inyección de tinta de gota bajo demanda que tiene cabezales de impresión piezoeléctricos para administrar gotitas de una tinta a un receptor de tinta.

La tinta de inyección se suministra a las cámaras de eyección de tinta de un cabezal de impresión mediante un sistema de suministro de tinta que acondiciona primero la tinta para obtener una operación fluida del cabezal de impresión por inyección de tinta. El acondicionamiento incluye, por ejemplo, la desgasificación de la tinta y el control de la contrapresión en la boquilla.

Se conoce que la presencia de burbujas de aire en la cámara de tinta de un cabezal de impresión piezoeléctrico provoca normalmente el fallo operacional del cabezal de impresión. Si está presente aire en la cámara de tinta, los cambios de presión pretendidos que resultan de la deformación piezoeléctrica de parte de las paredes de la cámara de tinta se absorberán por el aire, dejando la presión de la tinta sin afectar. La fuerza de tensión superficial de la tinta en la boquilla mantiene el menisco y no se eyectarán gotas desde la cámara de tinta. En las frecuencias en las que funcionan los transductores piezoeléctricos en los cabezales de impresión piezoeléctricos, es decir, en el intervalo kHz a MHz, no solo las burbujas de aire sino también el aire disuelto en la tinta pueden provocar el fallo de la operación como se ha descrito anteriormente. En la técnica anterior, los conceptos se han descrito para evitar las burbujas de aire en la cámara de tinta creando una trampa de aire aguas arriba de la cámara de tinta, es decir, antes

de que la tinta entre en la cámara de tinta. Las soluciones se han propuesto en el documento EP 714779 A (CANON) y el documento US 4929963 (HP) en forma de amortiguadores de aire o separadores de gas que permiten a las burbujas de aire elevarse y evacuarse de la tinta en un tanque intermedio antes de que la tinta se suministre al cabezal de impresión.

5 Un segundo punto de atención en los sistemas de suministro de tinta es la presión en la boquilla, que es crítica para la buena sincronización y el correcto funcionamiento del cabezal de impresión. Los cabezales de impresión por inyección de tinta funcionan mejor a una presión de la boquilla o contrapresión ligeramente negativa. En la práctica esto se consigue normalmente manteniendo una diferencia en altura entre la superficie libre de tinta en un tanque de suministro de tinta despresurizado y el menisco en la boquilla. Es decir, la superficie libre de tinta en el tanque de suministro despresurizado se mantiene gravimétricamente un par de centímetros por debajo del nivel del menisco en la boquilla. Esta diferencia de altura establece una diferencia de presión hidrostática para controlar la contrapresión en la boquilla. En las configuraciones de cabezal de impresión oscilante el tanque de suministro de tinta se localiza fuera del eje, es decir, sin exploración, porque de otro modo la posición inferior del tanque de suministro de tinta frente al cabezal de impresión interferiría con la trayectoria de transporte del medio de impresión. El tubo flexible se usa para conectar el tanque de suministro de tinta fuera del eje con el cabezal de impresión dentro del eje, como se ha descrito por ejemplo en el documento US 4929963 (HP). Durante la aceleración y deceleración del cabezal de impresión, se generan ondas de presión en los conductos que pueden alterar significativamente el balance de presión en el menisco y pueden conducir al rezume de la boquilla en caso de una disminución en la presión negativa, o la rotura del menisco en caso de un aumento en la presión negativa y la entrada de aire en el canal de tinta. Muchos enfoques se han propuesto para controlar la contrapresión en las aplicaciones de los cabezales de impresión oscilantes. Un mecanismo de regulación de la contrapresión en forma de amortiguadores de presión o reguladores montados junto con el cabezal de impresión sobre el carro oscilante se describen en los documentos EP 1120257 A (SEIKO EPSON) y US 6.485.137 (APRION DIGITAL). Para aceleraciones y deceleraciones del carro por encima de 1 G el tiempo de respuesta de estos dispositivos es insuficiente. En el documento EP 1142713 A (SEIKO EPSON) se usa un subtanque despresurizado. El subtanque funciona como un depósito de tinta local cerca del cabezal de impresión y se está llenando intermitentemente a partir de un tanque principal localizado fuera del eje. La solución proporciona un mejor control de la contrapresión de la boquilla manteniendo una diferencia de presión hidrostática local entre la superficie libre de tinta del subtanque despresurizado y el menisco.

La impresora de inyección de tinta de acuerdo con la presente invención comprende un medio para controlar la temperatura independientemente para un cabezal de impresión de tinta de inyección blanca y uno o más cabezales de impresión de tinta de inyección de color. En una realización más preferida, la impresora de inyección de tinta también comprende un medio para controlar la contrapresión independientemente para un cabezal de impresión de inyección de tinta blanca y uno más cabezales de impresión de inyección de tinta

#### Receptores de tinta de inyección

El receptor de tinta adecuado para el método de impresión por inyección de tinta de acuerdo con la presente invención no se limita a ningún tipo específico y puede ser transparente, translúcido u opaco. El receptor de tinta puede ser coloreado o metalizado. Puede ser un sustrato temporal, por ejemplo, para transferir una imagen a otro sustrato después de la impresión. También se incluyen las aplicaciones tales como impresión 3D, impresión directa sobre puertas o paneles de madera y cerámica.

Las tintas acuosas se imprimen generalmente sobre receptores de tinta absorbentes. Las tintas de inyección basadas en disolvente y las tintas curables por radiación pueden imprimirse también sobre receptores de tinta sustancialmente no absorbentes para una solución acuosa. Por ejemplo, el papel convencional es un receptor de tinta absorbente. Por otro lado, un papel recubierto de resina, por ejemplo, papel recubierto de polietileno o papel recubierto de polipropileno, normalmente no es sustancialmente absorbente.

El receptor de tinta puede comprender un soporte con al menos una capa receptora de tinta. La capa receptora de tinta puede consistir sólo en una única capa, o alternativamente, puede estar compuesta de dos, tres o más capas. La capa receptora de tinta puede contener uno o más aglutinantes poliméricos y opcionalmente cargas. La capa receptora de tinta y una capa auxiliar opcional, tal como una capa trasera para propósitos de anti-enrollamiento y/o adhesivo, puede contener además ingredientes convencionales bien conocidos, tales como un tensioactivo que funciona como ayudantes del recubrimiento, agentes reticulantes, plastificantes, sustancias catiónicas que actúan como mordiente, estabilizadores de luz, ajustadores de pH, agentes antiestáticos, biocidas, lubricantes, agentes blanqueadores y agentes de unión.

La capa receptora de tinta y la capa o capas auxiliares opcionales pueden reticularse a un cierto grado para proporcionar dichas características deseadas como resistencia al agua y características no bloqueantes. La reticulación también es útil para proporcionar resistencia a la abrasión y resistencia a la formación de huellas dactilares sobre el elemento como resultado de la manipulación.

Los soportes adecuados para las capas receptoras de tinta también son receptores de tinta adecuados para tintas de inyección basadas en disolvente o tintas curables por radiación e incluyen sustratos poliméricos, tales como

5 acetato propionato de celulosa, acetato butirato de celulosa, poliésteres tales como teraftalato de polietileno (PET) y naftalato de polietileno (PEN); poliestireno orientado (OPS); nylon orientado (ONy); polipropileno (PP), propileno orientado (OPP); cloruro de polivinilo (PVC); y diversas poliamidas, policarbonatos, poliimidas, poliolefinas, poli(vinilacetales), poliéteres y polisulfonamidas, poliésteres blancos opacos y mezclas de extrusión de teraftalato de polietileno y polipropileno. Pueden usarse también resinas acrílicas, resina fenólicas, vidrio y metales como receptores de tinta. Otros materiales receptores de tinta adecuados pueden encontrarse en *Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications*. Editado por SCHRADER, Malcolm E., *et al.* Nueva York: Plenum Press, 1992. ISBN 0306439859.

10 El receptor de tinta puede incorporar también partículas minerales como cargas, tales como, por ejemplo, PET que contiene  $\text{CaCO}_3$ , PET que contiene  $\text{TiO}_2$ , PET amorfo (APET) y PET glicolizado (PETG).

15 El receptor de tinta puede proporcionarse con una capa trasera autoadhesiva. Ejemplos de receptores de tinta de PVC autoadhesivos incluyen vinilos MPI™ de AVERY-DENNISON, vinilos Digital™ de METAMARK, vinilos blancos de impresión digital Multi-fix™ de MULTI-FIX y vinilos Grafiprint™ de GRAFITYP.

20 Los sustratos de película de poliéster y especialmente teraftalato de polietileno se prefieren para ciertas aplicaciones, particularmente los tipos con estabilidad dimensional excelente. Cuando un sustrato de poliéster de este tipo se usa como el receptor de tinta, puede usarse una capa adhesiva para mejorar la unión de la capa de tinta expulsada al sustrato, si constituye con el sustrato no adhesivo un receptor de tinta sustancialmente no absorbente. Las capas adhesivas útiles para este propósito son bien conocidas en la técnica fotográfica e incluyen, por ejemplo, polímeros de cloruro de vinilideno tales como cloruro de vinilideno/acrilonitrilo/terpolímeros de ácido acrílico o cloruro de vinilideno/acrilato de metilo/terpolímeros de ácido itacónico. Pueden añadirse estabilizadores, aditivos de nivelación, agentes de unión, agentes de ajuste para las propiedades físicas de la película tales como ceras, a la  
25 capa adhesiva según sea necesario.

El receptor de tinta puede estar formado también a partir de un material inorgánico, tal como un óxido metálico o un metal (por ejemplo, aluminio y acero).

30 Otros receptores de tinta adecuados pueden seleccionarse entre el grupo que consiste en cartón, madera, tableros compuestos, plástico recubierto, lona, tejido, vidrios, productos de fibra vegetal, cuero, materiales magnéticos y cerámica.

#### 35 Conjuntos de tintas de inyección

El conjunto de tintas de inyección de color de acuerdo con la presente invención comprende una tinta blanca que contiene un pigmento con un índice de refracción mayor de 1,60 y al menos una tinta de inyección de color en la que la viscosidad de la tinta de inyección blanca es al menos de 4 mPa.s mayor que la viscosidad de la tinta de inyección de color en la que la viscosidad se mide a 40°C con un Brookfield DV-II+Pro a 12 rotaciones por minuto.

40 Un conjunto de tintas de inyección de color de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente una tinta de inyección blanca que es curable por radiación o chorro de electrones. En una realización preferida las tintas de color también son curables por radiación o chorro de electrones.

45 Las tintas de inyección en un conjunto de tintas de inyección de color de acuerdo con la presente invención son preferiblemente tintas de inyección no acuosas. En una tinta de inyección no acuosa los componentes están presentes en un medio de dispersión que es un líquido no acuoso a la temperatura de expulsión.

50 La expresión "líquido no acuoso" se refiere a un excipiente líquido que no debería contener agua. Sin embargo, algunas veces puede estar presente una pequeña cantidad, generalmente menor del 5% en peso de agua en base al peso total de la tinta. Este agua no se añadió intencionadamente pero entra en la formulación a través de otros componentes como una contaminación, tal como, por ejemplo, disolventes orgánicos polares. Las cantidades de agua mayores del 5% tienden a hacer a las tintas de inyección no acuosas instalables, preferiblemente el contenido del agua es menor del 1% en base al peso total del medio de dispersión y lo más preferiblemente no hay agua  
55 presente.

Las tintas de inyección de un conjunto de tintas de inyección de color de acuerdo con la presente invención pueden contener también adicionalmente al menos un tensioactivo.

60 Las tintas de inyección de un conjunto de tintas de inyección de color de acuerdo con la presente invención pueden contener al menos un humectante para prevenir la obturación de la boquilla, debido a su capacidad para reducir la velocidad de evaporación de la tinta.

65 Las tintas de inyección pigmentadas de acuerdo con la presente invención pueden contener al menos un sinergista de dispersión. Puede usarse una mezcla de sinergistas de dispersión para mejorar adicionalmente la estabilidad de la dispersión.

Las tintas de inyección de un conjunto de tintas de acuerdo con la presente invención es preferiblemente una tinta de inyección seleccionada entre el grupo que consiste en una tinta de inyección basada en disolvente orgánico, basada en aceite y curable. La tinta de inyección curable es preferiblemente curable por radiación.

La viscosidad de la tinta de inyección es preferiblemente menor de 100 mPa.s a 30°C y a una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup>. La viscosidad de la tinta de inyección es preferiblemente menor de 30 mPa.s, más preferiblemente menor de 15 mPa.s y lo más preferiblemente entre 2 y 10 mPa.s a una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup> y una temperatura de expulsión entre 10 y 70°C.

