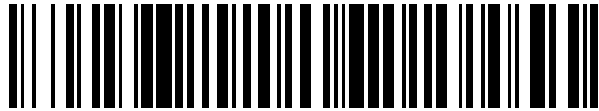


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 599**

51 Int. Cl.:

C09D 11/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2010 E 10167119 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2399966**

54 Título: **Tintas de inyección curables por radiación, flexibles y resistentes al rayado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.10.2013

73 Titular/es:

**AGFA-GEVAERT (100.0%)
IP Department 3622 Septestraat 27
2640 Mortsel, BE**

72 Inventor/es:

HOOGMARTENS, IVAN

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 425 599 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

Tintas de inyección curables por radiación, flexibles y resistentes al rayado.

5 CAMPO DE LA INVENCION

La invención hace referencia a tintas y líquidos de inyección curables por radiación para producir imágenes curadas que presentan una alta flexibilidad y una alta resistencia al rayado.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En la impresión por inyección de tinta, gotas pequeñas 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 cabezal de impresión para eyectar las gotas a modo de imagen sobre un receptor de tinta.

La composición de la tinta de inyección depende del método de impresión por inyección de tinta utilizado y de la naturaleza del receptor de tinta que va a imprimirse. Las tintas curables por UV son más adecuadas para los receptores de tinta no absorbentes que, por ejemplo, las tintas de inyección acuosas o basadas en disolventes. Sin embargo, el comportamiento y la interacción de una tinta de inyección curable por UV sobre receptores de tinta sustancialmente no absorbentes es bastante complicado en comparación con tintas acuosas o tintas basadas en un disolvente sobre receptores de tinta absorbentes. En particular, la combinación de una buena flexibilidad y una buena resistencia al rayado sobre un receptor de tinta no absorbente es problemática. Los cambios realizados en la tinta para mejorar la flexibilidad siempre reducen la resistencia al rayado y viceversa. Asimismo, otros requisitos, como una buena adhesión, una buena velocidad de curado, una difusión controlada de la tinta sobre el receptor de tinta y una baja viscosidad limitan además las opciones de diseño de una tinta de inyección que presente a la vez una buena flexibilidad y una buena resistencia al rayado.

El aumento de la proporción de monómeros polifuncionales con respecto a monómeros monofuncionales en tintas curables por UV da lugar a una velocidad de curado mejorada. La alta resistencia al rayado se obtiene gracias a la estructura tridimensional altamente reticulada. Sin embargo, la imagen producida por una tinta de este tipo presenta una baja flexibilidad y se agrieta fácilmente sobre el soporte registrador o incluso se desprende del mismo.

La disminución de la proporción de monómeros polifuncionales con respecto a monómeros monofuncionales en tintas curables por UV produce un menor número de polímeros reticulados, es decir, aumenta la flexibilidad, pero reduce la velocidad de curado y la resistencia al rayado. La naturaleza química de los monómeros polifuncionales y monofuncionales también afecta a la calidad de adhesión y la viscosidad de la tinta de inyección.

En general, el enfoque adoptado para mejorar la flexibilidad y la resistencia al rayado a la vez es utilizar monómeros específicos y combinaciones de monómeros en la tinta.

Por ejemplo, el documento **US 2007071953** (FUJI) describe una composición de tinta que incluye un iniciador de polimerización y al menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en ácido (met)acrílico y ésteres monofuncionales de ácido (met)acrílico y amidas, cada una de las cuales contiene un grupo carboxi en una molécula. La presencia de un grupo carboxi en el monómero provoca una interacción enlazante de hidrógeno, tal y como se ilustra en el párrafo [0022], que constituye un enlace más débil que el enlace covalente formado por monómeros polifuncionales. El enlace enlazante de hidrógeno puede romperse, dando lugar a una mayor flexibilidad. Sin embargo, el uso de una gran cantidad de monómeros de ácido acrílico de este tipo en la tinta puede corroer los cabezales de impresión por inyección de tinta.

El documento **US 2004024078** (SEIREN) muestra otro ejemplo en el que se describe una tinta curable por UV que incluye un componente colorante, un oligómero reactivo y/o un prepolímero reactivo, un diluyente reactivo y un fotoiniciador, en el que un polímero del oligómero reactivo y/o del prepolímero reactivo y un polímero del diluyente reactivo presentan una temperatura de transición vítrea de entre 0 °C y 70 °C. La película curada de dicha tinta presentó una buena flexibilidad, una buena resistencia al rayado y una buena adhesión. Sin embargo, en el párrafo [0021] se hace constar que las composiciones de tinta presentan una viscosidad bastante elevada de entre 60 y 800 cps a una temperatura de 25 °C, lo que obliga a contar con temperaturas de eyección elevadas de 60 °C o superiores.

El documento **US 2008108747** (FUJI) describe una composición de tinta que incluye un iniciador de polimerización, un (met)acrilato que comprende un enlace doble con un átomo de carbono que tiene un orbital híbrido sp^3 en posición alfa y un colorante. El uso del compuesto polimerizable específico en una composición de tinta permite mejorar la flexibilidad de la imagen tras el curado, manteniendo a la vez una sensibilidad elevada y una adhesión elevada de la imagen al soporte registrador.

El documento **US 2009087576** (FUJI) describe en el párrafo [0085] que, desde el punto de vista de la mejora de la

flexibilidad y la resistencia al rayado de un material curado, la composición de tinta contiene preferiblemente un (met)acrilato cíclico monofuncional, más preferiblemente uno de los compuestos M-1 a M-29 o acrilato de fenoxietilo.

5 En el documento **US 2007211111** (FUJI) se revela una composición de tinta que incluye una N-vinil lactama, un compuesto polimerizable por radicales y un iniciador de polimerización. En esta composición, el contenido de la N-vinil lactama es de al menos 10% en peso con respecto al peso total y la proporción en peso del contenido de la N-vinil lactama al compuesto polimerizable por radicales libres es de 1:8,5 a 1. La tinta permite producir imágenes curadas que presentan una excelente flexibilidad y adhesión a un sustrato.

10 En el documento **US 6310115** (AGFA) se revelan tintas de inyección curables por radiación que contienen monómeros curables por radiación que contienen funciones de éter vinílico y de acrilato. Los acrilatos de éter vinílico permiten lograr una baja viscosidad que es necesaria para la impresión por inyección de tinta, sin utilizar una cantidad sustancial de agua u otro disolvente.

15 A pesar de contar con todas estas composiciones de tinta propuestas, sigue siendo necesario contar con tintas de inyección curables por radiación que presenten una buena flexibilidad y una buena resistencia al rayado, y que a la vez conserven una baja viscosidad para garantizar una buena eyección de la tinta, una velocidad de curado elevada y una buena adhesión a una amplia gama de sustratos.

20 RESUMEN DE LA INVENCION

Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, realizaciones preferidas de la presente invención proporcionan tintas de invención que contienen monómeros monofuncionales y polifuncionales específicos en cantidades específicas.

25 Realizaciones preferidas de la presente invención se han realizado mediante una tinta de inyección curable por radicales libres tal y como se define en la reivindicación 1.

30 Realizaciones preferidas de la presente invención también se han realizado mediante un método de impresión por inyección de tinta tal y como se define a continuación.

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

35 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Definiciones

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

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

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

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

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

60 El término "monómero monofuncional" hace referencia a un monómero que comprende sólo un grupo polimerizable, por ejemplo un grupo acrilato.

El término "monómero polifuncional" hace referencia a un monómero que comprende dos, tres o más grupos polimerizables, por ejemplo dos grupos acrilato y un grupo éter vinílico.

65 El término "poliacrilato" hace referencia a un monómero que comprende dos, tres o más grupos acrilato.

Tintas de inyección

La tinta de inyección curable por radiación de la presente invención contiene un fotoiniciador y compuestos polimerizables que incluyen

- 5 a) no más de 15% en peso de uno o más acrilatos monofuncionales cuyo homopolímero tiene un valor de T_g inferior a 20°C, y
 b) al menos 45% en peso de una mezcla de monómeros que se compone de :
 b1) 10 a 45% en peso de una N-vinil lactama y/o un acrilato de éter vinílico, y
 10 b2) 10 a 45% en peso de un poliacrilato etoxilado y/o propoxilado que tiene un peso molecular de al menos 450, en el que todos los porcentajes en peso están basados en el peso total de la tinta de inyección.

En una realización preferida, la N-vinil lactama y/o el acrilato de éter vinílico se usa(n) en la tinta de inyección en una cantidad de entre el 15% en peso y el 30% en peso.

- 15 En una realización preferida, la N-vinil lactama y/o el acrilato de éter vinílico se usa(n) en la tinta de inyección en una cantidad de entre el 15% en peso y el 30% en peso.

En una realización preferida, el acrilato multifuncional etoxilado y/o propoxilado se usa en la tinta de inyección en una cantidad de entre el 15% en peso y el 30% en peso.

- 20 Preferiblemente, la tinta de inyección incluye al menos un pigmento de color, pero también puede ser un líquido incoloro. Dicha tinta de inyección incolora puede utilizarse, por ejemplo, para mejorar la brillantez de una imagen impresa según el método de impresión por inyección de tinta.

