

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 092**

51 Int. Cl.:

**G01D 11/00** (2006.01)

**B41J 2/01** (2006.01)

**C09D 11/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2005 E 05713552 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 1729965**

54 Título: **Tinta inyectable**

30 Prioridad:

**03.03.2004 US 549645 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.12.2013**

73 Titular/es:

**MARKEM-IMAJE CORPORATION (100.0%)  
150 CONGRESS STREET  
KEENE, NH 03431, US**

72 Inventor/es:

**WOUDENBERG, RICHARD C.**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**ES 2 436 092 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 inyectable

**Reivindicación de prioridad**

- 5 Esta solicitud reivindica prioridad bajo 35 USC §119(e) frente a la Solicitud de Patente Estadounidense N°. de serie 60/549.645, presentada el 3 de marzo de 2004

**Antecedentes**

- 10 La invención se refiere a tintas inyectables para la impresión por inyección de tinta.  
 Durante la impresión por inyección de tinta, la tinta es eyectada, generalmente a temperatura elevada, a través de un componente de un cabezal de impresión, por ejemplo, una serie de boquillas, sobre un sustrato. En algunos casos, a la eyección le sigue un paso de curación como medio de control del flujo. Un método de curación consiste en exponer a radiación ultravioleta (UV) una tinta que contiene reagentes reactivos que se polimerizan tras la exposición a la radiación UV. Normalmente, la tinta se reseca ante la radiación UV en milisegundos de impresión sobre el sustrato. La rápida exposición a la radiación UV también se utiliza para controlar la ganancia de puntos y se conoce como fijación.

**Resumen**

- 20 En líneas generales, la invención se refiere a tintas inyectables curables con UV que incluyen un reagente catiónico, por ejemplo, un monómero catiónico. El término "reagente catiónico", tal y como se utiliza en el presente documento, es una sustancia química, que al quedar expuesto a un sistema fotoiniciador catiónico irradiado con UV, se polimeriza.
- 25 En un aspecto, la invención se refiere un método de impresión. El método consiste en imprimir por inyección de tinta una tinta curable con UV que comprende un colorante y un reagente catiónico, sobre un sustrato con lo que se forma una marca y exponer la marca a radiación UV después de al menos dos segundos para curar la tinta impresa. En este sentido, el método proporciona un medio de impresión de tintas inyectables curables con UV que evita la necesidad de utilizar una fijación y también puede utilizarse con una impresión y curación en línea. El término "marca", tal y como se utiliza en el presente documento, es una impresión, imagen o gráfico inducido por una tinta suministrada por una pluralidad de boquillas de inyección de tinta, que se denomina impresión por inyección de tinta. Algunas realizaciones pueden incluir una o más de las siguientes características. El marcado se expone a radiación UV solo después de 5 segundos, por ej., 10 segundos, 20 segundos, 30 segundos, 1 minuto, 5 minutos, 10 minutos, 30 minutos, 60 minutos, 90 minutos, 5 horas, 10 horas, 16 horas o 24 horas. En algunos casos, el marcado se cura como parte de un proceso de curación por lotes que comprende una pluralidad, por ej., 2, 5, 10, 25 o 50 de los sustratos. El sustrato puede ser una placa de circuito impreso (PCB), por ejemplo, una placa de circuito (por ej., de Vermont Circuits, Inc., número de pieza 5454, de Brattleboro, Vermont).
- 40 En otro aspecto, la invención se refiere a una tinta inyectable curable con UV que incluye un colorante y un reagente catiónico en donde la tinta tiene un valor según la prueba de dureza del lápiz ASTM 3363 de 2H por lo menos, por ej., al menos 3H o al menos 4H sobre un sustrato de una placa de circuito impreso.
- 45 En otro aspecto, la invención se refiere a una tinta inyectable curable con UV que incluye un colorante y un reagente catiónico, en donde la tinta tiene una viscosidad de entre 9 centipoises y 15 centipoises a 65 °C y 72 °C (por ej., entre 10 centipoises y 12 centipoises a 68 °C), medido con un viscosímetro de Brookfield. A la temperatura de inyección, la viscosidad óptima de inyección generalmente se basa en el cabezal de impresión que se esté utilizando y normalmente la especifica el fabricante del cabezal de impresión.
- 50 En otro aspecto, la tinta puede tener una viscosidad a una velocidad de cizallamiento de 20 s<sup>-1</sup> y una temperatura de unos 20 °C de entre unos 170 centipoises y menos de unos 500 centipoises. Adicionalmente, la tinta puede tener una viscosidad a una velocidad de cizallamiento de 1000 s<sup>-1</sup> y a una temperatura de 20 °C de entre unos 100 centipoises y 270 centipoises (medida según un análisis realizado con un reómetro AR2000ETC de TA Instruments, que se describe a continuación).
- 55 En otro aspecto, la invención se refiere a una composición de tinta inyectable curable con UV que incluye un colorante, un reagente catiónico y un aditivo modificador de la reología que incluye una fracción hidroxil, por ejemplo, alcohol estearílico; o un diol tal como 1,10-decanodiol (por ej., Speziol C10/2 que puede adquirirse en Cognis Corp. USA, Cincinnati, Ohio), 1,12-estearildiol (Speziol C18/2 que puede adquirirse en Cognis Corp. USA, Cincinnati, Ohio) o un glicérido de sebo (por ej., Tallow Glyceride 060 que puede adquirirse en Koster Keunen, Inc., Watertown, Connecticut).
- 60 Algunas realizaciones específicas de las tintas pueden incluir una o más de las siguientes características. El reagente catiónico puede ser un monómero epoxi tal como bis-(3,4-epoxiciclohexil) adipato (por ej., UVR 6128 de Dow Chemical Co., Midland, Michigan), éter diglicídico de 1,4-butanodiol o éter diglicídico de neopentilglicol. La tinta