La tinta de inyección curable puede contener como medio de dispersión monómeros, oligómeros y/o prepolímeros que poseen diferentes grados de funcionalidad. Puede usarse una mezcla que incluye combinaciones de mono-, di-, tri-monómeros o mayores funcionalidades, oligómeros o prepolímeros. Un catalizador denominado como un iniciador para iniciar la realización de polimerización puede incluirse en la tinta de inyección curable. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero es preferiblemente un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activarse que los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para formar el polímero. El fotoiniciador adecuado para su uso en la dispersión de pigmentos curable puede ser un iniciador Norrish de tipo I, un iniciador Norrish de tipo II o un generador de fotoácido.

Las tintas de inyección curables de un conjunto de tintas de acuerdo con la presente invención pueden contener también adicionalmente al menos un inhibidor.

En la realización más preferida, el conjunto de tintas comprende una tinta de inyección cian, magenta, amarilla y negra, es decir, un conjunto de tintas de inyección CMYK.

Un conjunto de tintas de inyección CMYK puede ampliarse también con una o más tintas adicionales tales como roja, verde, azul y naranja para ampliar adicionalmente la gama de colores de la imagen. El conjunto de tintas CMYK puede ampliarse también mediante la combinación de tintas de densidad completa y densidad ligera de tintas de color y/o tintas negras para mejorar la calidad de la imagen mediante la disminución de la granulosisidad.

En otra realización, el método de impresión por inyección de tinta usa un conjunto de tintas de inyección "multi-densidad" así denominado que comprende tintas de inyección de color del mismo color pero de una densidad de color diferente. Por ejemplo, el conjunto de tintas puede comprender una tinta de inyección "magenta oscuro" y una tinta de inyección "magenta claro". En otra realización preferida, el conjunto de tintas de inyección "multi-densidad" comprende tintas de inyección oscuras y claras para los colores magenta y cian. Las tintas negro oscuro y negro claro pueden estar presentes también en un conjunto de tintas de inyección. El conjunto de tintas de inyección puede comprender dos, tres, cuatro o más tintas negras de diferentes tonos, una tinta blanca y uno o más líquidos incoloros. El último conjuntos de tintas de inyección es capaz de proporcionar imágenes en blanco y negro muy detalladas.

Tinta de inyección blanca

La tinta de inyección blanca comprende un pigmento con un índice de refracción superior a 1,60, preferiblemente superior a 2,00, más preferiblemente superior a 2,50 y lo más preferiblemente superior a 2,60. Los pigmentos adecuados se dan en la Tabla 2. Los pigmentos blancos pueden usarse individualmente o en una combinación. Preferiblemente, el dióxido de titanio se usa para el pigmento con un índice de refracción superior a 1,60.

**Tabla 2**

Número de C.I.	Nombre químico	CAS RN
Pigmento blanco 1	Carbonato de hidróxido de plomo	1319-46-6
Pigmento blanco 3	Sulfato de plomo	7446-14-2
Pigmento blanco 4	Óxido de cinc	1314-13-2
Pigmento blanco 5	Litopón	1345-05-7
Pigmento blanco 6	Dióxido de titanio	13463-67-7
Pigmento blanco 7	Sulfuro de cinc	1314-98-3
Pigmento blanco 10	Carbonato de bario	513-77-9
Pigmento blanco 11	Trióxido de antimonio	1309-64-4
Pigmento blanco 12	Óxido de circonio	1314-23-4



Número de C.I.	Nombre químico	CAS RN
Pigmento blanco 14	Oxícloruro de bismuto	7787-59-9
Pigmento blanco 17	Subnitrato de bismuto	1304-85-4
Pigmento blanco 18	Carbonato cálcico	471-34-1
Pigmento blanco 19	Caolín	1332-58-7
Pigmento blanco 21	Sulfato de bario	7727-43-7
Pigmento blanco 24	Hidróxido de aluminio	21645-51-2
Pigmento blanco 25	Sulfato cálcico	7778-18-9
Pigmento blanco 27	Dióxido de silíceo	7631-86-9
Pigmento blanco 28	Metasilicato cálcico	10101-39-0
Pigmento blanco 32	Cemento de fosfato de cinc	7779-90-0

El óxido de titanio aparece en las formas cristalinas de tipo anatasa, tipo rutilo y tipo brookita. El tipo anatasa tiene una densidad relativamente baja y se muele fácilmente en partículas finas, mientras que el tipo rutilo tiene un índice de refracción relativamente alto, que muestra una capacidad de recubrimiento alta. Cualquiera de estos se puede usar en esta invención. Se prefiere hacer el mayor uso posible de las características y hacer las selecciones de acuerdo con el uso de las mismas. El uso del tipo anatasa que tiene una densidad baja y un tamaño de partícula pequeño pueden conseguir una estabilidad de dispersión, estabilidad de almacenamiento de la tinta y eyección superiores. Pueden usarse al menos dos formas cristalinas diferentes en combinación. El uso combinado del tipo anatasa y el tipo rutilo que muestra una capacidad de recubrimiento alta puede reducir la cantidad total de óxido de titanio, conduciendo a una estabilidad de almacenamiento y rendimiento de eyección de la tinta mejorados.

Para el tratamiento superficial del óxido de titanio, se aplica un tratamiento acuoso o un tratamiento en fase gaseosa y se usa normalmente un agente de tratamiento de alúmina-silíce. Pueden usarse óxido de titanio sin tratar, tratado con alúmina o tratado con alúmina-silíce.

El valor del diámetro de partícula medio del óxido de titanio es preferiblemente de 50 a 500 nm, más preferiblemente de 150 a 400 nm y lo más preferiblemente de 200 a 350 nm. No puede obtenerse una capacidad de recubrimiento suficiente cuando el diámetro medio es menor de 50 nm y la capacidad de almacenamiento y la idoneidad de la expulsión por chorro de la tinta tienden a degradarse cuando el diámetro medio excede de 500 nm.

La tinta de inyección blanca es curable preferiblemente por radiación o chorro de electrones. Para mejorar la adhesión sobre sustratos específicos, la tinta de inyección blanca comprende preferiblemente un compuesto porimerizable seleccionado entre el grupo que consiste en acrilato de isobornilo, acrilato de fenoxietilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo y *N*-vinilcaprolactama.

La tinta de inyección blanca comprende el pigmento blanco en una cantidad de al menos el 26% en peso, más preferiblemente el 30% en peso y lo más preferiblemente el 40% en peso del pigmento blanco en base al peso total de la tinta de inyección blanca.

#### Tintas de inyección de color

Las tintas de inyección de color de un conjunto de tintas de inyección de color de acuerdo con la presente invención contienen al menos un colorante. Los colorantes usados en las tintas de inyección pueden ser pigmentos, tintes o una combinación de los mismos. Pueden usarse pigmentos orgánicos y/o inorgánicos. Las tintas de inyección de color del conjunto de tintas de inyección de acuerdo con la presente invención contienen preferiblemente un pigmento como colorante. Si el colorante no es un pigmento auto-dispersable, las tintas de inyección contienen también preferiblemente un dispersante, más preferiblemente un dispersante polimérico.

Las tintas de inyección curables por radiación o tintas de inyección basadas en disolvente contienen preferiblemente pigmentos como colorantes.

Los pigmentos en las tintas de inyección de color pueden ser de color negro, cian, magenta, amarillo, rojo, naranja, violeta, azul, verde, marrón, mezclas de los mismos y similares.

El pigmento de color 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 Pigment Yellow C.I. 1, 3, 10, 12, 13, 14, 17, 55, 65, 73, 74, 75, 83, 93,

## ES 2 400 839 T3

97, 109, 111, 120, 128, 138, 139, 150, 151, 154, 155, 180, 185 y 213.

Los pigmentos particularmente preferidos son Pigment Yellow C.I. 120, 151, 154, 175, 180, 181 y 194.

5 Los pigmentos amarillos más preferidos son Pigment Yellow C.I. 120, 139, 150 155 y 213.

Los pigmentos particularmente preferidos son Pigment Red C.I. 17, 22, 23, 41, 48:1, 48:2, 49:1, 49:2, 52:1, 57:1, 81:1, 81:3, 88, 112, 122, 144, 146, 149, 169, 170, 175, 176, 184, 185, 188, 202, 206, 207, 210, 216, 221, 248, 251, 254, 255, 264, 270 y 272. Para fabricar laminados decorativos, los más preferidos son Pigment Red C.I. 254 y Pigment Red C.I. 266. Para otras aplicaciones de inyección no acuosas los pigmentos más preferidos son Pigment Red C.I. 122 y Pigment Violet C.I. 19.

10

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

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

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

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

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

25 Los pigmentos adecuados incluyen cristales mezclados de los pigmentos particularmente preferidos indicados anteriormente. Un ejemplo disponible en el mercado es Cinquasia™ Magenta RT-355-D de Ciba Specialty Chemicals.

El negro de humo se prefiere como un pigmento para la tinta de inyección negra. Los materiales del pigmento negro adecuados incluyen negros de humo, tales como Pigment Black 7 (por ejemplo, Carbon Black MA8™ de MITSUBISHI CHEMICAL), Regal™ 400R, Mogul™ L, Elftex™ 320 de CABOT Co., o Carbon Black FW18, Special Black 250, Special Black 350, Special Black 550, Printex™ 25, Printex™ 35, Printex™ 55, Printex™ 90, Printex™ 150T de DEGUSSA. Los ejemplos adicionales de pigmentos adecuados se describen en el documento US 5389133 (XEROX).

30

35 También es posible preparar mezclas de pigmentos en las tintas de inyección de color. Para algunas aplicaciones, se prefiere una tinta de inyección negra neutral y puede obtenerse, por ejemplo, mezclando un pigmento negro y un pigmento cian en la tinta. La aplicación por chorro de tinta puede requerir también uno o más colores directos, por ejemplo, para impresión por inyección de tinta de envases o impresión por inyección de tinta de textiles. Plata y oro son normalmente colores deseados para la impresión de carteles por chorro de tinta o mostradores de tiendas.

40 Los pigmentos no orgánicos también pueden estar presentes en las tintas de inyección de color. Los pigmentos particularmente preferidos son Pigment Metal C.I. 1, 2 y 3. Los ejemplos ilustrativos de los pigmentos inorgánicos incluyen óxido de hierro rojo (III), rojo de cadmio, azul de ultramar, azul de Prusia, verde de óxido de cromo, verde de cobalto, ámbar, negro de titanio y negro de hierro sintético.

45 Generalmente, los pigmentos se estabilizan en el medio de dispersión dispersando agentes, tales como dispersantes o tensioactivos poliméricos. Sin embargo, la superficie de los pigmentos puede modificarse para obtener los pigmentos "auto-dispersables" o de "auto-dispersión", es decir, pigmentos que son dispersables en el medio de dispersión sin dispersantes.

50 Las partículas de pigmento en la tinta de inyección deberían ser suficientemente pequeñas para permitir el flujo libre de la tinta a través del dispositivo de impresión por inyección de tinta, especialmente en las boquillas de eyección. También es deseable usar partículas pequeñas para obtener una intensidad de color máxima y para reducir la sedimentación.

55 El valor del tamaño de partícula medio del pigmento está preferiblemente entre 0,050 y 1µm, la preferiblemente entre 0,070 y 0,300 µm y particularmente preferible entre 0,080 y 0,200 µm. Lo más preferible, el valor del tamaño de partícula medio del pigmento no es mayor de 0,150 µm.

60 El pigmento se usa preferiblemente en la dispersión de pigmentos usada para preparar las tintas de inyección en una cantidad del 10 al 40% en peso, preferiblemente del 15 al 30% en peso en base al peso total de la dispersión de pigmentos. En la tinta de inyección el pigmento se usa preferiblemente en una cantidad del 0,1 al 20% en peso, preferiblemente del 1 al 10% en peso en base al peso total de la tinta de inyección.

65 Los tintes adecuados para las tintas de inyección de color en el conjunto de tintas de acuerdo con la presente invención incluyen tintes directos, tintes ácidos, tintes básicos y tintes reactivos.

Entre los tintes directos adecuados para la tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención se incluyen:

- 5 • C.I. Direct Yellow 1, 4, 8, 11, 12, 24, 26, 27, 28, 33, 39, 44, 50, 58, 85, 86, 100, 110, 120, 132, 142 y 144,
- C.I. Direct Red 1, 2, 4, 9, 11, 134, 17, 20, 23, 24, 28, 31, 33, 37, 39, 44, 47, 48, 51, 62, 63, 75, 79, 80, 81, 83, 89, 90, 94, 95, 99, 220, 224, 227 y 343,
- C.I. Direct Blue 1, 2, 6, 8, 15, 22, 25, 71, 76, 78, 80, 86, 87, 90, 98, 106, 108, 120, 123, 163, 165, 192, 193, 194, 195, 196, 199, 200, 201, 202, 203, 207, 236 y 237,
- 10 • C.I. Direct Black 2, 3, 7, 17, 19, 22, 32, 38, 51, 56, 62, 71, 74, 75, 77, 105, 108, 112, 117, 154 y 195.