- 25 Preferiblemente, las tintas curables por radiación son tintas no acuosas. El término "no acuoso" hace referencia a un vehículo líquido que no debe contener agua. Sin embargo, algunas veces puede presentarse una pequeña cantidad de agua, generalmente inferior al 5% en peso con respecto al peso total de la composición o tinta. Esta agua no se añade intencionadamente, sino que entra en la formulación a través de otros componentes en forma de contaminación, como por ejemplo disolventes orgánicos polares. Las cantidades de agua superiores al 5% en peso
 30 tienden a hacer que las tintas y líquidos no acuosos sean inestables, por lo que el contenido de agua es preferiblemente inferior al 1% en peso con respecto al peso total de la composición o tinta curable por radiación y, lo más preferiblemente, no hay contenido de agua alguno.

- 35 Las tintas curables por radiación no contienen, preferiblemente, un componente evaporable, tal como un disolvente orgánico, aunque en ocasiones puede resultar ventajoso incorporar una cantidad pequeña de un disolvente orgánico para mejorar la adhesión a la superficie de un sustrato tras el curado por UV. En este caso, la cantidad de disolvente añadida puede encontrarse en cualquier rango que no ocasione problemas de resistencia al disolvente y a compuestos orgánicos volátiles (COV), y es, preferiblemente, de entre el 0,1 y el 10,0% en peso, particularmente preferiblemente de entre el 0,1 y el 5,0% en peso, con respecto al peso total de la tinta curable.

- 40 Lo más preferiblemente, la tinta de inyección no incluye un disolvente orgánico o agua.

Un conjunto de tintas de inyección curables por radiación por radicales libres incluye al menos dos diferentes tintas de inyección de la presente invención, en el que al menos una tinta de inyección contiene uno o más colorantes,
 45 preferiblemente uno o más pigmentos de color.

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

- 55 Preferiblemente, la tinta curable por radiación pigmentada contiene un dispersante, más preferiblemente un dispersante polimérico, para dispersar el pigmento. La tinta curable pigmentada puede contener un sinergista de dispersión para mejorar la calidad y estabilidad de la tinta. Preferiblemente, al menos la tinta magenta contiene un sinergista de dispersión. Puede usarse una mezcla de sinergistas de dispersión para mejorar aún más la estabilidad de la dispersión.

- 60 Preferiblemente, la viscosidad de la tinta de inyección curable por radiación es inferior a 20 mPa.s a una temperatura de 45°C y una velocidad de cizallamiento de 1.000 s⁻¹, más preferiblemente de entre 2 y 15 mPa.s a una temperatura de 45°C y una velocidad de cizallamiento de 1.000 s⁻¹. La viscosidad de una tinta de inyección, medida a una temperatura de 45°C con el "Robotic Viscometer Type VISCOBOT" de CAMBRIDGE APPLIED SYSTEMS,
 65 corresponde a la viscosidad medida a una temperatura de 45°C y una velocidad de cizallamiento de 1.000 s⁻¹.

Preferiblemente, la tensión superficial de la tinta de inyección curable se encuentra en el rango de alrededor de 20 mN/m a alrededor de 70 mN/m a una temperatura de 25°C, más preferiblemente en el rango de alrededor de 22 mN/m a alrededor de 40 mN/m a una temperatura de 25°C.

5 La tinta de inyección curable puede contener además al menos un inhibidor para mejorar la estabilidad térmica de la tinta.

La tinta de inyección curable puede contener además al menos un agente tensioactivo para obtener buenas características de difusión sobre un sustrato.

10

Compuestos polimerizables

Preferiblemente, la tinta de inyección curable por radiación de la presente invención contiene compuestos polimerizables en una cantidad superior a 80% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

15

Los monómeros y oligómeros utilizados en las dispersiones y tintas pigmentadas curables por radiación, especialmente para aplicaciones de envasado de alimentos, son preferiblemente compuestos purificados sin impurezas, o con una cantidad mínima de ellas, y más particularmente sin impurezas tóxicas o carcinogénicas. Las impurezas suelen ser compuestos derivados generados durante la síntesis del compuesto polimerizable. En ocasiones, sin embargo, pueden añadirse deliberadamente determinados compuestos a compuestos polimerizables puros en cantidades inocuas, como por ejemplo inhibidores o estabilizadores de polimerización.

20

Acrilatos monofuncionales

25 Los compuestos polimerizables contienen no más de 15% en peso de uno o más acrilatos monofuncionales cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea T_g inferior a 20°C con respecto al peso total de la tinta de inyección.

30

En una realización preferida, la tinta de inyección no contiene acrilatos monofuncionales cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea T_g inferior a 20°C.

35

La temperatura de transición vítrea (T_g) marca el inicio de la movilidad segmentaria de un polímero. La temperatura bajo la cual los segmentos de polímero no disponen de energía suficiente para desplazarse entre sí es la denominada temperatura de transición vítrea. Por debajo de la temperatura de transición vítrea, los materiales se encuentran en estado vítreo. Por debajo de la T_g , si el material se somete a tensión, la única respuesta reversible que puede producirse es que los ángulos y las distancias de enlace se exponen a presión, puesto que no es posible que existan grandes movimientos de los segmentos. Si la temperatura supera la temperatura de transición vítrea, los segmentos se reorganizan con el fin de liberar la tensión aplicada externamente, lo que produce un flujo de calor.

40

Uno o más acrilatos monofuncionales cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea T_g superior a 20°C pueden estar presentes, incluso en una cantidad superior a 15 % en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección. Preferiblemente, estos acrilatos monofuncionales son acrilatos monofuncionales cíclicos cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea T_g superior a 20°C. Entre los acrilatos monofuncionales cíclicos preferidos se incluyen los de los compuestos M-1 a M-29 descritos en el párrafo [0085] del documento **US 2009087576** (FUJI), que presentan una temperatura de transición vítrea T_g superior a 20 °C. La mayoría de monómeros no se encuadran en un rango de 15 °C a 25 °C, por lo que es posible guiarse por la T_g mencionada en la ficha de datos de seguridad del fabricante del monómero en concreto. Sin embargo, en caso de duda acerca de si la T_g de un monómero en particular es inferior o superior a 20 °C, el método elegido para determinar la T_g debe ser el método DSC descrito en la norma ISO 11357-2:1999.

50

En una realización preferida de la tinta de inyección de la presente invención, dichos uno o más acrilatos monofuncionales cíclicos cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea T_g superior a 20°C se seleccionan de entre el grupo que consta de 4-terc.butilciclohexilacrilato y isobornil acrilato.

55

En una realización preferida de la tinta de inyección de la presente invención, dichos uno o más acrilatos monofuncionales cíclicos incluyen un monómero alicíclico.

60

En una realización preferida de la tinta de inyección de la presente invención, dichos uno o más acrilatos monofuncionales cíclicos incluyen un monómero aromático.

65

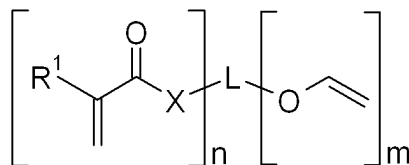
En una realización preferida de la tinta de inyección de la presente invención, dichos uno o más acrilatos monofuncionales cíclicos incluyen un monómero heterocíclico o un monómero heteroaromático. Por monómero heteroaromático se entiende un monómero en el que al menos uno de los átomos de carbono cíclicos conjugados es sustituido por un átomo de azufre, un átomo de oxígeno, un átomo de selenio, un átomo de nitrógeno o un átomo de fósforo.

N-vinil lactamas y acrilatos de éter vinílico

Los compuestos polimerizables incluyen al menos 10 a 30% en peso de una N-vinil lactama y/o un acrilato de éter vinílico con respecto al peso total de la tinta de inyección.

En una realización preferida de la tinta de inyección de la presente invención, la N-vinil lactama es N-vinil caprolactama.

Preferiblemente, el acrilato de éter vinílico se representa por la Fórmula (I) :



Fórmula (I)

en la que :

R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

L representa un grupo de enlace que comprende al menos un átomo de carbono,

X representa O, S o NR² en el que R² tiene el mismo significado que R¹,

cuando X = NR², L y R² pueden formar conjuntamente un sistema de anillo, y

n y m representan independientemente un valor de 1 a 5.

En una realización preferida, R¹ representa un átomo de hidrógeno, X representa O y n representa un valor de 1 en el compuesto según la Fórmula (I). El valor de m es preferiblemente 1, 2 ó 3. Preferiblemente, L comprende 2, 3 ó 4 átomos de carbono.

Entre los acrilatos de éter vinílico preferidos se incluyen los descritos en el documento **US 6310115** (AGFA), incorporado al presente documento como referencia. Otros (met)acrilatos de éter vinílico adecuados son los descritos en las columnas 3 y 4 del documento **US 6767980** (NIPPON SHOKUBAI), incorporado al presente documento como referencia específica.

Puede utilizarse un solo compuesto o una mezcla de acrilatos de éter vinílico.

En una realización preferida de la tinta de inyección de la presente invención, el acrilato de éter vinílico es 2-(viniletoksi)etil acrilato.