puede incluir, por ejemplo, más de un reagente catiónico (por ej., 2, 3 o más). La tinta puede incluir, por ejemplo, un aditivo modificador de la reología. Ejemplos de aditivos modificadores de la reología incluyen aditivos tales como aceite de ricino hidrogenado o cera de abejas. En algunos casos, los aditivos modificadores de la reología pueden incluir fracciones hidroxilo que pueden intervenir en el proceso de polimerización de los reagentes catiónicos (por ej., monómeros epoxi). Algunos ejemplos de hidroxilo que contienen modificadores de la reología incluyen alcoholes tales como alcohol estearílico y behenato de glicerilo además de polioles, por ejemplo, dioles, tales como 1,10-decanodiol, 1,12-estearildiol y Tallow Glyceride 060. La tinta preferentemente incluye un sistema fotoiniciador, por ejemplo, un generador fotoácido que incluye una mezcla de sales de hexafluorofosfato de triarilsulfonio (por ej., Cyracure UVT-6992) como las disponibles en Union Carbide (una filial de The Dow Chemical Company). (Aunque se hace referencia al fotoiniciador UVI 6992, este es químicamente igual que el UVI 6990, que se produce mediante unos procesos ligeramente diferentes y menos costosos económicamente). El sistema de fotoiniciación puede estar formulado con o sin un sensibilizador, por ejemplo, un sensibilizador de UV tal como 9,10-dietoxiantraceno, 2-etil-9,10-dimetoxiantraceno o perileno. La tinta puede incluir aproximadamente entre un 60 % y un 90 % en peso de un reagente catiónico, aproximadamente entre un 3 % y un 7,5 % en peso de un aditivo modificador de la reología (por ej., un modificador de la reología que contiene hidroxilo) y aproximadamente entre un 0,5 % y un 30 % en peso de colorante. En algunos casos, el reagente catiónico se utiliza para dispersar el colorante.

En otro aspecto, la invención incluye un método para la impresión de una de las tintas arriba descritas.

La invención también incluye un sustrato, tal como una PCB, por ejemplo una Placa de Circuito de Vermont, que tiene una marca de una de las tintas arriba descritas.

De la descripción y de las reivindicaciones se desprenderán otras características, objetos y ventajas.

## 25 Descripción detallada

Un ejemplo de una tinta preferente incluye uno o más reagentes catiónicos que contienen epoxi que se polimerizan con la exposición a radiación UV, un aditivo modificador reológico, un colorante y un sistema fotoiniciador.

## 30 Reagentes catiónicos

Un reagente puede incluir un monómero y/o un oligómero o un grupo lateral reactivo sobre una cadena de polímeros (por ej., grupos epoxi laterales). Los monómeros que contienen epoxi son fracciones que incluyen al menos un grupo epóxido. En muchos casos, el monómero que contiene epoxi incluye dos o más grupos epóxidos. Ejemplos de monómeros que contienen epoxi incluyen compuestos epoxi cicloalifáticos tales como bis-(3,4-epoxiciclohexil) adipato, 3,4-epoxiciclohexil-metil-3,4-epoxiciclohexano carboxilato y 7-oxa-biciclo[4.1.0]hept-3-ilmetil éster del ácido 7-oxa-biciclo[4.1.0]heptano-3-carboxílico. Los monómeros que contienen epoxi también incluyen derivados de éter que incluyen derivados de diol tales como éter diglicídico de 1,4-butanodiol y éter diglicídico de neopentil glicol. Otros derivados de éter que contienen epoxi incluyen éteres glicídicos tales como éter glicídico de n-butilo, éter glicídico de butilo destilado, éter glicídico de 2-etilhexilo, éter glicídico C8-C10 alifático, éter glicídico C12-C14 alifático, éter glicídico de O-cresilo, éter glicídico de P-terciario butilfenilo, éter glicídico de nonilfenilo, éter glicídico de fenilo, éter diglicídico de ciclohexanodimetanol, éter diglicídico de polipropilenglicol, éter diglicídico de poliglicol, éter diglicídico de dibromo neopentilglicol, éter triglicídico de trimetilopropano, éter triglicídico de aceite de ricino, éter triglicídico de glicerina propoxilada, éter poliglicídico de sorbitol, éter glicídico de ácido neodecanoico, y aminas glicídicas tales como meta-xilendiamina epoxidada.