Entre los tintes ácidos adecuados para la tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención se incluyen:

- 15 • C.I. Acid Yellow 2, 3, 7, 17, 19, 23, 25, 20, 38, 42, 49, 59, 61, 72 y 99,
- C.I. Acid Orange 56 y 64,
- C.I. Acid Red 1, 8, 14, 18, 26, 32, 37, 42, 52, 57, 72, 74, 80, 87, 115, 119, 131, 133, 134, 143, 154, 186, 249, 254 y 256,
- C.I. Acid Violet 11, 34 y 75,
- 20 • C.I. Acid Blue 1, 7, 9, 29, 87, 126, 138, 171, 175, 183, 234, 236 y 249,
- C.I. Acid Green 9, 12, 19, 27 y 41,
- C.I. Acid Black 1, 2, 7, 24, 26, 48, 52, 58, 60, 94, 107, 109, 110, 119, 131 y 155.

Entre los tintes reactivos adecuados para la tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención se incluyen:

- 25 • C.I. Reactive Yellow 1, 2, 3, 14, 15, 17, 37, 42, 76, 95, 168 y 175,
- C.I. Reactive Red 2, 6, 11, 21, 22, 23, 24, 33, 45, 111, 112, 114, 180, 218, 226, 228 y 235,
- C.I. Reactive Blue 7, 14, 15, 18, 19, 21, 25, 38, 49, 72, 77, 176, 203, 220, 230 y 235,
- 30 • C.I. Reactive Orange 5, 12, 13, 35 y 95,
- C.I. Reactive Brown 7, 11, 33, 37 y 46,
- C.I. Reactive Green 8 y 19,
- C.I. Reactive Violet 2, 4, 6, 8, 21, 22 y 25,
- C.I. Reactive Black 5, 8, 31 y 39.

Entre los tintes básicos adecuados para la tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención se incluyen:

- 40 • C.I. Basic Yellow 11, 14, 21 y 32,
- C.I. Basic Red 1, 2, 9, 12 y 13,
- C.I. Basic Violet 3, 7 y 14,
- C.I. Basic Blue 3, 9, 24 y 25.

Si la tinta de inyección de color contiene agua, los tintes pueden manifestar sólo el color ideal en un intervalo apropiado de valor de pH. Por lo tanto, la tinta de inyección comprende además preferiblemente un ajustador de pH.

Los ajustadores de pH adecuados incluyen NaOH, KOH,  $\text{NH}_3$ , HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y (poli)alcanolaminas tales como trietanolamina y 2-amino-2-metil-1-propanol. Los ajustadores de pH preferidos son NaOH y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

50 Los tintes se usan en la tinta de inyección de color en una cantidad del 0,1 al 30% en peso, preferiblemente del 1 al 20% en peso en base al peso total de la tinta de inyección.

En una realización específica el colorante es un colorante fluorescente usado para introducir características de seguridad. Los ejemplos adecuados de un colorante fluorescente incluyen calidades Tinopal™ tales como Tinopal™ SFD, calidades Uvitex™ tales como Uvitex™ NFW y Uvitex™ OB, todas disponibles en CIBA SPECIALTY CHEMICALS; calidades Leukophor™ de CLARIANT y calidades Blancophor™ tales como Blancophor™ REU y Blancophor™ BSU de BAYER.

#### 60 Dispersantes

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

65

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

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

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

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

25 Los polímeros dendríticos comprenden la clase de dendrímeros y polímeros hiperramificados. En los dendrímeros, con estructuras mono-dispersas bien definidas, se usan todos los puntos de ramificación (síntesis multietapa), mientras que los polímeros hiperramificados tienen una pluralidad de puntos de ramificación y ramificaciones multifuncionales que conducen a una ramificación adicional con el crecimiento del polímero (proceso de polimerización en una etapa).

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

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

- RAFT: transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible;
- ATRP: polimerización de radicales por transferencia de átomos;
- 40 • MADIX: proceso de transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible, usando un xantato activo de transferencia;
- Transferencia de cadena catalítica (por ejemplo, usando complejos de cobalto);
- Polimerizaciones mediadas por nitróxido (por ejemplo, TEMPO).

45 Otros métodos de polimerización controlados adecuados incluyen :

- GTP: polimerización por transferencia de grupo;
- Polimerizaciones catiónicas vivas (apertura de anillo);
- Polimerización con apertura de anillo por inserción de coordinación aniónica; y
- 50 • Polimerización aniónica viva (apertura de anillo).

La transferencia por adición-fragmentación reversible (RAFT): la polimerización controlada tiene lugar a través de la transferencia de cadena rápida entre los radicales poliméricos en crecimiento y las cadenas poliméricas inactivas. Un artículo de revisión sobre la síntesis RAFT de los dispersantes con diferente geometría polimérica se da en QUINN J.F. *et al.*, Facile Synthesis of comb, star, and graft polymers via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, Journal of Polymer Science, Parte A: Polymer Chemistry, Vol.40, 2956-2966, 2002.

60 Polimerización por transferencia de grupos (GTP): el método de GTP usado para la síntesis de copolímeros de bloque AB se describe en SPINELLI, Harry J, GTP and its use in water based pigment dispersants and emulsion stabilisers, Proc. of 20ª Int. Conf. Org. Coat. Sci. Technol., New Platz, N.Y., State Univ. N.Y., Inst. Mater. Sci. pág. 511-518.

65 La síntesis de polímeros dendríticos se describe en la bibliografía. La síntesis de dendrímeros en NEWCOME, G.R., *et al.* Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives. VCH: WEINHEIM, 2001. La polimerización de hiperramificación se describe en BURCHARD, W. Solution properties of branched macromolecules. Advances in Polymer Science. 1999, vol. 143, N° II, pág. 113-194. Los materiales hiperramificados pueden obtenerse por

policondensación polifuncional como se ha descrito por FLORY, P.J. Molecular size distribution in three-dimensional polymers. VI. Branched polymer containing A-R-Bf-1-type units. Journal of the American Chemical Society. 1952, vol.74, pág. 2718-1723.

5 Las polimerizaciones catiónicas vivas se usan por ejemplo, para la síntesis de éteres de polivinilo como se describe en los documentos WO 2005/012444 (CANON), US 20050197424 (CANON) y US 20050176846 (CANON). La polimerización de apertura de anillos por coordinación aniónica se usa por ejemplo para la síntesis de poliésteres basados en lactosas. La polimerización de apertura de anillos aniónica viva se usa por ejemplo para la síntesis de macromonómeros de óxido de polietileno.

10 La Polimerización de Radicales Libres (FRP) transcurre a través de un mecanismo de cadena, que consiste básicamente en cuatro tipos diferentes de reacciones que implican radicales libres: (1) generación de radicales a partir de especies no radicales (iniciación), (2) adición de radicales a un alqueno sustituido (propagación), (3) reacciones de transferencia de átomos y abstracción de átomos (transferencia de cadena y terminación por desproporcionamiento) y (4) reacciones de recombinación radical-radical (terminación por combinación).

15 Los dispersantes poliméricos que tienen varias de las composiciones poliméricas anteriores se describen en los documentos US 6022908 (HP), US 5302197 (DU PONT) y US 6528557 (XEROX).

20 Los dispersantes copoliméricos estadísticos adecuados se describen en los documentos US 5648405 (DU PONT), US 6245832 (FUJI XEROX), US 6262207 (3M), US 20050004262 (KAO) y US 6852777 (KAO).

25 Los dispersantes copoliméricos alternativos adecuados se describen en el documento US 20030017271 (AKZO NOBEL).

30 Los dispersantes copoliméricos de bloque adecuados se han descrito en numerosas patentes, especialmente los dispersantes copoliméricos de bloque que contienen bloques hidrófobos e hidrófilos. Por ejemplo, el documento US 5859113 (DU PONT) describe copolímeros de bloque AB, el documento US 6413306 (DU PONT) describe copolímeros de bloque ABC.

35 Los dispersantes copoliméricos de injerto adecuados se describen en el documento CA 2157361 (DU PONT) (cadena principal polimérica hidrófoba y cadenas laterales hidrófilas); otros dispersantes copoliméricos de injerto se describen en los documentos US 6652634 (LEXMARK), US 6521715 (DU PONT).

40 Los dispersantes copoliméricos ramificados adecuados se describen en los documentos US 6005023 (DU PONT), US 6031019 (KAO), US 6127453 (KODAK).

45 Los dispersantes copoliméricos dendríticos adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos US 6518370 (3M), US 6258896 (3M), US 2004102541 (LEXMARK), US 6649138 (QUANTUM DOT), US 2002256230 (BASF), EP 1351759 A (EFKA ADDITIVES) y EP 1295919 A (KODAK).

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

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

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

60 Ejemplos adecuados de monómeros para sintetizar dispersantes poliméricos incluyen: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico (o sus sales), anhídrido maleico, alquil(met)acrilatos (lineales, ramificados y cicloalquilo) tales como metil(met)acrilato, *n*-butil(met)acrilato, *terc*-butil(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato y 2-etilhexil(met)acrilato; aril(met)acrilatos tales como bencil(met)acrilato y fenil(met)acrilato; hidroxialquil(met)acrilatos tales como hidroxietil(met)acrilato e hidroxipropil(met)acrilato; (met)acrilatos con otros tipos de funcionalidades (por ejemplo sustituidos con oxiranos, amino, fluoro, óxido de polietileno, fosfato) tales como glicidil(met)acrilato, dimetilaminoetil(met)acrilato, trifluoroetil acrilato, metoxypolietilenglicol(met)acrilato y tripropilenglicol(met)acrilato fosfato; derivados de alilo tales como alil glicidil éter; estirénicos tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno, 4-acetoestireno y ácido de estireno sulfónico; (met)acrilonitrilo; (met)acrilamidas (que incluyen *N*-mono y *N,N*-disustituidos) tales como *N*-bencil (met)acrilamida; maleimidias tales como *N*-fenil maleimida; derivados de vinilo tales como alcohol vinílico, vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilnaftaleno y haluros de vinilo; viniléteres tales como vinilmetiléter; vinilésteres de ácidos carboxílicos tales como vinilacetato, vinilbutirato y

vinilbenzoato. Los polímeros de tipo condensación típicos incluyen poliuretanos, poliamidas, policarbonatos, poliéteres, poliureas, poliiminas, poliimidias, policetonas, poliéster, polisiloxano, fenolformaldehído, urea-formaldehído, melamina-formaldehído, polisulfuro, poliactal o combinaciones de los mismos.

5 Los dispersantes copoliméricos adecuados son copolímero de ácido acrílico/acrilonitrilo, copolímero de acetato de vinilo/éster acrílico, copolímero de ácido acrílico/éster acrílico, copolímero de estireno/ácido acrílico, copolímero de estireno/ácido metacrílico, copolímero de estireno/ácido metacrílico/éster acrílico, copolímero de estireno/ $\alpha$ -metilestireno/ácido acrílico, copolímero de estireno/ $\alpha$ -metilestireno/éster acrílico, copolímero de estireno/ácido maleico, copolímero de estireno/anhídrido maleico, copolímero de vinilnaftaleno/ácido acrílico,  
10 copolímero de vinilnaftaleno/ácido maleico, copolímero de vinilacetato/etileno, copolímero de vinilacetato/ácido graso/etileno, copolímero de vinilacetato/éster maleico, copolímero de vinilacetato/ácido crotónico, copolímero de vinilacetato/ácido acrílico.

Los productos químicos adecuados de dispersantes copoliméricos también incluyen:

15

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

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

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

30 Un dispersante polimérico o una mezcla de dos o más dispersantes poliméricos puede estar presente para mejorar la estabilidad de la dispersión adicionalmente. Algunas veces los tensioactivos pueden usarse también como dispersantes de pigmentos, por lo tanto también es posible una combinación de un dispersante polimérico con un tensioactivo.

35 El dispersante polimérico puede ser no iónico, aniónico o catiónico por naturaleza; también pueden usarse las sales de los dispersantes iónicos

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

40 El dispersante polimérico tiene preferiblemente un valor de peso molecular medio PM entre 500 y 30000, más preferiblemente entre 1500 y 10000.

45 El dispersante polimérico tiene preferiblemente un valor de peso molecular medio PM menor de 100000, más preferiblemente menor de 50000 y lo más preferiblemente menor de 30000.

El dispersante polimérico tiene preferiblemente una dispersabilidad polimérica DP menor de 2, más preferiblemente menor de 1,75 y lo más preferiblemente menor de 1,5.

50 Los ejemplos disponibles en el mercado de dispersantes poliméricos son los siguientes:

- Dispersantes DISPERBYK™ disponibles en BYK CHEMIE GMBH;
- Dispersantes SOLSPERSE™ disponibles en NOVEON;
- Dispersantes TEGO™ DISPERS™ de DEGUSSA;
- 55 • Dispersantes EDAPLAN™ de MÜNZING CHEMIE;
- Dispersantes ETHACRYL™ de LYONDELL;
- Dispersantes GANEX™ de ISP;
- Dispersantes DISPEX™ y EFKA™ de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC;
- Dispersantes DISPONER™ de DEUCHEM; y
- 60 • Dispersantes JONCRYL™ de JOHNSON POLYMER.