Poliacrilatos etoxilados y propoxilados

El poliacrilato etoxilado y/o propoxilado tiene un peso molecular de al menos 450, preferiblemente un peso molecular de al menos 550, más preferiblemente un peso molecular de al menos 650 y lo más preferiblemente un peso molecular de al menos 900.

En una realización preferida de la tinta de inyección de la presente invención, el poliacrilato etoxilado y/o propoxilado incluye de 6 a 20 unidades epoxi y/o unidades propoxi, más preferiblemente de 9 a 15 unidades epoxi y/o unidades propoxi.

El poliacrilato etoxilado y/o propoxilado comprende al menos dos grupos acrilato, preferiblemente al menos tres, cuatro, cinco o seis grupos acrilato.

Un poliacrilato etoxilado y/o propoxilado preferido es un triacrilato de trimetilopropano etoxilado y/o propoxilado. Entre los ejemplos comerciales se incluyen Sartomer™ SR499, Sartomer™ SR502, Sartomer™ SR9035 y Sartomer™ SR415 de SARTOMER.

Un poliacrilato propoxilado adecuado es triacrilato de glicerilo propoxilado. Un ejemplo comercial es Sartomer™ SR9021 de SARTOMER.

Entre los poliacrilatos etoxilados y/o propoxilados que comprenden dos grupos acrilato se incluye diacrilato de polietilenglicol. Entre los ejemplos comerciales se incluyen Sartomer™ SR415 y Sartomer™ SR415 de SARTOMER.

Otros monómeros y oligómeros

Los compuestos polimerizables contienen al menos 45% en peso de una mezcla de los monómeros específicos

mencionados anteriormente, pero pueden contener otros monómeros y oligómeros.

No existen limitaciones reales en cuanto a la naturaleza de estos otros monómeros y oligómeros. Sin embargo, monómeros y oligómeros cuyo peso molecular es demasiado elevado pueden ser inadecuados para preparar tintas de inyección con la baja viscosidad deseada.

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.

Los monómeros y oligómeros particularmente preferidos son los otros monómeros y oligómeros enumerados en los párrafos [0106] a [0114] del documento **EP 1911814 A** (AGFA GRAPHICS), incorporado al presente documento como referencia específica.

Un monómero particularmente preferido es un acrilato de uretano, tal como Genomer™ 1122 de RAHN, y se observó que este monómero es capaz de aumentar la viscosidad de la tinta de inyección sin afectar de manera adversa a la flexibilidad y la adhesión.

Fotoiniciadores y coiniciadores

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

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

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

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

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

Por razones de seguridad, especialmente en aplicaciones de envasado de alimentos, el fotoiniciador es preferiblemente lo que se denomina un fotoiniciador de difusión con impedimento. Un fotoiniciador de difusión con impedimento es un fotoiniciador que presenta una movilidad muy inferior en una capa curada del líquido o de la tinta que un fotoiniciador monofuncional, como por ejemplo benzofenona. Pueden emplearse varios métodos para reducir la movilidad del fotoiniciador. Uno de ellos consiste en aumentar el peso molecular del fotoiniciador con el fin de reducir la velocidad de difusión, es decir, utilizar fotoiniciadores poliméricos. Otro de ellos es aumentar su reactividad con el fin de integrarlo en la red de polimerización, es decir, emplear fotoiniciadores multifuncionales (que comprenden 2, 3 o más grupos fotoiniciadores) y fotoiniciadores polimerizables. El fotoiniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente de entre el grupo que consiste en fotoiniciadores multifuncionales no poliméricos, fotoiniciadores oligoméricos o poliméricos y fotoiniciadores polimerizables. Los fotoiniciadores di- o multifuncionales no poliméricos suelen tener un peso molecular de entre 300 y 900 Dalton. Los fotoiniciadores monofuncionales no polimerizables con un peso molecular en este rango no son fotoiniciadores de difusión con impedimento. Lo más preferiblemente, el fotoiniciador de difusión con impedimento es un fotoiniciador polimerizable.

Un fotoiniciador de difusión con impedimento adecuado puede contener uno o más grupos funcionales fotoiniciadores derivados de un fotoiniciador del tipo Norrish I seleccionado de entre el grupo que consiste en

benzoinéteres, bencil cetales, α -dialcoxiacetofenonas, α -hidroxialquilfenonas, α -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina, α -halocetonas, α -halosulfonas y halofenilgloxalatos.

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

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

Otros fotoiniciadores polimerizables preferidos son los descritos en los documentos **EP 2065362 A** (AGFA) y **EP 2161264 A** (AGFA), incorporados al presente documento como referencia.

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

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

(1) aminas alifáticas terciarias tales como metildietanolamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, trietilamina y N-metilmorfolina,
 (2) aminas aromáticas tales como amilparadimetilaminobenzoato, 2-n-butoxietil-4-(dimetilamino) benzoato, 2-(dimetilamino)etilbenzoato, etil-4-(dimetilamino)benzoato y 2-etilhexil-4-(dimetilamino)benzoato, y
 25 (3) aminas (met)acriladas tales como dialquilamino alquil(met)acrilatos (por ejemplo dietilaminoetilacrilato) o N-morfolinoalquil-(met)acrilatos (por ejemplo N-morfolinoetil-acrilato).
 Se prefieren aminobenzoatos como co-iniciadores.

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

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

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

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

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

Inhibidores de polimerización

55 La tinta de inyección curable por radiación puede contener un inhibidor de polimerización. Los inhibidores de polimerización adecuados incluyen antioxidantes de tipo fenol, fotoestabilizadores de amina con impedimentos estéricos, antioxidantes de tipo fósforo y monometil éter de hidroquinona utilizado comúnmente en monómeros de (met)acrilato. También pueden utilizarse hidroquinona, t-butilcatecol y pirogalol.

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

65 Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización puede reducir la sensibilidad de la tinta al

curado, es preferible que se determine la cantidad capaz de evitar la polimerización antes del mezclado. Preferiblemente, la cantidad de un inhibidor de polimerización es inferior al 2% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

5 Colorantes

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

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

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

20 También pueden utilizarse cristales mixtos. Los cristales mixtos se denominan también soluciones sólidas. Por ejemplo, en ciertas condiciones, diferentes quinacridonas se mezclan entre sí para formar soluciones sólidas, que son bastante distintas tanto de las mezclas físicas de los compuestos como de los propios compuestos. En una solución sólida, las moléculas de los componentes entran normalmente, aunque no siempre, en la misma red cristalina que uno de los componentes. El patrón de difracción por rayos x del sólido cristalino resultante es característico de ese sólido y puede diferenciarse claramente del patrón de una mezcla física de los mismos componentes en la misma proporción. En dichas mezclas físicas, es posible distinguir el patrón de rayos x de cada uno de los componentes, y la desaparición de muchas de sus líneas es uno de los criterios de la formación de soluciones sólidas. Un ejemplo disponible en el mercado es Cinquasia™ Magenta RT-355-D, de Ciba Specialty Chemicals.

30 También es posible utilizar mezclas de pigmentos en las dispersiones de pigmento. En determinadas aplicaciones de tinta de inyección, se prefiere una tinta de inyección negra neutra que puede obtenerse, por ejemplo, mezclando un pigmento negro y un pigmento cian en la tinta. La aplicación de tinta de inyección también puede requerir uno o varios colores suplementarios, por ejemplo para impresión por inyección de tinta de envases o la impresión por inyección de tinta de textiles. Los colores plateados y dorados suelen ser deseables para la impresión por inyección de tinta de cartelería o mostradores de tiendas.

35 Pueden utilizarse pigmentos no orgánicos en las dispersiones de pigmento. Los pigmentos particularmente preferidos son pigmento metal C.I. 1, 2 y 3. Ejemplos ilustrativos de los pigmentos inorgánicos son rojo de óxido de hierro (III), rojo de cadmio, azul ultramar, azul de Prusia, verde de óxido de cromo, verde cobalto, ámbar, negro de titanio y negro de hierro sintético.

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

45 El tamaño medio en número de la partícula de pigmento es preferiblemente de entre 0,050 y 1 µm, más preferiblemente de entre 0,070 y 0,300 µm y particularmente preferiblemente de entre 0,080 y 0,200 µm. Lo más preferiblemente, el tamaño medio en número de la partícula de pigmento es inferior a 0,150 µm. Un tamaño de partícula medio inferior a 0,050 µm es menos deseable a causa de la disminución de la solidez a la luz, aunque lo es también porque las partículas de pigmento de tamaño muy reducido o las moléculas de pigmento individuales de las mismas siguen presentando la posibilidad de extracción en las aplicaciones de envasado de alimentos. El tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento se determina con un Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta se diluye con acetato de etilo a una concentración de pigmento del 0,002% en peso. Los ajustes de medición del BI90plus son : 5 ensayos a 23 °C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

50 Sin embargo, en el caso de dispersiones de pigmento blanco, el diámetro medio en número de partícula del pigmento blanco es preferiblemente de entre 50 y 500 nm, más preferiblemente de entre 150 y 400 nm y lo más preferiblemente de entre 200 y 350 nm. No es posible obtener una potencia de cobertura suficiente cuando el diámetro medio es inferior a 50 nm, y la capacidad de almacenamiento y la idoneidad de eyección de la tinta tienden a degradarse cuando el diámetro medio supera los 500 nm. La determinación del diámetro de partícula medio en número se realiza más adecuadamente mediante espectroscopia de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm utilizando un láser de HeNe de 4 mW en una muestra diluida de la tinta de inyección pigmentada. Se utilizó el analizador de tamaño de partícula adecuado Malvern™ nano-S, disponible a través de Goffin-Meyvis. Para preparar una muestra puede, por ejemplo, añadirse una gota de tinta a una cubeta con un contenido de 1,5 ml de acetato de etilo y mezclar hasta obtener un producto homogéneo. El tamaño de partícula medido es el valor medio

de 3 mediciones consecutivas, consistente en 6 ensayos de 20 segundos.

La Tabla 2 del párrafo [0116] del documento **WO 2008/074548** (AGFA GRAPHICS) describe pigmentos blancos adecuados. El pigmento blanco es preferiblemente un pigmento con un índice de refracción superior a 1,60. Los pigmentos blancos pueden emplearse individualmente o en combinación. Para el pigmento con un índice de refracción superior a 1,60 se emplea preferiblemente dióxido de titanio. Los párrafos [0117] y [0118] del documento **WO 2008/074548** (AGFA GRAPHICS) describen pigmentos de dióxido de titanio adecuados.

Preferiblemente, los pigmentos están presentes en una proporción del 0,01 al 15% en peso, más preferiblemente en una proporción del 0,05 al 10% en peso y lo más preferiblemente en una proporción del 0,1 al 5% en peso con respecto al peso total de la dispersión de pigmento. Para las dispersiones de pigmento blanco, el pigmento blanco está presente, preferiblemente, en una proporción del 3% al 30%, más preferiblemente en una proporción del 5% al 25% en peso con respecto al peso de la dispersión de pigmento. Una proporción inferior al 3% en peso no permite obtener la potencia de cobertura suficiente y normalmente presenta una estabilidad de almacenamiento y una capacidad de eyección muy deficientes.

Dispersantes poliméricos

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

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

En la sección "Dispersantes", más concretamente en los párrafos [0064] a [0070] y [0074] a [0077] del documento **EP 1911814 A** (AGFA GRAPHICS), incorporado al presente documento como referencia específica, se muestra una lista de dispersantes poliméricos adecuados.

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, un peso molecular medio en número Mn de entre 500 y 30.000, más preferiblemente de entre 1.500 y 10.000.

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

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, una dispersidad polimérica DP inferior a 2, más preferiblemente inferior a 1,75 y lo más preferiblemente inferior a 1,5.

Los siguientes son ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos:

- dispersantes DISPERBYK™, disponibles a través de BYK CHEMIE GMBH,
- dispersantes SOLSPERSE™, disponibles a través de NOVEON,
- dispersantes TEGO™ DISPERS™, de EVONIK,
- dispersantes EDAPLAN™, de MÜNZING CHEMIE,
- dispersantes ETHACRYL™, de LYONDELL,
- dispersantes GANEX™ de ISP,
- dispersantes DISPEX™ y EFKA™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC,
- dispersantes DISPONER™, de DEUCHEM, y
- dispersantes JONCRYL™, de JOHNSON POLYMER.

Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos incluyen los dispersantes Solsperse™, de NOVEON, los dispersantes Efsa™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC, y los dispersantes Disperbyk™, de BYK CHEMIE GMBH, Los dispersantes particularmente preferidos son Solsperse™ 32000, 35000 y 39000, de NOVEON.

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

Sinergistas de dispersión

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

10 Es preferible añadir el sinergista en una cantidad inferior a la del/de los dispersante(s) polimérico(s). La proporción de dispersante polimérico/sinergista de dispersión depende del pigmento y debe determinarse experimentalmente. Normalmente, la proporción de porcentaje en peso de dispersante polimérico/porcentaje en peso de sinergista de dispersión se establece entre 2:1 y 100:1, preferiblemente entre 2:1 y 20:1.

15 Algunos sinergistas de dispersión adecuados disponibles en el mercado son Solsperse™ 5000 y Solsperse™ 22000, de NOVEON.

20 Los pigmentos particularmente preferidos para la tinta magenta son un pigmento de dicetopirrolpirrol o un pigmento de quinacridona. Los documentos **EP 1790698 A** (AGFA GRAPHICS), **EP 1790696 A** (AGFA GRAPHICS), **WO 2007/060255** (AGFA GRAPHICS) y **EP 1790695 A** (AGFA GRAPHICS) describen sinergistas de dispersión adecuados.

25 En la dispersión del pigmento Pigment Blue C.I. 15:3, se prefiere la utilización de un sinergista de dispersión de Cufalocianina sulfonada, como por ejemplo Solsperse™ 5000, de NOVEON. El documento **EP 1790697 A** (AGFA GRAPHICS) contiene una lista de sinergistas de dispersión adecuados para tintas de inyección amarillas.

Agentes tensioactivos

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

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

40 Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos fluorados, sales de ácidos grasos, ésteres de sales de un alcohol superior, sales de sulfonato de alquilbenceno, sales de ésteres de sulfosuccinato y sales de ésteres de fosfato de un alcohol superior (por ejemplo, dodecibenceno sulfonato 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, aductos de acetilenglicol y de óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, nonifenil éter de polioxietileno y SURFYNOL™ 104, 104H, 440, 465 y TG disponible a través de AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

45 Los agentes tensioactivos preferidos incluyen los agentes tensioactivos fluorados (tales como hidrocarburos fluorados) y tensioactivos de silicona. Las siliconas son típicamente siloxanos y pueden ser alcoxilados, modificados con poliéter, modificados con poliéster, hidroxifuncionales modificados con poliéter, modificados con amina, modificados con epoxi y otras modificaciones o combinaciones de los mismos. Los siloxanos preferidos son poliméricos, por ejemplo poldimetilsiloxanos.

50 El compuesto fluorado o el compuesto de silicona, usado como tensioactivo, puede ser un tensioactivo reticulable. Los compuestos copolimerizables adecuados que tengan efectos tensioactivos incluyen, 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, difuncionales, trifuncionales o de una funcionalidad aún superior.

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

60 Los tensioactivos de silicona a menudo se prefieren en las tintas de inyección curables, especialmente los

tensioactivos de silicona reactivos, que pueden polimerizarse junto con los compuestos polimerizables durante la etapa de curado.

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

10 Preparación de dispersiones y tintas de pigmento

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

15 Los aparatos de mezcla pueden incluir un amasador de presión, un amasador abierto, una mezcladora planetaria, un *dissoolver* (aparato de dispersión a alta velocidad) y una mezcladora Dalton Universal. Son aparatos de molienda y dispersión adecuados un molino de bolas, un molino de perlas, un molino coloidal, un dispersador de alta velocidad, dobles rodillos, un molino de bolas pequeñas, un acondicionador de pintura y rodillos triples. Las dispersiones también pueden prepararse utilizando energía ultrasónica.

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

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

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

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

Las cantidades y proporciones preferidas de los ingredientes de la molienda del molino variarán en gran medida en función de los materiales específicos y las aplicaciones que pretendan utilizarse. Los contenidos de la mezcla de molienda comprenden la molienda de molino y los medios de molienda. La molienda de molino comprende el pigmento, el dispersante polimérico y un vehículo líquido. Para tintas de inyección, el pigmento suele estar presente en la molienda de molino en una proporción de entre el 1 y el 50% en peso, sin computar los medios de molienda. La proporción en peso de los pigmentos con respecto al dispersante polimérico es de entre 20:1 y 1:2.

45 El tiempo de molienda puede variar en gran medida y depende del pigmento, los medios mecánicos y las condiciones de residencia seleccionadas, el tamaño de partícula inicial y final deseado, etc. En la presente invención, pueden prepararse dispersiones de pigmento con un tamaño de partícula medio inferior a 100 nm.

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

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

60 Métodos de impresión por inyección de tinta

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

- a) proporcionar un receptor de tinta sustancialmente no absorbente,
- b) proporcionar una tinta de inyección curable por radiación por radicales libres, tal y como se define anteriormente, y
- c) imprimir, según la técnica de impresión por inyección de tinta, la tinta de inyección sobre el receptor de tinta sustancialmente no absorbente.

En una realización preferida del método de impresión por inyección de tinta, la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres es una tinta de inyección blanca que contiene, preferiblemente, un pigmento de dióxido de titanio. Las tintas de inyección blancas pueden usarse ventajosamente, por ejemplo, sobre sustratos transparentes para potenciar el contraste y la intensidad de las tintas a color. Las tintas curables blancas se usan entonces para la denominada "impresión superficial" o "impresión de revestimiento" para formar una imagen de reflexión sobre un sustrato transparente. En la impresión superficial, se forma un fondo blanco sobre un sustrato transparente que usa una tinta blanca y, adicionalmente, sobre el mismo, se imprime una imagen a color, donde después se visualiza la imagen final formada desde la cara impresa.

En la denominada impresión de revestimiento, una imagen a color se forma sobre un sustrato transparente usando tintas a color y después se aplica una tinta blanca sobre las tintas a color, y la imagen formada final se observa a través del sustrato transparente. En una realización preferida, una tinta de inyección de color se eyecta sobre una tinta de inyección blanca parcialmente curada. Si la tinta blanca sólo está parcialmente curada, se observa una humectabilidad mejorada de la tinta de color sobre la capa de tinta blanca.