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

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

Los dispersantes particularmente preferidos para dispersiones pigmentadas basadas en aceite son Solsperse™ 11000, 11200, 13940, 16000, 17000 y 19000 de NOVEON.

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

#### Sinergistas de dispersión

- 10 Los sinergistas de dispersión consisten normalmente en una parte aniónica y una parte catiónica. La parte aniónica del sinergista de dispersión muestra una cierta similitud molecular con el pigmento de color y la parte catiónica del sinergista de dispersión consiste en uno o más protones y/o cationes para compensar la carga de la parte aniónica del sinergista de dispersión.

- 15 El sinergista se añade preferiblemente en una cantidad menor que el dispersante o dispersantes poliméricos. La proporción de dispersante polimérico/sinergista de dispersión depende del pigmento y debe determinarse experimentalmente. Típicamente, la proporción % en peso de dispersante polimérico/% en peso de sinergista de dispersión se selecciona entre 2:1 a 100:1, preferiblemente entre 2:1 y 20:1.

- 20 Los sinergistas de dispersión adecuados que están disponibles en el mercado incluyen Solsperse™ 5000 y Solsperse™ 22000 de NOVEON.

- 25 Los pigmentos particularmente preferidos para la tinta magenta usada son un pigmento de dicetopirrolo-pirrol o un pigmento de quinacridona. Los sinergistas de dispersión adecuados incluyen aquellos descritos en los documentos EP 1790698 A (AGFA GRAPHICS) y EP 1790695 A (AGFA GRAPHICS).

- 30 En la dispersión del Pigment Blue C.I. 15:3, se prefiere el uso de un sinergista de dispersión de Cu-ftalocianina, por ejemplo, Solsperse™ de NOVEON. Los sinergistas de dispersión adecuados para tintas de inyección amarillas incluyen aquellos descritos en el documento EP 1790697 A (AGFA GRAPHICS).

#### Medios de dispersión

- 35 En una realización el medio de dispersión consiste en disolvente o disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, glicoles y poliglicoles y derivados de los mismos, lactonas, disolventes que contienen N tales como amidas. Preferiblemente, se usan mezclas de uno o más de estos disolventes.

- 40 Ejemplos de alcoholes adecuados incluyen alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol *n*-propílico, alcohol isopropílico, alcohol *n*-butílico, alcohol heptílico, alcohol octílico, alcohol ciclohexílico, alcohol bencílico, alcohol feniletílico, alcohol fenilpropílico, alcohol furfúrico, alcohol de anís y fluoroalcoholes.

- 45 Ejemplos de cetonas adecuadas incluyen acetona, metil etil cetona, metil *n*-propil cetona, metil isopropil cetona, metil *n*-butil cetona, metil isobutil cetona, metil *n*-amil cetona, metil isoamil cetona, dietil cetona, etil *n*-propil cetona, etil isopropil cetona, etil *n*-butil cetona, etil isobutil cetona, di-*n*-propil cetona, diisobutil cetona, ciclohexanona, metilciclohexanona e isoforona, 2,4-pentanodiona y hexafluoroacetona.

- 50 Ejemplos de ésteres adecuados incluyen acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de *n*-propilo, acetato de isopropilo, acetato de *n*-butilo, acetato de isobutilo, acetato de hexilo, acetato de octilo, acetato de bencilo, acetato de fenoxietilo, acetato de etilfenilo, lactato de metilo, lactato de etilo, lactato de propilo, lactato de butilo; propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de bencilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, acetato de amilo, benzoato de etilo, benzoato de butilo, laurato de butilo, miristato de isopropilo, palmirato de isopropilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, malonato de dietilo, malonato de dipropilo, succinato de dietilo, succinato de dibutilo, glutarato de dietilo, adipato de dietilo, adipato de dibutilo y sebacato de dietilo.

- 55 Ejemplos de éteres adecuados incluyen butil fenil éter, bencil etil éter, hexil éter, dietil éter, dipropil éter, tetrahidrofurano y dioxano.

Ejemplos de glicoles adecuados y poliglicoles incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y tripopilenglicol.

- 60 Ejemplos de derivados de glicol y poliglicol adecuados incluyen éteres, tales como aquilenglicol mono alquil éteres, aquilenglicol dialquil éteres, polialquilenglicol monoalquil éteres, polialquilenglicol dialquil éteres y ésteres de los glicol éteres anteriores tales como ésteres de acetato y propionato, en caso de dialquil éteres sólo una función éter (dando como resultado éter/éster mezclados) o ambas funciones éter pueden esterizarse (dando como resultado dialquil éster).

- 65 Ejemplos de alquilenglicol mono alquil éteres adecuados incluyen etilenglicol mono metil éter, etilenglicol monoetil

éter, etilenglicol mono propil éter, etilenglicol mono butil éter, etilenglicol mono hexil éter, etilen glicol mono 2-etil-hexil éter, etilenglicol mono fenil éter, propilenglicol mono metil éter, propilenglicol mono etil éter, propilenglicol mono-*n*-propil éter, propilenglicol mono-*n*-butil éter, propilenglicol mono-iso-butil éter, propilenglicol mono-*t*-butil éter y propilenglicol mono fenil éter.

5 Ejemplos de alquilenglicol dialquil éteres adecuados incluyen etilenglicol dimetil éter, etilenglicol dietil éter, etilenglicol metil etil éter, etilenglicol dibutil éter, propilenglicol dimetil éter, propilenglicol dietil éter y propilenglicol dibutil éter.

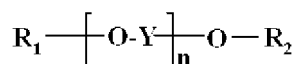
10 Ejemplos de polialquilenglicol mono alquil éteres adecuados incluyen dietilenglicol monometil éter, dietilenglicol monoetil éter, dietilenglicol mono-*n*-propil éter, dietilenglicol mono-*n*-butil éter, dietilenglicol mono-hexil éter, trietilenglicol mono metil éter, trietilen mono etil éter, trietilenglicol mono butil éter, dipropilen mono metil éter, dipropilenglicol mono etil éter, dipropilenglicol *n*-propil éter, dipropilenglicol mono-*n*-butil éter, dipropilen mono-*t*-butil éter, tripropilenglicol mono metil éter, tripropilenglicol mono etil éter, tripropilenglicol mono-*n*-propil éter y tripropilenglicol mono *n*-butil éter.

15 Ejemplos de polialquilenglicol dialquil éteres adecuados incluyen dietilenglicol dimetil éter, trietilenglicol dimetil éter, tetraetilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dietil éter, trietilenglicol dietil éter, tetraetilenglicol dietil éter, dietilenglicol metil etil éter, trietilenglicol metil etil éter, tetraetilenglicol metil etil éter, dietilenglicol di-*n*-propil éter, dietilenglicol di-isopropil éter, dipropilenglicol dimetil éter, dipropilenglicol dietil éter, dipropilen di-*n*-propil éter, dipropilen di-*t*-butil éter, tripropilenglicol dimetil éter y tripropilenglicol dietil éter.

20 Ejemplos de ésteres de glicol adecuados incluyen acetato de etilenglicol monometil éter, acetato de etilenglicol monoetil éter, acetato de etilenglicol monopropil éter, acetato de etilenglicol monobutil éter, acetato de dietilenglicol monoetil éter, acetato de dietilenglicol monobutil éter, acetato de propilenglicol monometil éter, acetato de propilenglicol monoetil éter, acetato de dipropilenglicol monometil éter y propionato de propilenglicol monometil éter.

25 Los disolventes preferidos para su uso en dispersiones de pigmentos y tintas de inyección son uno o más polialquilenglicol dialquiléteres representados por la fórmula (PAG)

30



Fórmula (PAG)

35 en la que, cada uno de  $R_1$  y  $R_2$  se selecciona independientemente entre un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;

40 Y representa un grupo etileno y/o un grupo propileno; en la que  $n$  es un número entero seleccionado de 4 a 20. Preferiblemente, una mezcla de dos o más polialquilenglicol dialquiléteres representados por la fórmula (PAG).

Los grupos alquilo  $R_1$  y  $R_2$  de los polialquilenglicol dialquiléteres de acuerdo con la Fórmula (PAG) representan preferiblemente metilo y/o etilo. Más preferiblemente, los grupos alquilo  $R_1$  y  $R_2$  son grupos metilo.

45 En una realización preferida los polialquilenglicol dialquiléteres de acuerdo con la Fórmula (PAG) son polietilenglicol dialquiléteres.

En otra realización preferida, una mezcla de 2, 3, 4 o más polialquilenglicol dialquiléteres, más preferiblemente polietilenglicol dialquiléteres, están presentes en la dispersión de pigmentos o la tinta de inyección.

50 Las mezclas adecuadas de polialquilenglicol dialquiléteres para las dispersiones de pigmentos incluyen mezclas de polietilenglicol dimetil éteres que tienen un peso molecular de al menos 200, tales como Polyglycol DME 200™, Polyglycol DME 250™ y Polyglycol DME 500™ de CLARIANT. Los polialquilenglicol dialquiléteres usados en tintas de inyección no acuosas tienen preferiblemente un peso molecular medio entre 200 y 800, y más preferiblemente no están presentes polialquilenglicol dialquiléteres con un peso molecular de más de 800. La mezcla de polialquilenglicol dialquiléteres es preferiblemente una mezcla líquida homogénea a temperatura ambiente.

55 Los disolventes de glicol éter disponibles en el mercado adecuados incluyen disolventes Cellosolve™ y disolventes Carbitol™ de UNION CARBIDE, disolventes Ektasolve™ de EASTMAN, disolventes Dowanol™ de DOW, disolventes Oxitoll™, disolventes Dioxitoll™, disolventes Proxitoll™ y disolventes Diproxitol™ de SHELL CHEMICAL y disolventes Arcosolv™ de LYONDELL.

Las lactonas son compuestos que tienen una estructura de anillo formada por enlaces éster y pueden ser de los



tipos  $\gamma$ -lactona (estructura de anillo de 5 miembros),  $\delta$ -lactona (estructura de anillo de 6 miembros) o  $\varepsilon$ -lactona (estructura de anillo de 7 miembros). Los ejemplos adecuados de lactonas incluyen  $\gamma$ -butirolactona,  $\gamma$ -valerolactona,  $\gamma$ -hexalactona,  $\gamma$ -heptalactona,  $\gamma$ -octalactona,  $\gamma$ -nonalactona,  $\gamma$ -decalactona,  $\gamma$ -undecalactona,  $\delta$ -valerolactona,  $\delta$ -hexalactona,  $\delta$ -heptalactona,  $\delta$ -octalactona,  $\delta$ -nonalactona,  $\delta$ -decalactona,  $\delta$ -undecalactona y  $\varepsilon$ -caprolactona.

5 Ejemplos adecuados de disolventes orgánicos que contienen N incluyen 2-pirrolidona, *N*-metilpirrolidona, *N*-etil-2-pirrolidona, *N*-octil-2-pirrolidona, *N*-dodecil-2-pirrolidona, *N,N*-dimetilacetamida, *N,N*-dimetilformamida, acetonitrilo y *N,N*-dimetildodecanamida.

10 En otra realización, el medio de dispersión comprende tipos oleosos de líquidos solos o en combinación con disolvente o disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, glicoles y poliglicoles y derivados de los mismos, lactonas, disolventes que contienen N tales como amidas, éster de ácidos grasos superiores y mezclas de uno o más de los disolventes como se ha descrito anteriormente para los medios de dispersión basados en disolvente.

15 La cantidad de disolvente polar es preferiblemente menor que la cantidad de aceite. El disolvente orgánico tiene preferiblemente un punto de ebullición alto, preferiblemente por encima de 200°C. Los ejemplos de combinaciones adecuadas se describen en el documento GB 2303376 (FUJITSU ISOTEC) especialmente el uso de alcohol oleílico y el documento EP 1157070 A (MARCONI DATA SYSTEMS) para la combinación de aceite y disolvente orgánico volátil.

20 Los aceites adecuados incluyen hidrocarburos saturados e hidrocarburos insaturados, aceites aromáticos, aceites parafínicos, aceites parafínicos extraídos, aceites nafténicos, aceites nafténicos extraídos, aceites ligeros o pesados hidrotatados, aceites vegetales, aceite blancos, aceites de nafta del petróleo, hidrocarburos sustituidos con halógeno, siliconas y derivados y mezclas de los mismos.