El curado parcial inmoviliza la tinta sobre la superficie del sustrato. Un ensayo rápido para verificar que la tinta de inyección blanca está parcialmente curada puede realizarse frotando con el dedo o con una tela a través de la superficie impresa, con lo que se observa si la tinta se corre o emborriona sobre la superficie.

Aparatos de impresión por inyección de tinta

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

Un cabezal de impresión preferido para el sistema de impresión por inyección de tinta es un cabezal piezoeléctrico. La impresión por inyección de tinta piezoeléctrica se basa en el movimiento de un transductor cerámico piezoeléctrico al aplicarle tensión. Al aplicar tensión, la forma del transductor cerámico piezoeléctrico del cabezal de impresión cambia y forma una cavidad que posteriormente se rellena con tinta. Cuando la tensión vuelve a desconectarse, la cerámica se expande y recupera su forma original eyectando una gota de tinta desde el cabezal de impresión. No obstante, el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención no se limita a la impresión por inyección de tinta piezoeléctrica, sino que pueden emplearse además otros cabezales de impresión por inyección de tinta de otra naturaleza, como los cabezales de tipo continuo y térmico o los cabezales electrostáticos y acústicos de tipo gota a demanda.

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

Aparatos de curado

Las tintas de inyección curables por radiación de la presente invención pueden curarse exponiéndolas a radiación actínica, preferiblemente radiación ultravioleta.

En la impresión por inyección de tinta, el medio de curado puede disponerse junto al cabezal de impresión de la impresora de inyección de tinta de forma que se desplace con él y la composición curable se exponga a la radiación de curado justo después de haber sido eyectada por chorro.

En esta configuración puede resultar complicado disponer una fuente de radiación lo suficientemente pequeña que esté conectada al cabezal de impresión y sea capaz de desplazarse con él. Por tanto, puede utilizarse una fuente de radiación fija, es decir, una fuente de radiación UV de curado conectada a la fuente de radiación a través de un medio conductivo de radiación flexible, como un haz de cable de fibra óptica o un tubo flexible con reflexión interna.

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

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

radiación.

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

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

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

Asimismo, es posible curar la imagen utilizando, consecutivamente o simultáneamente, dos fuentes de luz con longitudes de onda o iluminancias diferentes. Por ejemplo, puede seleccionarse una primera fuente UV rica en UV-C que se encuentre, particularmente, en el rango de 260 nm a 200 nm. La segunda fuente UV puede ser rica en UV-A, como por ejemplo una lámpara dopada con galio o una lámpara distinta cuya luz sea rica en UV-A y UV-B. La utilización de dos fuentes UV puede resultar ventajosa al ofrecer, por ejemplo, una alta velocidad de curado y un alto grado de curado.

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

EJEMPLOS

Materiales

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

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

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

INHIB es una mezcla que forma un inhibidor de polimerización que tiene una composición según la Tabla 1.

Tabla 1

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

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

EPD es etil 4-dimetilaminobenzoato, disponible bajo la marca Genocure™ EPD de RAHN AG.

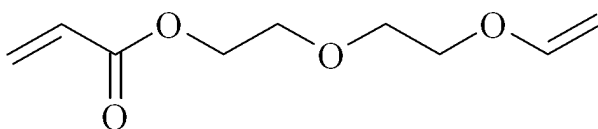
ITX es Darocur™. ITX es una mezcla isomérica de 2- y 4-isopropiltioxantona, disponible a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

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

BYK™ UV 3510 es un agente humectante de polidimetilsiloxano modificado con poliéter de BYK CHEMIE GMBH.

VCL es N-vinil caprolactama, disponible a través de BASF BELGIUM, NV.

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



DPGDA es dipropilenglicoldiacrilato de SARTOMER.

TBCH es 4-terc.butilciclohexil acrilato, disponible bajo la marca comercial Sartomer CD217 a través de SARTOMER.

5 **TBCH** tiene una temperatura de transición vítrea T_g de 47°C.

THFA es tetrahidrofurfuril acrilato, disponible bajo la marca comercial Sartomer SR285 a través de SARTOMER. THFA tiene una temperatura de transición vítrea T_g de -28°C.

PEA es 2-fenoxietil acrilato, disponible bajo la marca comercial Sartomer™ SR339C a través de SARTOMER. PEA tiene una temperatura de transición vítrea T_g de 5°C.

10 **TMPTA** es un triacrilato de trimetilolpropano, disponible bajo la marca comercial Sartomer™ SR351 a través de SARTOMER.

SR454 es un triacrilato de trimetilolpropano etoxilado que contiene tres unidades etoxi que tienen un peso molecular de 428, disponible bajo la marca comercial Sartomer™ SR454 a través de SARTOMER.

15 **SR499** es un triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (6) que contiene seis unidades epoxi que tienen un peso molecular de 560, disponible bajo la marca comercial Sartomer™ SR499 a través de SARTOMER.

SR502 es un triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (9) que contiene nueve unidades epoxi, disponible bajo la marca comercial Sartomer™ SR502 a través de SARTOMER.

CN435 es un triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (15) que contiene quince unidades epoxi que tienen un peso molecular de 956, disponible bajo la marca comercial Sartomer™ SR9035 a través de SARTOMER.

20 **SR415** es un triacrilato de trimetilolpropano etoxilado que contiene veinte unidades etoxi que tienen un peso molecular de 1088, disponible bajo la marca comercial Sartomer™ SR415 a través de SARTOMER.

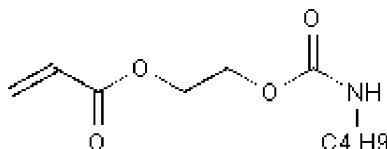
SR344 es un diacrilato de polietilenglicol que contiene nueve unidades epoxi que tienen un peso molecular de 522, disponible bajo la marca comercial Sartomer™ SR344 a través de SARTOMER.

25 **SR610** es un diacrilato de polietilenglicol que contiene catorce unidades epoxi que tienen un peso molecular de 742, disponible bajo la marca comercial Sartomer™ SR610 a través de SARTOMER.

SR9021 es un triacrilato de glicerilo propoxilado que tiene un peso molecular de 573, disponible bajo la marca comercial Sartomer™ SR9021 a través de SARTOMER.

G1122 es un acrilato de uretano monofuncional que tiene una temperatura de transición vítrea T_g de -3°C, que es disponible bajo la marca comercial Genomer™ 1122 a través de RAHN y que corresponde a la Fórmula (II) :

30



Fórmula (II).

IBOA es isobornil acrilato, disponible bajo la marca comercial Sartomer™ SR506D a través de SARTOMER.

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

PP1 es un sustrato de polipropileno para el cual se usó Priplak™ Classic, disponible a través de ANTALIS, Bélgica, y producido por PRIPLAK, Francia.

40 **PP2** es un sustrato de polipropileno para el cual se usó Buplex PP - 3 mm - Corona Treated de Buhrmann / Ubens.

PVC1 es un sustrato de cloruro de polivinilo para el cual se usó Forex™ Classic, disponible a través de ANTALIS, Bélgica, y producido por ALCAN AIREX, Alemania.

PVC2 es un sustrato de cloruro de polivinilo para el cual se usó Penstick™ 5155 WH, disponible a través de ANTALIS, Bélgica, y producido por MOLCO, Bélgica.

45 **PS** es un sustrato de poliestireno para el cual se usó IROSTYRENE™ MAT, disponible a través de ANTALIS, Bélgica, y producido por IROPLASTICS, Austria.

Métodos de medición

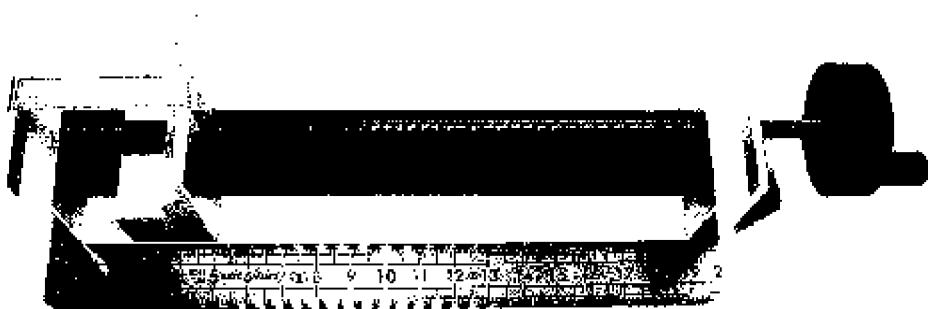
50 1. Flexibilidad

Se aplicó una tinta de inyección curable por radiación sobre un sustrato de tipo Metamark MD5-100 utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 μm . La muestra recubierta se curó completamente utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D) que introdujo las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min.

55

Se determinó la flexibilidad usando un aparato diseñado a medida pensado para alargar una banda con una longitud de 8 cm y una anchura de 1 cm que se extrajo de la muestra recubierta mediante un cortador. La banda se colocó entre una primera pared fija y una segunda pared capaz de ser desplazada horizontalmente haciendo girar una manivela.