Los hidrocarburos pueden seleccionarse entre hidrocarburos alifáticos de cadena lineal o cadena ramificada, hidrocarburos alicíclicos e hidrocarburos aromáticos. Ejemplos de hidrocarburos son hidrocarburos saturados tales como *n*-hexano, isohexano, *n*-nonano, isononano, dodecano e isododecano; hidrocarburos insaturados tales como 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno; hidrocarburos saturados cíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclodecano y decalina; hidrocarburos insaturados cíclicos tales como ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno, 1,3,5,7-ciclooctatetraeno; y ciclododeceno; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, naftaleno, fenantreno, antraceno y derivados de los mismos. En la bibliografía la expresión aceite parafínico se usa normalmente. Los aceites parafínicos adecuados pueden ser de tipo parafina normal (octano y alcanos superiores), isoparafinas (isooctano e iso-alcanos superiores) y cicloparafinas (ciclooctanos y cicloalcanos superiores) y mezclas de aceites de parafina. La expresión "parafina líquida" se usa normalmente para referirse a una mezcla que comprende principalmente tres componentes de una parafina normal, una isoparafina y una parafina monocíclica, que se obtiene refinando altamente una fracción de aceite de lubricación volátil a través de un baño de ácido sulfúrico o similares, como se describe en el documento US 6730153 (SAKATA INX). Los hidrocarburos adecuados también se describen como destilados de petróleo desaromatizados.

45 Ejemplos adecuados de hidrocarburos halogenados incluyen dicloruro de metileno, cloroformo, tetraclorometano y metil cloroformo. Otros ejemplos adecuados de hidrocarburos sustituidos con halógeno incluyen perfluoroalcanos, líquidos inertes basados en flúor y yoduros de fluorocarbono.

Ejemplos adecuados de aceites de silicona incluyen dialquil polisiloxano (por ejemplo, hexametil disiloxano, tetrametil disiloxano, octametil trisiloxano, hexametil trisiloxano, heptametil trisiloxano, decametil tetrasiloxano, trifluoropropil heptametil trisiloxano, dietil tetrametil disiloxano), dialquil polisiloxano cíclico (por ejemplo, hexametil ciclotrisiloxano, octametil ciclotetrasiloxano, tetrametil ciclotetrasiloxano, tetra(trifluoropropil)tetrametil ciclotetrasiloxano) y aceite de metilfenil silicona.

55 Aceite blanco es una expresión usada para aceites minerales blancos, que son aceites minerales refinados altamente que consisten en hidrocarburos alifáticos y alicíclicos no polares saturados. Los aceites blancos son hidrófobos, incoloros, insípidos, inodoros, y no cambian de color con el tiempo.

Los aceites vegetales incluyen aceites semi-secos tales como aceite de soja, aceite de algodón, aceite de girasol, aceite de colza, aceite de mostaza, aceite de sésamo y aceite de maíz; aceites sin secar tales como aceite de oliva, aceite de cacahuete y aceite de tsubaki; y aceites secos tales como aceite de linaza y aceite de cártamo, en los que estos aceites vegetales pueden usarse solos o como una mezcla de los mismos.

60 Ejemplos de otros aceites adecuados incluyen aceites de petróleo, aceites sin secar y aceites semi-secos.

Los aceites adecuados disponibles en el mercado incluyen los tipos de hidrocarburos alifáticos tales como el intervalo Isopar™ (isoparafinas) y el intervalo Varsol/Naphtha de EXXON CHEMICAL, el intervalo Soltrol™ y los hidrocarburos de CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL y el intervalo ShellSol™ de SHELL CHEMICALS.

Las parafinas normales disponibles en el mercado adecuadas incluyen el intervalo Norpar™ de EXXON MOBIL CHEMICAL.

5 Los hidrocarburos nafténicos disponibles en el mercado adecuados incluyen el intervalo Nappar™ de EXXON MOBIL CHEMICAL.

Los destilados de petróleo desaromatizados disponibles en el mercado adecuados incluyen los tipos Exxsol™ de EXXON MOBIL CHEMICAL.

10 Los hidrocarburos fluoro-sustituídos disponibles en el mercado adecuados incluyen fluorocarbonos de DAIKIN INDUSTRIES LTD, Chemical Division.

15 Los aceites de silicona disponibles en el mercado adecuados incluyen los intervalos de fluidos de silicona de SHIN-ETSU CHEMICAL, Silicone Division.

Los aceites blancos disponibles en el mercado adecuados incluyen aceites blancos Witco™ de CROMPTON CORPORATION.

20 Si la dispersión de pigmentos no acuosa es una dispersión de pigmentos curable, el medio de dispersión comprende uno o más monómeros y/u oligómeros para obtener un medio de dispersión líquido. Algunas veces, puede ser ventajoso añadir una pequeña cantidad de un disolvente orgánico para mejorar la disolución del dispersante. El contenido del disolvente orgánico debería ser menor del 20% en peso en base al peso total de la tinta de inyección. En otros casos, puede ser ventajoso añadir una pequeña cantidad de agua, por ejemplo, para mejorar la propagación de la tinta de inyección sobre una superficie hidrófila, pero preferiblemente la tinta de inyección no contiene agua.

30 Los disolventes orgánicos preferidos incluyen alcoholes, hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, hidrocarburos alifáticos, ácidos grasos superiores, carbitoles, cellosolves, ésteres de ácidos grasos superiores. Los alcoholes adecuados incluyen metanol, etanol, propranol y 1-butanol, 1-pentanol, 2-butanol, *t*-butanol. Los hidrocarburos aromáticos adecuados incluyen tolueno y xileno. Las cetonas adecuadas incluyen metil etil cetona, metil isobutil cetona, 2,4-pentanodiona y hexafluoroacetona. También pueden usarse glicol, glicoléteres, *N*-metilpirrolidona, *N,N*-dimetilacetamida, *N,N*, dimetilformamida.

35 En el caso de una tinta de inyección curable, el medio de dispersión consiste preferiblemente en monómeros y/u oligómeros.

Monómeros y oligómeros

40 Puede usarse cualquier monómero u oligómero como un compuesto curable para la tinta de inyección curable. También puede usarse una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros. Los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros pueden tener diferentes grados de funcionalidad y puede usarse una mezcla que incluye combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y de una funcionalidad superior. La viscosidad de la tinta de inyección puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y los oligómeros.

50 Puede usarse cualquier método de polimerización de radicales convencional, sistema de foto-curado que usa generadores de fotoácido o fotobase, o copolimerización alternante de foto inducción. En general, se prefiere la polimerización de radicales y la polimerización catiónica y también pueden emplearse la copolimerización alternante de foto inducción que no necesita iniciador. Además, también es eficaz un sistema híbrido de combinaciones de estos sistemas.

55 La polimerización catiónica es superior en eficacia debido a la ausencia de inhibición de la polimerización por oxígeno, sin embargo es caro y lento, especialmente en condiciones de humedad relativa alta. Si se usa la polimerización catiónica, se prefiere usar un compuesto epoxi junto con un compuesto de oxetano para aumentar la velocidad de polimerización. La polimerización de radicales es el proceso de polimerización preferido.

60 Puede usarse cualquier compuesto polimerizable comúnmente conocido 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, etoxi

(met)acrilato de éter vinílico, ácido 2-acrilolioxietilsuccínico, ácido 2-acrilolioxietilftálico, ácido 2-acrilolioxietil-2-hidroxietilftálico, acrilato flexible modificado con lactona y acrilato de *t*-butilciclohexilo, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripopilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de dimetiloltricitodecano, 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 dimetiloltricitodecano alcoxilado y diacrilato de politetrametilenglicol, 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.

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.

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.

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

Otros acrilatos funcionales superiores 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.

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

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.

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.

El compuesto polimerizable catiónicamente de la tinta de inyección puede ser uno o más monómeros, uno o más oligómeros o una combinación de los mismos.

Ejemplos adecuados de compuestos curables catiónicamente pueden encontrarse en *Advances in Polymer Science*, 62, páginas 1 a 47 (1984) por J. V. Crivello.

El compuesto curable catiónico puede contener al menos una olefina, tioéter, acetal, tioxano, tietano, aziridina, *N*-, *O*-, *S*- o *P*-heterociclo, aldehído, lactama o grupo éster cíclico.

Ejemplos de compuestos polimerizables catiónicos incluyen monómeros y/o epóxidos de oligómeros, éteres vinílicos, estirenos, oxetanos, oxazolinas, vinilnaftalenos, compuestos heterocíclicos de *N*-vinilo, compuestos de tetrahidrofurfurilo.

El monómero catiónicamente polimerizable puede ser mono-, di- o multifuncional o una mezcla de los mismos.

Los compuestos curables catiónicos adecuados que tienen al menos un grupo epoxi se indican en el "Handbook of Epoxy Resins" de Lee y Neville, McGraw Hill Book Company, Nueva York (1967) y en "Epoxy Resin Technology" de P. F. Bruins, John Wiley y Sons Nueva York (1968).

Ejemplos de compuestos curables catiónicos que tienen al menos un grupo epoxi incluyen 1,4-butanodiol diglicidil éter, 3-(bis(glicidiloximetil)metoxi)-1,2-propanodiol, óxido de limoneno, 2-bifenil glicidil éter, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexano, epóxidos basados en epíclorhidrina-bisfenol S, estirénicos epoxidizados y más epóxidos basados en epíclorhidrina-bisfenol F y A y novolaks epoxidizados.

Los compuestos epoxi adecuados que comprenden al menos dos grupos epoxi en la molécula son poliepóxido alicíclico, poliglicidil éster de ácido polibásico, poliglicidil éter de poliol, poliglicidil éter de polioxialquilenglicol, poliglicidil éster de poliol aromático, poliglicidil éter de poliol aromático, compuesto de poliepoxi uretano y poliepoxi polibutadieno.

Ejemplos de bisepóxidos cicloalifáticos incluyen copolímeros de epóxidos y componentes hidroxilo tales como glicoles, polioles o éter vinílicos, tales como 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexilcarboxilato; adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo); bisepóxido de limoneno; diglicidil éster de ácido hexahidroftálico.

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, esteatita de 4-(viniloxi)butilo, bis[4-(viniloxi)butil]hexanodil-biscarbamato, bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metil]tereftalato, 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.

Ejemplos adecuados de compuestos de oxetano que tienen al menos un grupo oxetano incluyen 3-etil-3-hidroloximetil-1-oxetano, la mezcla oligomérica 1,4-bis[3-etil-3-oxetanil metoxi]metil]benceno, 3-etil-3-fenoximetil-oxetano, bis ([1-etil(3-oxetanil)]metil) éter, 3-etil-3-(2-etilhexiloxi)metil]oxetano, 3-etil-[(tri-etoxisilil propoxi)metil]oxetano y 3,3-dimetil-2(*p*-metoxi-fenil)-oxetano.

Una clase preferida de monómeros y oligómeros que pueden usarse en las composiciones curables por radiación y catiónicamente son acrilatos de éter vinílico tales como aquellos descritos en el documento US 6310115 (AGFA), incorporado en este documento por referencia. Los compuestos particularmente preferidos son 2-(2-viniloxietoxi)etil (met)acrilato, más preferiblemente el compuesto es acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo.

#### Iniciadores

La tinta de inyección curable también contiene preferiblemente un iniciador. El iniciador típicamente inicia la reacción de polimerización. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero es preferiblemente un foto-iniciador. El foto-iniciador requiere menos energía para activarse que los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para formar el polímero. El foto-iniciador adecuado para su uso en las tintas de inyección curables puede ser un iniciador Norrish de tipo I, un iniciador Norrish de tipo II o un generador de fotoácido.

El iniciador o iniciadores térmicos adecuados para su uso en la tinta de inyección curable incluyen peroxibenzoato de *terc*-amilo, 4,4-azobis(4-ácido cianoaléxico), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), peróxido de benzoilo, 2,2-bis (*terc*-butilperoxi) butano, 1,1-bis(*terc*-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(*terc*-butilperoxi) ciclohexano, 2,5-bis (*terc*-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 2,5-bis(*terc*-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexano, bis(1-(*terc*-butilperoxi)-1-metiletil) benceno, 1,1-bis (*terc*-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidropéroxido de *terc*-butilo, peracetato de *terc*-butilo, peróxido de *terc*-butilo, peroxibenzoato de *terc*-butilo, isopropil carbonato de *terc*-butilperoxi, hidropéroxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dicumilo, peróxido de lauroilo, peróxido de 2,4-pentanodiona, ácido paracético y persulfato potásico.

El foto-iniciador o sistema foto-iniciador absorbe luz y es responsable de la producción de las especies de iniciación, tales como radicales libres y cationes. Los radicales libres y los cationes son especie de alta energía que inducen la polimerización de monómeros, oligómeros y polímeros y con monómeros y oligómeros polifuncionales por lo que también inducen la reticulación.

La irradiación con radiación actínica puede realizarse en dos etapas cambiando la longitud de onda o la intensidad. En dichos casos se prefiere usar dos tipos de foto-iniciador juntos.