5



La banda se alargó desde su longitud inicial L1 de 5 cm hasta una longitud L2, en la cual la banda se rompió. La elongación se calculó como un porcentaje según la Fórmula (III):

10

$$\text{Elongación (\%)} = (L2 - L1 / L1) \times 100 \text{ (Fórmula (III))}$$

La evaluación de la flexibilidad se realizó de acuerdo con la clasificación descrita en la Tabla 2.

15

Tabla 2

Clasificación	Observación
A	Elongación de al menos 35%
B	Elongación de entre 25% y menos de 35%
C	Elongación de entre 20% y menos de 25%
D	Elongación de menos de 20%

2. Velocidad de curado

20

Se aplicó una tinta de inyección curable por radiación sobre un sustrato de tipo PET100 utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. La muestra recubierta se curó utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D) que introdujo las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min. La potencia máxima de la lámpara fue de 1,5 J/cm² y su intensidad máxima fue de 5,6 W/cm². El porcentaje de la potencia máxima de la lámpara se ha tomado como una medida de velocidad de curado. Cuanto menor sea el número, tanto mayor será la velocidad de curado. Una muestra fue considerada como totalmente curada cuando al rascarse con un Q-tip no se causó ningún daño visual.

25

La evaluación se realizó de acuerdo con la clasificación descrita en la Tabla 3.

30

Tabla 3

Clasificación	Porcentaje de la potencia máxima de la lámpara que es necesaria para curar completamente la muestra
A	Menos de 50%
B	De 50% a menos de 75%
C	De 75% a menos de 100%
D	100%, es decir la muestra no es completamente curada

La Tabla 4 muestra la intensidad de pico máxima (MPI) en W/cm² y la dosis en J/cm² de la bombilla D para las diferentes áreas UV, medida mediante un UV Power Puck 8651 de EIT Inc. (USA) a diferentes ajustes de la potencia de la lámpara para una velocidad de cinta de 20 m/min.

35

Tabla 4

Potencia de la lámpara	UVC (250–260 nm)		UVB (280-320 nm)		UVA (320-390 nm)		UVF (395-445 nm)	
	MPI	Dosis	MPI	Dosis	MPI	Dosis	MPI	Dosis
100%	0,06	0,01	0,78	0,14	3,16	0,59	1,63	0,31
80%	0,05	0,01	0,55	0,11	2,12	0,40	1,10	0,20
60%	0,04	0,01	0,42	0,08	1,35	0,26	0,64	0,12
40%	0,03	0,01	0,26	0,05	0,51	0,09	0,24	0,04

3. Adhesión media

5 Se aplicó una tinta de inyección curable por radiación sobre un sustrato de tipo PET100 utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. La muestra recubierta se curó completamente utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/l600 (bombilla D) que introdujo las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min.

10 La adhesión se evalúa por una prueba de corte cruzado de acuerdo con la norma ISO2409: 1992 (E) Paints. *International standard*. 1992-08-15, usando un Braive No. 1536 Cross Cut Tester de BRAIVE INSTRUMENTS con una separación de 1 mm entre los cortes y con un peso de 600 g, en combinación con una cinta de tipo Tesatape™ 4104 PVC.

15 La evaluación se realizó de acuerdo con la clasificación descrita en la Tabla 5.

Tabla 5

Valor de evaluación	Observación
0	Los bordes de los cortes son completamente lisos; ninguno de los cuadrados del enrejado formado por los cortes se ha desconchado (= adhesión perfecta).
1	Pequeñas escamas de recubrimiento se han desconchado en las intersecciones de los cortes; un área de corte cruzado no superior al 5% está afectada.
2	Escamas de recubrimiento se han desconchado del revestimiento a lo largo de los bordes de los cortes y/o en las intersecciones de los cortes. Un área de corte cruzado superior al 5%, pero no significativamente mayor que el 15%, está afectada.
3	Escamas de recubrimiento se han desconchado del revestimiento a lo largo de los bordes de los cortes, en partes o totalmente, en cintas grandes, y/o se ha astillado (escamas), en partes o totalmente, en diferentes partes de los cuadrados. Un área de corte cruzado significativamente mayor que el 15%, pero no significativamente mayor que el 35%, está afectada.
4	Escamas de recubrimiento se han desconchado del revestimiento a lo largo de los bordes de los cortes en cintas grandes, y/o algunos de los cuadrados se han desprendido parcialmente o totalmente. Un área de corte cruzado significativamente mayor que el 35%, pero no significativamente mayor que el 65%, está afectada.
5	Cualquier grado de desconchado que no puede clasificarse según la clasificación 4.

20 La adhesión media se evaluó sobre unos cuantos diferentes sustratos para cada tinta de inyección. La adhesión media es la suma de los valores de evaluación para cada sustrato probado dividida por la cantidad total de sustratos.

25 La evaluación de la adhesión media se realizó de acuerdo con la clasificación descrita en la Tabla 6.

Tabla 6

Clasificación	Adhesión media
A	Menos de 3
B	De 3 a menos de 4
C	De 4 a menos de 5
D	Valor de evaluación de 5 sobre todos los sustratos

4. Resistencia al rayado

5 Se aplicó una tinta de inyección curable por radiación sobre un sustrato de tipo PET100 utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. La muestra recubierta se curó completamente utilizando un transportador Fusión DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/l600 (bombilla D) que introdujo las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min.

10 **Prueba de rayado 1**

15 La resistencia al rayado de la muestra recubierta de una tinta de inyección curable por radiación se determinó usando un Elcometer™ 3092 Sclerometer Hardness Tester equipado con una punta de carburo de tungsteno con un diámetro de 0,75 mm (0,03"). El cuerpo del instrumento contuvo una punta redonda que se comprime con una de las tres muelles que corresponden a las tres escalas impresas : 0-300, 0-1000 y 0-2000 g, y un cursor provisto de un bloqueo mediante tornillo. Haciendo movimientos cortos y rectos mientras se va incrementando gradualmente la carga, el usuario pudo observar la fuerza a la que la punta dejó una marca o destruyó el revestimiento.

20 **Prueba de rayado 2**

25 La resistencia al rayado de la muestra recubierta de una tinta de inyección curable por radiación se determinó según la norma ISO 4586-2:2004 (E) usando un penetrador Rockwell con los siguientes parámetros : Velocidad 30 mm/s, Carga : 10-200 mN, Longitud del área de prueba : 100 mm, y Punta : diamante : r 76 µm, 90°.

30 Esta prueba consistió en mover un cono con una punta de diamante a través de la superficie de la tinta mientras se iba incrementando la presión sobre el cono. La prueba comenzó con una presión de 10 mN, que se aumentó hasta 200 mN. El resultado de la prueba de rayado con el penetrador Rockwell siempre coincidió con el valor de presión que mostró las primeras grietas microscópicas en el rastro de presión del cono. De este modo, la posición en la que el cono comenzó a penetrar en la capa de tinta indicó la fuerza máxima aplicable a la capa sin rayarla.

La evaluación de la resistencia al rayado se realizó de acuerdo con la clasificación descrita en la Tabla 7 usando la Prueba de rayado 1 o la Prueba de rayado 2.

Tabla 7

Clasificación	Observación	
	Prueba de rayado 1	Prueba de rayado 2
A	No rayado a 8 N	No rayado a 100 mN
B	No rayado a 7 N	No rayado de 75 mN a menos de 100 mN
C	No rayado a 5 N	No rayado de 50 mN a menos de 75 mN
D	Rayado a 5N	Rayado a menos de 50 mN

5. Viscosidad

40 La viscosidad de las composiciones se midió a una temperatura de 45°C usando un "Robotic Viscometer Type VISCObot" de CAMBRIDGE APPLIED SYSTEMS.

Para la impresión por inyección de tinta se requiere una viscosidad inferior a 20 mPa.s a una temperatura de 45°C. Preferiblemente, la viscosidad fue inferior a 15 mPa.s.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra cómo tintas de inyección de la presente invención mejoran simultáneamente la flexibilidad y la resistencia al rayado y a la vez conservan una baja viscosidad para garantizar una buena eyección de la tinta, una velocidad de curado elevada y una buena adhesión a una amplia gama de sustratos.

Preparación de tintas de inyección

Todas las tintas de inyección comparativas COMP-1 a COMP-44 y las tintas de inyección de la presente invención INV-1 a INV-35 se preparan de la misma manera.

En primer lugar, se preparó una dispersión concentrada de pigmento cian CPD1. Se disolvieron 500 g del dispersante polimérico DB162 y 33 g del inhibidor de polimerización INHIB en 3.870 g de DPGDA en un recipiente de 6 litros usando un dispersador de tipo DISPERLUX™ (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). Se añadieron 1.000 g del pigmento cian PB15:4 a la solución y se agitaron durante 30 minutos. A continuación, el recipiente se conectó a un molino de tipo Bachofen DYNOMILL ECM Pilot que tenía un volumen interno de 1,5 l relleno en un 42% con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm (“high wear resistant zirconia grinding media”, es decir “medio de molienda de zirconia con alta resistencia a desgaste” de TOSOH Co.). La mezcla se hizo circular sobre el molino durante 2 horas y 18 minutos, a una tasa de flujo de alrededor de 2 l/minuto y a una velocidad de rotación en el molino de alrededor de 13 m/s. Se añadieron 1.667 g de una solución al 30% en peso de DB162 en DPGDA a la dispersión de pigmento y la mezcla se hizo circular sobre el molino durante otros 20 minutos. Durante el procedimiento de molienda completo, el contenido del molino se enfrió a una temperatura de 42°C. Una vez finalizada la molienda, la dispersión de pigmento concentrada CPD1 se descargó en otro recipiente de 6 l. La dispersión de pigmento concentrada resultante CPD1 presentó una composición según la Tabla 8.