También puede usarse una combinación de diferentes tipos de iniciador, por ejemplo, un foto-iniciador y un iniciador térmico.

Un iniciador Norrish de tipo I preferido se selecciona entre el grupo que consisten en benzoinéteres, bencil cetales,  $\alpha,\alpha$ -dialcoxiacetofenonas,  $\alpha$ -hidroxialquilfenonas,  $\alpha$ -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina,

$\alpha$ -halocetonas,  $\alpha$ -halosulfonas y  $\alpha$ -halofenilgloxalatos.

Un iniciador Norrish de tipo II preferido se selecciona entre el grupo que consiste en benzofenonas, tioxantonas, 1,2-dicetonas y antraquinonas. Un co-iniciador preferido se selecciona entre el grupo que consiste en una amina alifática, una amina aromática y un tiol. Las aminas terciarias, los tioles heterocíclicos y el ácido 4-dialquilamino-benzoico se prefieren particularmente como co-iniciador.

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

Los ejemplos específicos de foto-iniciadores pueden incluir, pero sin limitación, los siguientes compuestos o combinaciones de los mismos: benzofenona y benzofenonas sustituidas, 1-hidroxyciclohexil 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-dimetilbenzoi)-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, fluoruro de difenilyodonio y hexafluorofosfato de trifenilsulfonio.

Los foto-iniciadores disponibles en el mercado adecuados incluyen Irgacure™ 184, Irgacure™ 500, Irgacure™ 907, Irgacure™ 369, Irgacure™ 1700, Irgacure™ 651, Irgacure™ 819, Irgacure™ 1000, Irgacure™ 1300, Irgacure™ 1870, Darocur™ 1173, Darocur™ 2959, Darocur™ 4265 y Darocur™ ITX disponibles en CIBA SPECIALTY CHEMICALS, Lucerin TPO disponible en BASF AG, Esacure™ KT046, Esacure™ KIP150, Esacure™ KT37 y Esacure™ EDB disponibles en LAMBERTI, H-Nu™ 470 y H-Nu™ 470X disponibles en SPECTRA GROUP Ltd.

Los foto-iniciadores catiónicos adecuados incluyen compuestos que forman ácidos apróticos o ácidos Bronstead tras la exposición a luz ultravioleta y/o visible suficiente para iniciar la polimerización. El foto-iniciador usado puede ser un único compuesto, una mezcla de dos o más compuestos activos, o una combinación de dos o más compuestos diferentes, es decir, co-iniciadores. Los ejemplos no limitantes de foto-iniciadores catiónicos adecuados son sales de arildiazonio, sales de diarilyodonio, sales de triarilsulfonio, sales de triarilselenonio y similares.

Los fotoiniciadores catiónicos disponibles en el mercado adecuados incluyen R-gen™ 1130, R-gen™ BF-1172, R-gen™ 261, Chivacure™ 1176 y Chivacure™ 1190 de Chitec Technology Co., Ltd.; Irgacure™ 250 de Ciba Specialty Products; UV9387C y UV9380C de GE Silicones; Fotoiniciador Cyracure™ UVI-6976 y UVI-6992 de The Dow Chemical Company; series Omnicat™ de IGM Resins, incluyendo Omnicat 432™ (tipo sulfonio), Omnicat™ 440 (tipo yodonio), Omnicat™ 445 (tipo yodonio), Omnicat™ 550 y Omnicat™ 650 (tipo polimérico); Esacure™ 1064, Esacure™ 1187 y Esacure™ 1188 de Lamberti S.p.A.; series Adeka Optomer™ SP de foto-iniciadores catiónicos de tipo sulfonio aromático de Adeka Corporation, por ejemplo Adeka Optomer™ SP-152; y OMPH076 de ABCR GmbH Co. KG, una mezcla de un sulfonio aromático y tioéter aromático (disponible en B S Specialties BV con el nombre comercial Sarcat K185).

La tinta de inyección curable puede contener un sistema foto-iniciador que contiene uno o más foto-iniciadores y uno o más sensibilizadores que transfieren energía al foto-iniciador o foto-iniciadores. 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. La cantidad del sensibilizador es en general del 0,01 al 15% en peso, preferiblemente del 0,05 al 5% en peso, en cada caso en base al peso total de la tinta de inyección curable.

Para aumentar la fotosensibilidad adicionalmente, la tinta de inyección curable puede contener adicionalmente co-iniciadores. Por ejemplo, se conoce la combinación de titanocenos y triclorometil-s-triazinas, de titanocenos y éteres de cetoxima y de acridinas y triclorometil-s-triazinas. Un aumento adicional en la sensibilidad puede conseguirse añadiendo dibenzalacetona o derivados de aminoácidos. La cantidad de co-iniciador o co-iniciadores es en general del 0,01 al 20% en peso, preferiblemente del 0,05 al 10% en peso, en cada caso en base al peso total de la tinta de inyección curable.

Los ejemplos adecuados de co-iniciadores pueden clasificarse en 4 grupos:

(1) aminas alifáticas terciarias tales como metildietanolamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, trietilamina y *N*-metilmorfolina;

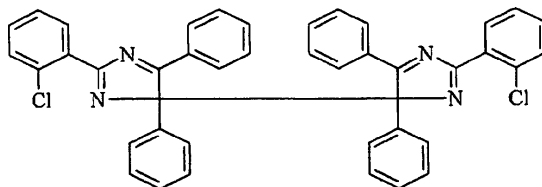
(2) aminas aromáticas tales como amilparadimetilaminobenzoato, 2-*n*-butoxietyl-4-(dimetilamino)benzoato, 2-(dimetilamino)etylbenzoato, etil-4-(dimetilamino)benzoato y 2-ethylhexil-4-(dimetilamino)benzoato;

(3) aminas (met)acriladas tales como dialquilamino alquil(met)acrilatos (por ejemplo, dietilaminoetilacrilato) o *N*-morfolinoalquil-(met)acrilatos (por ejemplo, *N*-morfolinoetil-acrilato); y

(4) amidas o ureas.

Los co-iniciadores preferidos son aminobenzoatos.

- 5 Un sistema iniciador preferido es 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-(7Cl,8Cl)4,4'-Bi-4*H*-imidazol que corresponde con la fórmula química:

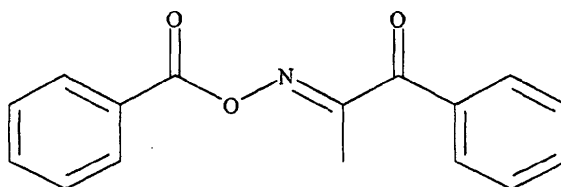


10

en presencia de un co-iniciador tal como 2-mercapto benzoxazol.

Otro tipo preferido de iniciador es un éster de oxima. Un ejemplo adecuado tiene la fórmula química:

15



20

Una cantidad preferida de iniciador es del 0,3-50% en peso del peso total del líquido curable y más preferiblemente del 1-15% en peso del peso total de la tinta de inyección curable.

La irradiación con radiación actínica puede realizarse en dos etapas cambiando la longitud de onda o la intensidad. En tales casos se prefiere usar dos tipos de foto-iniciador juntos.

25

Inhibidores

Los inhibidores de polimerización adecuados incluyen antioxidantes de tipo fenol, estabilizadores de luz de amina con impedimentos estéricos, antioxidantes de tipo fósforo, hidroquinona monometil éter usada normalmente en monómeros de (met)acrilato y también pueden usarse hidroquinona, *t*-butilcatechol y pirogalol.

30

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

35

Sin embargo, lo más preferiblemente, el inhibidor es un inhibidor polimerizable.

40

Ya que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización disminuirá la sensibilidad de la tinta al curado, se prefiere que la cantidad capaz de prevenir la polimerización se determine antes de la mezcla. La cantidad de un inhibidor de polimerización es preferiblemente menor del 2% en peso de la tinta total.

Tensioactivos

45

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

50

Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos fluorados, sales de ácidos grasos, sales de éster de un alcohol superior, sales sulfonato de alquilbenceno, sales de éster de sulfosuccinato y sales de éster de fosfato de un alcohol superior (por ejemplo, dodecilbencenosulfonato 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 en AIR PRODUCTS CHEMICALS INC.).

55

Para tintas de inyección no acuosas se seleccionan los tensioactivos preferidos entre tensioactivos de flúor (tal como hidrocarburos fluorados) y tensioactivos de silicona. Las siliconas son típicamente siloxanos y pueden ser alcoxilados, modificados con poliéter, hidroxí 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.

En las tintas de inyección curables por radiación puede usarse un compuesto fluorado o de silicona como un tensioactivo, sin embargo, se preferiría un tensioactivo reticulable. Por consiguiente, se prefiere usar un monómero copolimerizable que tenga efectos tensioactivos, por ejemplo, copolímeros de poliacrilato, acrilatos modificados con silicona, metacrilatos modificados con silicona, siloxanos acrilados, siloxanos modificados con acrílico modificado con poliéter, acrilatos fluorados y metacrilatos fluorados; estos acrilatos pueden ser (met)acrilatos monofuncionales, di funcionales, tri funcionales o de una funcionalidad superior.

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

Dependiendo de la aplicación, puede usarse un tensioactivo con una tensión superficial dinámica alta, baja o intermedia. Los tensioactivos de silicona se conocen generalmente por tener tensiones superficiales dinámicas mientras que los tensioactivos fluorados se conocen por tener tensiones superficiales dinámicas mayores.

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

Los tensioactivos de silicona se prefieren normalmente en tintas de inyección curables, especialmente los tensioactivos de silicona reactivos, que son capaces de polimerizarse junto con los compuestos polimerizables durante la etapa de curado.

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

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

#### 45 Aglutinantes

Las tintas de inyección del conjunto de tintas de inyección de acuerdo con la presente invención pueden comprender una resina aglutinante. El aglutinante funciona como un agente controlador de la viscosidad y también proporciona fijabilidad respecto a un sustrato, por ejemplo un sustrato de cloruro de polivinilo. Preferiblemente, el aglutinante tiene una buena solubilidad en el disolvente o disolventes.

Las composiciones de tinta de inyección no acuosas comprenden preferiblemente una resina aglutinante. El aglutinante funciona como un agente controlador de la viscosidad y también proporciona fijabilidad respecto al sustrato de resina polimérica, por ejemplo un sustrato de cloruro de polivinilo, también denominado sustrato de vinilo. El aglutinante debe seleccionarse por tener una buena solubilidad en el disolvente o disolventes.

Ejemplos adecuados de resinas aglutinantes incluyen resinas acrílicas, resinas acrílicas modificadas, resinas acrílicas de estireno, copolímeros acrílicos, resinas de acrilato, resinas de aldehído, rosinas, ésteres de rosinas, rosinas modificadas y resinas de rosinas modificadas, polímeros de acetilo, resinas de acetal tales como polivinil butiral, resinas de cetona, resinas fenólicas y resinas fenólicas modificadas, resinas maleicas y resinas maleicas modificadas, resinas de terpeno, resinas de poliéster, resinas de poliamida, resinas de poliuretano, resinas epoxi, resinas de vinilo, resinas de copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, resinas de tipo celulosa tales como nitrocelulosa, acetopropionato de celulosa y acetato butirato de celulosa y resina de copolímero vinil tolueno- $\alpha$ -metilestireno. Estos aglutinante pueden usarse solos o en una mezcla de los mismos. El aglutinante es preferiblemente una resina termoplástica formadora de película.

La cantidad de resina aglutinante en la tinta de inyección está preferiblemente en el intervalo del 0,1 al 30% en peso, más preferiblemente del 1 al 20% en peso, lo más preferiblemente del 2 al 10% en peso en base al peso total de la tinta de inyección.

5 Humectantes

Si las tintas de inyección contienen disolventes orgánicos o agua, preferiblemente está presente al menos un humectante en las tintas para prevenir la obturación de la boquilla, debido a su capacidad para disminuir la velocidad de evaporación de tinta.

10 Los humectantes adecuados incluyen triacetina, *N*-metil-2-pirrolidona, glicerol, urea, tiourea, etilen urea, alquil urea, alquil tiourea, dialquil urea y dialquil tiourea, dioles, que incluyen etanodiol, propanodiol, propanotriol, butanodiol, pentanodiol y hexanodiol; glicoles, que incluyen propilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol, tetraetilenglicol y mezclas y derivados de los mismos. Los humectantes preferidos son mono butiléter de trietilenglicol, glicerol y 1,2-hexanodiol. El humectante se añade preferiblemente a la formulación de tinta de inyección en una cantidad del 0,1 al 40% en peso de la formulación, más preferiblemente del 0,1 al 10% en peso de la formulación y lo más preferiblemente de aproximadamente el 4,0 al 6,0% en peso.