Tabla 8

Componente	% en peso
PB15:4	15
DB162	15
INHIB	1
DPGDA	69

A continuación, las tintas de inyección comparativas COMP-1 a COMP-44 y las tintas de inyección de la presente invención INV-1 a INV-35 se prepararon combinando la dispersión de pigmento concentrada CPD1 con los componentes según la Tabla 9. En la Tabla 10 se enumeran los compuestos polimerizables usados en cada tinta de inyección.

Tabla 9

Componente	% en peso de los componentes
PB15:4	3,0
DB162	3,0
EPD	2,5
ITX	2,0
Irgacure™ 907	5,0
Byk™ UV 3510	0,1
INHIB	1,0
Compuestos polimerizables	83,4 (según la Tabla 9)

Tabla 10

Tinta de inyección	% en peso de acrilato monofuncional con Tg < 20°C				% en peso VCL	% en peso VEEA	% en peso de poliacrilato		% en peso de otros monómeros	
									DPGDA	TBCH
COMP-1	THFA	15,0	---	---	---	30,0	SR454	15,0	23,4	---
COMP-2	---	---	---	---	---	---	CN435	15,0	38,4	30,0
COMP-3	---	---	---	---	15,0	---	CN435	15,0	23,4	30,0
COMP-4	G1122	15,0	---	---	15,0	---	---	---	23,4	30,0
COMP-5	---	---	---	---	---	15,0	---	---	38,4	30,0
COMP-6	---	---	---	---	---	15,0	CN435	15,0	23,4	30,0
COMP-7	G1122	15,0	---	---	---	15,0	---	---	23,4	30,0
COMP-8	PEA	30,0	---	---	---	---	CN435	15,0	38,4	---
COMP-9	PEA	30,0	---	---	15,0	---	---	---	38,4	---
COMP-10	PEA	30,0	G1122	15,0	15,0	---	---	---	23,4	---
COMP-11	PEA	30,0	---	---	---	15,0	SR454	15,0	23,4	---
COMP-12	PEA	30,0	G1122	15,0	---	15,0	---	---	23,4	---
COMP-13	THFA	30,0	G1122	15,0	---	---	---	---	38,4	---
COMP-14	THFA	30,0	---	---	15,0	---	---	---	38,4	---
COMP-15	THFA	30,0	---	---	---	15,0	SR454	15,0	23,4	---
COMP-16	THFA	30,0	G1122	15,0	---	15,0	---	---	23,4	---
COMP-17	---	---	---	---	30,0	---	SR454	30,0	23,4	---
COMP-18	G1122	30,0	---	---	30,0	---	---	---	23,4	---
COMP-19	---	---	---	---	---	30,0	SR454	30,0	23,4	---
COMP-20	---	---	---	---	---	---	SR454	15,0	23,4	45,0
COMP-21	---	---	---	---	---	---	SR454	30,0	23,4	30,0
COMP-22	---	---	---	---	---	---	SR454	45,0	23,4	15,0
COMP-23	---	---	---	---	15,0	---	---	---	23,4	45,0
COMP-24	---	---	---	---	---	15,0	---	---	23,4	45,0
COMP-25	---	---	---	---	15,0	---	TMPTA	15,0	23,4	30,0
COMP-26	---	---	---	---	15,0	---	SR454	15,0	38,4	15,0
COMP-27	---	---	---	---	15,0	---	SR454	30,0	23,4	15,0
COMP-28	---	---	---	---	15,0	---	SR454	45,0	23,4	---
COMP-29	---	---	---	---	---	15,0	SR454	45,0	23,4	---
COMP-30	---	---	---	---	30,0	---	---	---	23,4	30,0
COMP-31	---	---	---	---	---	30,0	---	---	23,4	30,0
COMP-32	---	---	---	---	30,0	---	TMPTA	15,0	23,4	15,0
COMP-33	---	---	---	---	---	45,0	SR454	15,0	23,4	
COMP-34	G1122	15,0	---	---	---	---	---	---	23,4	45,0
COMP-35	PEA	15,0	---	---	---	---	SR454	45,0	23,4	---
COMP-36	THFA	15,0	---	---	---	---	SR454	45,0	23,4	---

ES 2 425 599 T3

COMP-37	G1122	15,0	---	---	15,0	---	---	---	23,4	30,0
COMP-38	G1122	15,0	---	---	30,0	---	---	---	23,4	15,0
COMP-39	G1122	30,0	---	---	---	---	---	---	23,4	30,0
COMP-40	PEA	30,0	---	---	---	---	SR454	30,0	23,4	---
COMP-41	THFA	30,0	---	---	---	---	SR454	30,0	23,4	---
COMP-42	G1122	30,0	---	---	15,0	---	---	---	23,4	15,0
COMP-43	PEA	30,0	G1122	30,0	---	---	---	---	23,4	---
COMP-44	PEA	15,0	G1122	45,0	---	---	---	---	23,4	---
INV-1	---	---	---	---	15,0	---	CN435	30,0	38,4	---
INV-2	---	---	---	---	---	15,0	CN435	30,0	38,4	---
INV-3	---	---	---	---	15,0	---	CN435	30,0	23,4	15,0
INV-4	---	---	---	---	---	15,0	CN435	30,0	23,4	15,0
INV-5	---	---	---	---	15,0	---	SR499	30,0	23,4	15,0
INV-6	---	---	---	---	15,0	---	SR502	30,0	23,4	15,0
INV-7	---	---	---	---	15,0	---	CN435	30,0	23,4	15,0
INV-8	---	---	---	---	15,0	---	SR415	30,0	23,4	15,0
INV-9	---	---	---	---	15,0	---	SR344	30,0	23,4	15,0
INV-10	---	---	---	---	15,0	---	SR610	30,0	23,4	15,0
INV-11	---	---	---	---	15,0	---	SR902 1	30,0	23,4	15,0
INV-12	---	---	---	---	15,0	15,0	CN435	15,0	38,4	---
INV-13	---	---	---	---	30,0	---	CN435	15,0	38,4	---
INV-14	---	---	---	---	---	30,0	CN435	15,0	38,4	---
INV-15	---	---	---	---	30,0	---	CN435	15,0	23,4	15,0
INV-16	---	---	---	---	---	30,0	CN435	15,0	23,4	15,0
INV-17	---	---	---	---	30,0	---	SR499	15,0	23,4	15,0
INV-18	---	---	---	---	30,0	---	SR502	15,0	23,4	15,0
INV-19	---	---	---	---	30,0	---	CN435	15,0	23,4	15,0
INV-20	---	---	---	---	30,0	---	SR415	15,0	23,4	15,0
INV-21	---	---	---	---	30,0	---	SR344	15,0	23,4	15,0
INV-22	---	---	---	---	30,0	---	SR610	15,0	23,4	15,0
INV-23	---	---	---	---	30,0	---	SR902 1	15,0	23,4	15,0
INV-24	---	---	---	---	15,0	15,0	CN435	30,0	23,4	---
INV-25	---	---	---	---	30,0	---	CN435	30,0	23,4	---
INV-26	---	---	---	---	---	30,0	CN435	30,0	23,4	---
INV-27	---	---	---	---	45,0	---	CN435	15,0	23,4	---
INV-28	---	---	---	---	---	45,0	CN435	15,0	23,4	---
INV-29	PEA	15,0	---	---	15,0	---	CN435	30,0	23,4	---
INV-30	PEA	15,0	---	---	---	15,0	CN435	30,0	23,4	---
INV-31	THFA	15,0	---	---	15,0	---	CN435	30,0	23,4	---

ES 2 425 599 T3

INV-32	THFA	15,0	---	---	---	15,0	CN435	30,0	23,4	---
INV-33	PEA	15,0	---	---	30,0	---	CN435	15,0	23,4	---
INV-34	PEA	15,0	---	---	---	30,0	CN435	15,0	23,4	---
INV-35	G1122	6,0	---	---	---	21,0	CN435	25,0	16,3	15,0

Evaluación y resultados

5 Todas las tintas de inyección se evaluaron para su flexibilidad, su resistencia al rayado, su velocidad de curado y su viscosidad. La adhesión se analizó sobre los siguientes sustratos : PP1, PP2, PVC1, PVC2 y PS. Los resultados se recogen en la Tabla 11, en la que :

- “ Mono Tg < 20” representa el % en peso total de acrilatos monofuncionales cuyo homopolímero tiene un valor de T_g inferior a 20°C,
- “ VCL & VEEA” representa el % en peso total de una N-vinil lactama y/o un acrilato de éter vinílico, y
- 10 • “ Poliacrílico” representa el % en peso total de poliacrílico etoxilado y/o propoxilado que tiene un peso molecular de al menos 450, pero en algunos casos de las tintas de inyección comparativas de la Tabla 11, también para poliacrílicos no etoxilados y/o no propoxilados (por ejemplo COMP-32) y para poliacrílico etoxilado y/o propoxilado que tiene un peso molecular inferior a 450 (por ejemplo COMP-1).