20 Otros aditivos

Las tintas de inyección del conjunto de tintas de inyección de acuerdo con la presente invención pueden incluir otros aditivos, tales como agentes tamponantes, agentes antimoldeo, agentes de ajuste del pH, agentes de ajuste de la conductividad eléctrica, agentes quelantes, agentes anti-corrosión, estabilizadores de luz, dendrímeros, polímeros, agentes reticulantes, electrolitos solubles como ayudantes de la conductividad, agentes secuestrantes y agentes quelantes, compuestos para introducir características de seguridad adicionales y similares. Dichos aditivos pueden incluirse en las tintas de inyección de color del conjunto de tintas de inyección de acuerdo con la presente invención en cualquier cantidad eficaz, según se desee.

30 Los compuestos para introducir características de seguridad adicionales incluyen un compuesto fluorescente, un compuesto fosforescente, un compuesto termocrómico, un compuesto iridiscente y una partícula magnética. Los fluorescentes de UV y compuestos fosforescentes adecuados incluyen pigmentos luminiscentes LUMILUX™ de HONEYWELL, UVITEX™ OB de CIBAGEIGY, tintes KEYFLUOR™ y pigmentos de KEYSTONE y tintes fluorescentes de SYNTHGEN.

35 Las tintas de inyección de color del conjunto de tintas de inyección de acuerdo con la presente invención pueden comprender adicionalmente polímeros conductores o semiconductores, tales como polianilinas, polipirroles, politiofenos tales como poli(etilendioxitiofeno) (PEDOT), poli(fenilenvinilenos) sustituidos o sin sustituir (PPV) tales como PPV y MEH-PPV, polifluorenos tales como PF6, etc.

40 Preparación de tintas de inyección pigmentadas

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

45 Los aparatos de mezcla pueden incluir una amasadora a presión, una amasadora abierta, un mezclador planetario, un recipiente de disolución y un Mezclador Universal Dalton. Los aparatos de mezcla y dispersión adecuados son un molino de bolas, molino de perlas, molino coloidal, dispersor de alta velocidad, rodillos dobles, un molino de vidrio, un acondicionador de pintura y rodillos triples. Las dispersiones pueden prepararse también usando energía ultrasónica.

50 Pueden usarse muchos tipos diferentes de materiales como medios de molienda, tales como vidrios, cerámicas, metales y plásticos. En una realización preferida, los medios de molienda pueden comprender partículas, preferiblemente esféricas en forma de forma sustancial, por ejemplo, perlas que consisten básicamente en una resina polimérica o perlas de óxido de circonio estabilizadas con itrio.

55 En el proceso de mezcla, molienda y dispersión, cada proceso se realiza con refrigeración para prevenir la acumulación de calor y para las tintas de inyección curables por radiación tanto como sea posible con condiciones de luz en las que la radiación actínica se ha excluido sustancialmente.

60 La tinta de inyección puede contener más de un pigmento, la tinta de inyección puede prepararse usando dispersiones separadas para cada pigmento, o alternativamente pueden mezclarse diversos pigmentos y co-molerse en la preparación de la dispersión.

65 El proceso de dispersión puede realizarse en un modo continuo, discontinuo o semi-discontinuo.



Las cantidades y proporciones preferidas de los ingredientes de la molienda con molino variarán ampliamente dependiendo de los materiales específicos y de las aplicaciones pretendidas. Los contenidos de la mezcla de molienda comprenden la molienda con molino y los medios de molienda. La molienda con molino comprende pigmento, dispersante polimérico y un excipiente líquido. Para tintas de inyección, el pigmento está presente normalmente en la molienda con molino del 1 al 50% en peso, excluyendo los medios de molienda. La proporción en peso de pigmento respecto al dispersante polimérico es de 20:1 a 1:2.

El tiempo de molienda puede variar ampliamente y depende del pigmento, el medio mecánico seleccionado y las condiciones de permanencia, el tamaño de partícula inicial y final deseado, etc. En la presente invención, pueden prepararse dispersiones de pigmentos con un tamaño de partícula medio de menos de 100 nm.

Después de completarse la molienda, los medios de molienda se separan del producto particulado molido (ya sea en forma de dispersión seca o líquida) usando técnicas de separación convencionales, tales como filtración, tamizado a través de una pantalla de malla y similares. Algunas veces el tamiz se incorpora en el molino, por ejemplo, para un molino de perlas. El concentrado de pigmento molido se separa preferiblemente del medio de molienda por filtración.

En general, se desea preparar las tintas de inyección en forma de una molienda de molino concentrada, que se diluye posteriormente para dar la concentración apropiada para su uso en el sistema de impresión por inyección de tinta. Esta técnica permite la preparación de una mayor cantidad de tinta pigmentada a partir del equipo. Mediante la dilución, la tinta de inyección se ajusta a la viscosidad, tensión superficial, color, tono, densidad de saturación y cobertura de área impresa deseadas para la aplicación particular.

#### EJEMPLOS

##### Materiales

Todos los materiales usados en los siguientes ejemplos estuvieron fácilmente disponibles a partir de fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica) a no ser que se especifique otra cosa.

PV19 es una abreviatura usada para Hostaperm™ Red E5B 02, un Pigmento violeta C.I. 19 de CLARIANT.

PB15:3 (A) es una abreviatura usada para Hostaperm™ Blue B4G, un Pigment Blue C.I. 15:3 de CLARIANT.

PB15:3 (B) es una abreviatura usada para Sunfast™ Blue 249-1284, un Pigment Blue C.I. 15:3 de SUN CHEMICAL.

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

PBlack7 es Special Black™ 550, un negro de humo disponible en DEGUSSA TR52 es TIOXIDE TR 52™, un dióxido de titanio modificado superficialmente de HUNTSMAN CHEMICAL GROUP.

SOLSPERSE™ 35000, un hiperdispersante de polietilenoimina-poliéster de NOVEON.

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

S5000 es una abreviatura para Solsperse™ 5000, un sinergista de dispersión de ftalocianina de cobre sulfonada de NOVEON.

SOLSPERSE™ 36000 es un dispersante polimérico para TiO<sub>2</sub> de NOVEON.

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

DPGDA es dipropilenglicoldiacrilato de SARTOMER.

SR9003 es una abreviatura para Sartomer™ SR9003, un monómero de diacrilato de neopentilglicol propoxilado disponible en SARTOMER.

VEEA es acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo de NIPPON SHOKUBAI.

IBOA es acrilato de isobornilo disponible como Sartomer 506D en SARTOMER.

TMPTA es triacrilato de trimetilolpropano disponible como SR351 en SARTOMER.

Esacure™ KT046 es una mezcla de óxido de trimetilbenzoidifenilfosfina, alfa-hidroxacetona y derivados de benzofenona disponibles en FRATELLI LAMBERTI SPA.

Darocur™ TPO es 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfinóxido de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

Genocure™ EPD es 4-dimetilaminobenzoato de etilo de RAHN AG.

Genocure™ TPO es 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfinóxido de RAHN AG.

Darocur™ ITX es una mezcla isomérica de 2- y 4-isopropiltioxantona de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

Ebecryl™ 350 es un diacrilato de polisiloxano de CYTEC INDUSTRIES BV.

Ebecryl™ 1360 es un hexaacrilato de polisiloxano de CYTEC INDUSTRIES BV.

EBESOL es una solución al 30% de Ebecryl™ 1360 en VEEA.

TEGOGLIDE™ 410 es un copolímero de poliéster de polisiloxano de GOLDSCHMIDT.

TEGOSOL es una solución al 30% de TEGOGLIDE™ 410 en IBOA.

GENVEEA es una solución al 50% de Genorad™ 16 en VEEA.

GENIBOA es una solución al 50% de Genorad™ 16 en IBOA.

Black PET es una película del tipo AGFA Idealine™ Silver Film RPF (Red Phototooling Film) que se expuso y se desarrolló a una densidad máxima de 4,2 a 4,5 según se midió con un MacBeth™ TD908 sin ningún filtro.

Métodos de medición

1. Medición del Índice de Estabilidad Turbiscan™

5 Un frasquito con una muestra de 20 ml de tinta se midió a 20°C usando un sedimentómetro Turbiscan™ LabExpert junto con Turbiscan™ Easysoft (fabricado por FORMULACTION, Francia) que pueden evaluar las propiedades de sedimentación a partir de las distribuciones de intensidad de la luz retrodispersada y la luz transmitida en la dirección en altura de una muestra. La retrodispersión y la transmisión se midieron a 880 nm en los 30 mm de la parte superior del vial durante 13 días. El Índice de Estabilidad Turbiscan™ se calculó, en el que un valor mayor corresponde con una tinta menos estable.

2. Tamaño de Partícula Medio de la dispersión de pigmentos concentrada (Malvern)

15 El tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento en las dispersiones de pigmentos concentradas se determinó mediante espectroscopía de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm con un láser 4mW HeNe sobre una muestra diluida de la tinta de inyección pigmentada. El analizador del tamaño de partícula usado fue un Malvern™ nano-S disponible en Goffin-Meyvis.

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

3. Tamaño de partícula medio de la tinta de inyección (BI90)

25 El tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento en una tinta de inyección no acuosa se determinó con un Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta o dispersión se diluyó con acetato de etilo a una concentración de pigmento del 0,002% en peso. Los ajustes de medida del BI90plus fueron: 5 ensayos a 23°C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

30 Para obtener buenas características de inyección (características de expulsión y calidad de impresión) el tamaño de partícula medio de las partículas dispersadas en una tinta de inyección de color debería ser menor de 200 nm, preferiblemente menor de 150 nm.

35 4. Viscosidad

La viscosidad de las tintas de inyección blancas se midió usando un viscosímetro Brookfield DV-II+ a 40°C a 12 rotaciones por minuto (RPM) usando un eje CPE 40, cuya medida corresponde con una viscosidad medida a 40°C a una velocidad de cizallamiento de 90 s<sup>-1</sup>.

40 5. Energía superficial de los sustratos

La ecuación Owens-Wendt se usó para calcular la energía superficial de un sustrato  $\sigma_s$  en la misma manera como se describe en el documento US 2005190245 (AGFA).

45 6. Tensión superficial de las tintas

La tensión superficial de las tintas de inyección se midió con un tensiómetro KRÜSS K9 a 25°C después de 60 segundos.

50 7. Medición de los parámetros Ciel\*a\*b\*

Las muestras impresas se midieron con un espectrofotómetro (Gretag SPM50) para determinar las coordenadas del sistema de colores L\*a\*b\* del método de indicación de diferencia de color especificado en la CIE (Commission International de l'Eclairage). En este caso, la medida se realizó en condiciones de fuente de luz de D50, sin suministro de filtro de fuente de luz, blanco absoluto como blanco de referencia y un ángulo de visibilidad de 2°.

EJEMPLO 1

60 Este ejemplo ilustra cómo los problemas de sedimentación en la impresión por inyección de tinta pueden reducirse en gran medida usando concentraciones mayores de TiO<sub>2</sub> en una tinta de inyección blanca y ajustando la temperatura de la tinta blanca en función de su demanda para la impresión.

Preparación de dispersión de pigmento blanca

65 Las dispersiones de pigmento blanco concentradas W1 y W2 se prepararon de acuerdo con la Tabla 3.

Tabla 3

% en peso de:	W1	W2
TR52	50,0	50,0
Solsperse™ 36000	10,0	10,0
Genorad™ 16	1,0	1,0
VEEA	39,0	---
IBOA	---	39,0

5 La dispersión de pigmentos concentrada W1 se preparó mezclando 500,0 g del pigmento blanco TR52, 20,0 g de una solución al 50% del inhibidor Genorad™ 16 en VEEA y 333,3 g de una solución al 30% del dispersante polimérico Solsperse™ 36000 en VEEA durante 30 minutos usando un DISPERLUX™ Laboratory Dissolver YELLOW075 de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo. Esta mezcla se molió posteriormente en un molino Eiger Lab Bead (de EIGER TORRANCE Ltd.) usando perlas de óxido de circonio estabilizadas con itrio de 1-1,6 mm de diámetro ("medios de molienda de circonio resistentes al elevado desgaste" de TOSOH Co.). El molino de perlas se  
10 carga al 52% con las perlas de molienda y se enfría con agua durante la molienda a 1500 rpm durante 5 minutos. La dispersión de pigmentos concentrada W1 tuvo un tamaño de partícula medio de 317 nm medido con un analizador del tamaño de partícula Malvern™ nano-S.

15 La dispersión de pigmentos concentrada W2 se preparó mezclando 500,0 g del pigmento blanco TR52, 20,0 g de una solución al 50% del inhibidor Genorad™ 16 en IBOA y 333,3 g de una solución al 30% del dispersante polimérico Solsperse™ 36000 en IBOA durante 30 minutos usando un sistema de dispersión KOTHOFF MS1 de Hans Kothoff, Apparate-und Maschinenbau, Rodenkirchen, Alemania. La dispersión de pigmentos concentrada W2 tuvo un tamaño de partícula medio de 335 nm medido con un analizador del tamaño de partícula Malvern™ nano-S.