15

Tabla 11

Tinta de inyección	Mono Tg <20	VCL & VEEA	Poli-acrilato	Flexi-bilidad	Resistencia al rayado	Adhesión media	Velocidad de curado	Visco-sidad (mPa.s)
COMP-1	15,0	30,0	15,0	D	B	A	A	6
COMP-2	0,0	0,0	15,0	B	C	B	A	11
COMP-3	0,0	15,0	15,0	A	C	A	A	11
COMP-4	15,0	15,0	0,0	B	D	A	A	8
COMP-5	0,0	15,0	0,0	B	C	A	A	6
COMP-6	0,0	15,0	15,0	B	C	A	A	9
COMP-7	15,0	15,0	0,0	A	C	A	D	7
COMP-8	30,0	0,0	15,0	A	C	C	A	13
COMP-9	30,0	15,0	0,0	D	B	A	A	8
COMP-10	45,0	15,0	0,0	A	C	A	A	9
COMP-11	30,0	15,0	15,0	D	B	B	A	9
COMP-12	45,0	15,0	0,0	B	C	B	A	8
COMP-13	45,0	0,0	0,0	B	C	A	A	7
COMP-14	30,0	15,0	0,0	A	C	A	A	6
COMP-15	30,0	15,0	15,0	D	B	A	A	6
COMP-16	45,0	15,0	0,0	A	C	A	A	6
COMP-17	0,0	30,0	30,0	D	A	A	A	11
COMP-18	30,0	30,0	0,0	A	C	B	A	10
COMP-19	0,0	30,0	30,0	C	A	A	A	9
COMP-20	0,0	0,0	15,0	B	C	B	B	8
COMP-21	0,0	0,0	30,0	D	B	C	A	12
COMP-22	0,0	0,0	45,0	D	B	C	A	16
COMP-23	0,0	15,0	0,0	A	D	A	B	7

ES 2 425 599 T3

COMP-24	0,0	15,0	0,0	B	D	A	B	6
COMP-25	0,0	15,0	15,0	C	A	A	A	8
COMP-26	0,0	15,0	15,0	D	A	A	A	9
COMP-27	0,0	15,0	30,0	D	A	A	A	11
COMP-28	0,0	15,0	45,0	D	A	B	A	15
COMP-29	0,0	15,0	45,0	D	A	B	A	14
COMP-30	0,0	30,0	0,0	B	C	A	A	7
COMP-31	0,0	30,0	0,0	D	B	A	B	5
COMP-32	0,0	30,0	15,0	C	A	A	A	8
COMP-33	0,0	45,0	15,0	D	B	A	D	6
COMP-34	15,0	0,0	0,0	A	C	B	B	8
COMP-35	15,0	0,0	45,0	D	B	B	A	17
COMP-36	15,0	0,0	45,0	D	A	B	A	14
COMP-37	15,0	15,0	0,0	A	C	A	A	8
COMP-38	15,0	30,0	0,0	A	C	A	A	8
COMP-39	30,0	0,0	0,0	A	C	B	A	10
COMP-40	30,0	0,0	30,0	D	A	C	A	13
COMP-41	30,0	0,0	30,0	D	A	A	A	9
COMP-42	30,0	15,0	0,0	A	C	A	A	10
COMP-43	60,0	0,0	0,0	A	C	C	B	10
COMP-44	60,0	0,0	0,0	A	C	C	A	12
INV-1	0,0	15,0	30,0	A	B	B	A	18
INV-2	0,0	15,0	30,0	B	B	B	A	16
INV-3	0,0	15,0	30,0	A	B	B	A	17
INV-4	0,0	15,0	30,0	A	A	B	A	15
INV-5	0,0	15,0	30,0	B	A	A	A	13
INV-6	0,0	15,0	30,0	A	A	A	A	14
INV-7	0,0	15,0	30,0	A	A	A	A	16
INV-8	0,0	15,0	30,0	A	A	A	A	18
INV-9	0,0	15,0	30,0	A	A	A	A	12
INV-10	0,0	15,0	30,0	A	B	A	A	14
INV-11	0,0	15,0	30,0	A	A	A	A	12
INV-12	0,0	30,0	15,0	B	B	A	B	9
INV-13	0,0	30,0	15,0	B	A	A	A	11
INV-14	0,0	30,0	15,0	B	A	A	A	9
INV-15	0,0	30,0	15,0	A	A	A	A	11
INV-16	0,0	30,0	15,0	B	B	A	A	8
INV-17	0,0	30,0	15,0	B	A	A	A	9
INV-18	0,0	30,0	15,0	A	A	A	A	9
INV-19	0,0	30,0	15,0	A	A	A	A	10

ES 2 425 599 T3

INV-20	0,0	30,0	15,0	A	A	A	A	11
INV-21	0,0	30,0	15,0	A	A	A	A	9
INV-22	0,0	30,0	15,0	A	B	A	A	10
INV-23	0,0	30,0	15,0	B	A	A	A	8
INV-24	0,0	30,0	30,0	A	B	B	B	13
INV-25	0,0	30,0	30,0	B	B	B	A	17
INV-26	0,0	30,0	30,0	B	B	B	A	13
INV-27	0,0	45,0	15,0	A	B	A	A	10
INV-28	0,0	45,0	15,0	B	B	A	A	8
INV-29	15,0	15,0	30,0	A	B	B	A	18
INV-30	15,0	15,0	30,0	A	B	B	A	16
INV-31	15,0	15,0	30,0	A	B	A	A	16
INV-32	15,0	15,0	30,0	A	B	A	A	14
INV-33	15,0	30,0	15,0	B	B	A	A	11
INV-34	15,0	30,0	15,0	B	B	A	A	9
INV-35	6,0	21,0	25,0	A	A	A	A	13

A partir de la Tabla 11, debería ser evidente que sólo las tintas de inyección de la presente invención, usando los monómeros específicos en los rangos específicos de porcentaje de peso, presentan una buena flexibilidad y una buena resistencia al rayado y a la vez conservan una baja viscosidad para garantizar una buena eyección de la tinta, una velocidad de curado elevada y una buena adhesión a una amplia gama de sustratos.

5

REIVINDICACIONES

1. Tinta de inyección curable por radiación por radicales libres que contiene un fotoiniciador y compuestos polimerizables que incluyen
 - a) no más de 15% en peso de uno o más acrilatos monofuncionales cuyo homopolímero tiene un valor de T_g inferior a 20°C, y
 - b) al menos 45% en peso de una mezcla de monómeros que se compone de :
 - b1) 10 a 45% en peso de una N-vinil lactama y/o un acrilato de éter vinílico, y
 - b2) 10 a 45% en peso de un poliacrilato etoxilado y/o propoxilado que tiene un peso molecular de al menos 450,

en la que todos los porcentajes en peso están basados en el peso total de la tinta de inyección, y en la que el valor de T_g se determina según el método DSC tal y como se define en ISO 11357-2:1999.
2. Tinta de inyección según la reivindicación 1, en la que el acrilato de éter vinílico es 2-(viniletoxi)etil acrilato.
3. Tinta de inyección según la reivindicación 1 ó 2, en la que la N-vinil lactama es N-vinil caprolactama.
4. Tinta de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la tinta de inyección no contiene acrilato monofuncional cuyo homopolímero tiene un valor de T_g inferior a 20°C.
5. Tinta de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la tinta de inyección contiene la N-vinil lactama y/o el acrilato de éter vinílico en una cantidad de entre 15% en peso y 30% en peso.
6. Tinta de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la tinta de inyección contiene el acrilato multifuncional etoxilado y/o propoxilado en una cantidad de entre 15% en peso y 30% en peso.
7. Tinta de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la cantidad de todos los compuestos polimerizables es superior al 80% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.
8. Tinta de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la tinta tiene una viscosidad inferior a 20 mPa.s a una temperatura de 45°C y una velocidad de cizallamiento de 1.000 s⁻¹.
9. Tinta de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que incluye uno o más acrilatos monofuncionales seleccionados de entre el grupo que consta de 4-terc.butilciclohexil acrilato y isobornil acrilato.
10. Tinta de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que contiene además un acrilato de uretano.
11. Tinta de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la tinta de inyección no incluye un disolvente orgánico o agua.
12. Tinta de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la tinta de inyección es un líquido incoloro.
13. Conjunto de tintas de inyección curables por radiación por radicales libres que incluye al menos dos diferentes tintas de inyección tal y como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Método de impresión por inyección de tinta que comprende la etapa que consiste en imprimir por inyección de tinta una tinta de inyección curable por radiación por radicales libres tal y como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 sobre un receptor de tinta sustancialmente no absorbente.
15. Uso de una tinta de inyección tal y como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 con el fin de mejorar la flexibilidad y la resistencia al rayado de una imagen curada de la tinta de inyección.