#### 20 Preparación de las tintas de inyección blancas

Las tintas de inyección blancas curables INK-1 a INK-6 se prepararon a partir de la dispersión de pigmentos concentrada W1 y W2 añadiendo los componentes restantes con agitación a 20°C para obtener una composición como se muestra en la Tabla 4.

25

Tabla 4

% en peso de	INK-1	INK-2	INK-3	INK-4	INK-5	INK-6
W1	34,0	51,0	68,0	---	---	---
W2	---	---	---	34,0	51,0	68,0
IBOA	---	---	---	53,7	36,7	19,7
VEEA	26,9	13,9	0,8	---	---	---
TMPTA	26,8	22,8	18,9	---	---	---
Esacure™ KTO46	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
EBESOL	1,0	1,0	1,0	---	---	---
TEGOSOL	---	---	---	1,0	1,0	1,0
GENVEEA	1,3	1,3	1,3	---	---	---
GEN I BOA	---	---	---	1,3	1,3	1,3

#### 30 Evaluación

La viscosidad de las tintas de inyección INK-1 a INK-6 se midió a 40°C usando un viscosímetro Brookfield DV-II+ y se indica en la Tabla 5. Puede observarse que la viscosidad aumenta con un aumento en el contenido de TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 5**

Tinta	% en peso de TiO <sub>2</sub>	Viscosidad (mPa.s)
INK-1	17	11
INK-2	26	16
INK-3	34	20
INK-4	17	11
INK-5	26	16
INK-6	34	24

La viscosidad de las tintas INK-2, INK-3, INK-5 y INK-6 puede reducirse aumentando la temperatura de la tinta.

5

**Tabla 6**

Temperatura	Viscosidad (mPa.s)			
	INK-2	INK-3	INK-5	INK-6
40°C	16	20	16	24
50°C	12	---	12	---
55°C	11	15	11	---
60°C	---	11	---	14
65°C	---	---	---	12

El sedimentómetro Turbiscan™ LabExpert se usó para determinar la velocidad de sedimentación. A partir de la Tabla 7, está claro que las tintas más concentradas INK-2, INK-3, INK-5 y INK-6 mostraron un valor menor para el Índice de estabilidad Turbiscan y por tanto fueron mucho más estables.

10

**Tabla 7**

Tinta	Índice de Estabilidad Turbiscan
INK-1	13
INK-2	5
INK-3	6
INK-4	19
INK-5	10
INK-6	10

15

#### Preparación y recubrimiento de mezclas de tinta blanca

Las tintas de inyección INK-2 y INK-3, respectivamente tintas de inyección INK-5 y INK-6, se diluyeron con monómeros, tensioactivos, fotoiniciadores y estabilizadores para obtener la misma composición que la tinta de inyección INK-1, respectivamente tinta de inyección INK-4, permitiendo de este modo una comparación representativa entre las tintas con un contenido igual del 17% en peso de TiO<sub>2</sub> en base al peso total de la tinta.

20

Para simular las condiciones de sedimentación en una impresora, las mezclas de tinta blanca mencionadas anteriormente se prepararon después de 1 hora, 6 horas, 24 horas, 1 semana, 2 semanas y 9 semanas de almacenamiento sin agitación a temperatura ambiente, tomando muestras con una pipeta en la parte superior de los contenedores de las tintas INK-2 y INK-3 y INK-5 y INK-6 y diluyéndolas posteriormente con los otros componentes con agitación de las mismas durante 5 minutos. Las muestras de INK-1 y INK-4 también se tomaron con una pipeta en la parte superior de su contenedor después de 1 hora, 6 horas, 24 horas, 1 semana, 2 semanas y 9 semanas de almacenamiento sin agitación a temperatura ambiente y después se agitaron durante 5 minutos antes del ensayo.

25

30

Las tintas de inyección INK-1, INK-4 y las mezclas de tinta blanca se recubrieron cada una sobre un sustrato de

Black PET usando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. Cada capa recubierta se curó usando un transportador Fusion DRSE-120, equipado con una lámpara Fusion VPS/l600 (bulbo D), que transportó las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min.

- 5 Se determinaron los valores de luminosidad de las capas blancas recubiertas y se indican en la tabla 8.

**Tabla 8**

Después del almacenamiento a 20°C durante:	Valor de luminosidad L para la tinta blanca:					
	INK-1	INK-2 diluida	INK-3 diluida	INK-4	INK-5 diluida	INK-6 diluida
1 hora	67	67	67	63	68	68
6 horas	65	68	69	63	67	66
24 horas	66	68	69	63	66	65
1 semana	45	60	67	57	64	69
2 semanas	12	24	64	47	52	66
9 semanas	10	31	57	13	47	52

- 10 La Tabla 8 ilustra que las mezclas de tinta blanca diluidas después de más de una semana de almacenamiento en una impresora de inyección a partir de las tintas concentradas superiores INK-2 y INK-3, respectivamente INK-5 y INK-6, siguieron mostrando buena calidad de imagen, mientras que las tintas de inyección INK-1 y INK-4 siguieron deteriorándose rápidamente.
- 15 Las tintas de inyección sin diluir INK-2, INK-3, INK-5 y INK-6 se recubrieron y curaron de la misma manera como se ha indicado anteriormente y se compararon con las tintas de inyección INK-1 y INK-4. Los parámetros Ciel\*a\*b\* se determinaron para todas las tintas recubiertas INK-1 a INK-6, así como para el sustrato de Black PET sin recubrir (sin tinta). Otra ventaja que se vuelve evidente a partir de las medidas Cielab de la Tabla 9, es que para alcanzar un cierto nivel de opacidad se requiere menos tinta blanca. Las capas más delgadas son no solo económicamente interesantes, sino que muestran diferentes propiedades físicas, tales como mayor flexibilidad.
- 20

**Tabla 9**

Parámetro Ciel*a*b*	Sin tinta	INK-1	INK-2	INK-3	INK-4	INK-5	INK-6
L*	9	68	75	77	63	72	74
a*	1,7	-3,1	-3,0	-3,0	-3,6	-3,3	-3,1
b*	1,2	-5,4	-5,2	-5,4	-7,4	-6,0	-5,6

25 **EJEMPLO 2**

Este ejemplo muestra un conjunto de tintas de inyección que se ha optimizado para la expulsión con cabezales de impresión Nova 256/80 AAA (disponibles en FUJIFILM DIMATIX) a una temperatura de expulsión de 40°C.

- 30 Los cabezales de impresión en las impresoras de inyección están funcionando todos normalmente a la misma temperatura, que simplifica no solo los requerimientos para un sistema de control de temperatura, sino que también da como resultado una mejor calidad de imagen en la impresión de inyección curable por radiación ya que la velocidad de curado está influenciada por las diferencias en la temperatura de la tinta.
- 35 El conjunto de tintas de inyección multidensidad consiste en una tinta negra neutra (K), una tinta magenta (M) y una tinta magenta clara (LM), una tinta cian (C) y una tinta cian claro (LC) y una tinta amarilla (Y) compuestas como se muestra en la Tabla 10 y la tinta de inyección blanca INK-3 (composición vista en el Ejemplo 1).

**Tabla 10**

% en peso de tinta	K	M	LM	C	LC	Y
DPGDA	60,92	60,80	32,94	23,79	33,36	41,20
SR9003	20,00	20,00	50,00	60,00	50,00	41,40
PBlack7	1,54	---	---	---	---	---
PV19	0,55	3,60	0,51	---	---	---
PB15:3 (A)	0,55	---	---	---	---	---
PB15:3 (B)	---	---	---	1,17	0,17	---
PY150	--	---	---	---	---	1,80
S39000	2,64	1,80	0,25	1,17	0,17	1,80
S 5000	---	---	---	0,06	0,01	---
Darocur™ ITX	5,00	5,00	---	5,00	---	5,00
Darocur™ TPO	---	---	10,00	---	10,00	---
Genocure™ EPD	7,50	7,50	5,00	7,50	5,00	7,50
Ebecryl™ 350	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Genorad™ 16	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Viscosidad a 40°C (mPa.s)	11	12	11	10	10	10
Tensión superficial a 25°C (mN/m)	24,2	24,0	24,0	24,5	24,2	24,1

5 La calidad de dispersión de los pigmentos de color en las tintas de inyección tiende a deteriorarse cuando la tinta se mantiene a temperaturas mayores durante un largo periodo de tiempo. El tamaño de partícula medio de las tintas en el conjunto de tintas de inyección de la Tabla 10 se determinó después de la preparación y de nuevo después de un tratamiento térmico de una semana a 80°C. Los resultados se dan en la Tabla 11.

10

**Tabla 11**

Medida después	Tamaño de partícula medio en nm (BI90)					
	K	M	LM	C	LC	Y
preparación	134	140	134	103	103	202
1 semana a 80°C	230	291	209	112	109	204

15

A partir de la Tabla 11, está claro que, particularmente, la estabilidad de la dispersión de las tintas de inyección negra y magenta de este conjunto de tintas se ve afectada por el almacenamiento prolongado a una temperatura mayor. Por lo tanto, estas tintas de color se usan preferiblemente con cabezales de impresión que funcionan a una temperatura menor, por ejemplo 40°C. Para obtener problemas de sedimentación reducidos con la tinta de inyección blanca, se hace necesario expulsar la tinta de inyección blanca a una temperatura mayor de aproximadamente 60°C (véase la Tabla 6) debido a que la viscosidad juega un importante papel en el rendimiento de expulsión de una tinta de inyección.

20

**REIVINDICACIONES**

1. Conjunto de tintas de inyección de color curables por radiación que comprende una tinta blanca que contiene un pigmento con un índice de refracción superior a 1,60 y al menos una tinta de inyección de color, caracterizado por el hecho de que la viscosidad de la tinta de inyección blanca es al menos 4 mPa.s superior a la viscosidad de la tinta de inyección de color, en el que la viscosidad se mide a 40 °C con un Brookfield DV-II+Pro a 12 rotaciones por minuto, que la tinta de inyección blanca contiene al menos un 26% en peso del pigmento con respecto al peso total de la tinta de inyección blanca, y que la tinta de inyección blanca comprende un iniciador del tipo Norrish I o un iniciador del tipo Norrish II como fotoiniciador.
2. Conjunto de tintas de inyección de color según la reivindicación 1, en el que el pigmento con un índice de refracción superior a 1,60 es dióxido de titanio.
3. Conjunto de tintas de inyección de color según la reivindicación 2, en el que el dióxido de titanio es rutilo.
4. Conjunto de tintas de inyección de color según la reivindicación 2 ó 3, en el que el tamaño de partícula medio de las partículas del dióxido de titanio, medido mediante espectroscopía de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm, se encuentra entre 0,2 y 0,5 µm.
5. Conjunto de tintas de inyección de color según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el iniciador de tipo Norrish I se selecciona de entre el grupo que consiste en benzoinéteres, bencil cetales, α,α-dialcoxiacetofenonas, α-hidroxiálquiflenonas, α-aminoalquiflenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina, α-halocetonas, α-halosulfonas y α-halofenilgloxalatos.
6. Conjunto de tintas de inyección de color según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el iniciador de tipo Norrish II se selecciona de entre el grupo que consiste en benzofenonas, tioxantonas, 1,2-dicetonas y antraquinonas.
7. Conjunto de tintas de inyección de color según la reivindicación 6, en el que la tinta de inyección blanca contiene además un coiniador seleccionado de entre el grupo que consiste en una amina alifática, una amina aromática y un tiol.
8. Conjunto de tintas de inyección de color según la reivindicación 7, en el que el coiniador se selecciona de entre el grupo que consiste en una amina terciaria, un tiol heterocíclico y el ácido 4-dialquilamino-benzoico.
9. Conjunto de tintas de inyección de color según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la tinta de inyección blanca comprende un compuesto polimerizable seleccionado de entre el grupo que consiste en acrilato de isobornilo, acrilato de fenoxietilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo y N-vinilcaprolactama.
10. Conjunto de tintas de inyección de color según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, en el que el dióxido de titanio es un óxido de titanio tratado con alúmina o alúmina-sílice.
11. Conjunto de tintas de inyección de color según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el conjunto de tintas comprende una tinta de inyección cian, una tinta de inyección magenta, una tinta de inyección amarilla y una tinta de inyección negra.
12. Conjunto de tintas de inyección de color según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el conjunto de tintas es un conjunto de tintas de inyección multi-densidad.
13. Conjunto de tintas de inyección de color según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el conjunto de tintas comprende dos, tres, cuatro o más tintas negras de tono diferente, una tinta blanca y uno o más líquidos incoloros.
14. Conjunto de tintas de inyección de color según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la viscosidad de la tinta de inyección blanca es inferior a 15 mPa.s a una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup> y a una temperatura de expulsión de entre 10 y 70 °C.
15. Conjunto de tintas de inyección de color según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la tinta de inyección blanca comprende el pigmento blanco en una proporción de al menos el 30% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección blanca.