El monómero epoxi puede tener un peso molecular de, por ejemplo, 125 unidades de masa atómica (u.m.a.) y 500 u.m.a., y una viscosidad de, por ejemplo, unos 1,1 centipoises y 20.000 centipoises a una temperatura de unos 25 °C. También pueden utilizarse monómeros con un peso molecular mayor, preferentemente si se mezclan con otro monómero con un peso molecular menor, por ejemplo, un monómero que tenga un peso molecular de 10.000 u.m.a. mezclado con un monómero de 125 u.m.a. Todos los pesos moleculares indicados en el presente documento se listan en u.m.a., y todas las viscosidades se miden utilizando un viscosímetro Brookfield DV-II, un husillo SC418, un Brookfield Thermosel para el control de la temperatura, generalmente a una velocidad del husillo de 60, 30 o 12 rpm, dependiendo de la viscosidad de la muestra que se está probando.

En algunas realizaciones, la tinta incluye dos o más monómeros epoxi, cada uno con una viscosidad diferente. Puede utilizarse un monómero de baja viscosidad como diluyente junto con un monómero de una viscosidad mayor para obtener el perfil reológico deseado para la tinta. Cuando se utilizan dos monómeros epoxi, la viscosidad del primer monómero epoxi puede ser, por ejemplo, de 0,1 y 19 centipoises a 25 °C y la viscosidad del segundo monómero epoxi puede ser, por ejemplo, 19 centipoises y 20.000 centipoises a 25 °C. Ejemplos de los monómeros con una viscosidad menor incluyen éter diglicídico de 1,4-butanodiol, éter diglicídico de neopentilglicol y éter glicídico de n-butilo que pueden obtenerse bajo el nombre Erisys GE-5 en CVC Specialty Chemicals.

Las tintas preferentes incluyen al menos un 40 % aproximadamente, más preferiblemente entre un 60 % y un 90 % en peso de los monómeros epoxi. En algunas realizaciones, las tintas incluyen una cantidad mayor que o igual a un

50 %, 60 %, 70 % u 80 % aproximadamente en peso de los monómeros epoxi. En algunas realizaciones, las tintas incluyen una cantidad menor que o igual a un 95 % aproximadamente en peso de los monómeros epoxi.

### **Aditivos modificadores reológicos**

5 Ejemplos de aditivos modificadores reológicos incluyen aditivos que pueden participar durante la polimerización por UV de los reagentes catiónicos (por ej., monómeros). Ejemplos de aditivos modificadores reológicos incluyen aceite de ricino hidrogenado, cera de abejas y otros aditivos que incluyen fracciones que contienen hidroxilo tales como monoalcoholes, dioles y glicerilos. Ejemplos de monoalcoholes incluyen alcohol estearílico (que puede obtenerse en Aldrich Chemical, Milwaukee, Wisconsin) y Unilin 350 (que puede obtenerse en Petrolite of Sugar Land, Texas).  
10 Ejemplos de dioles incluyen 1,12-estearilidiol (que puede obtenerse bajo el nombre Speziol 18/2 en Cognis Corp. USA, Cincinnati, Ohio), 1,10-decanodiol (que puede obtenerse bajo el nombre Speziol 10/2 en Cognis Corp. USA, Cincinnati, Ohio) o di-trimetilolpropano. Ejemplos de glicerilos incluyen glicéridos de sebo. Con la utilización de un modificador reológico hidroxilo funcional puede reducirse la cantidad de material no reactivo en la tinta, mejorando  
15 potencialmente las propiedades finales de la película.

Otros ejemplos de aditivos modificadores reológicos incluyen compuestos tales como erucil estearamida y diestearato de etilenglicol.

20 En general, la tinta puede incluir, por ejemplo, de un 1 % hasta un 30 %, por ejemplo de un 3 % a un 7 % de modificador reológico.

### **Colorantes**

25 El colorante puede ser un pigmento o un tinte. Las tintas preferentes pueden incluir, por ejemplo, entre un 0,5 % y un 30 %, y mejor aún, entre un 3 % y un 20 % en peso del colorante. Dependiendo de las aplicaciones, las tintas pueden contener cantidades mínimas de colorante para proporcionar una densidad óptica.

30 Pueden seleccionarse una amplia variedad de pigmentos orgánicos e inorgánicos, solos o combinados, para su uso en la tinta. Las partículas de pigmento son preferentemente lo suficientemente pequeñas como para permitir el flujo libre de la tinta a través de un dispositivo de impresión por inyección de tinta. Los tamaños de las partículas se seleccionan preferentemente de modo que ofrezcan una buena estabilidad de dispersión.

35 El pigmento puede ser negro, cian, magenta, amarillo, rojo, azul, verde, marrón o una mezcla de los mismos. Ejemplos de pigmentos adecuados incluyen pigmentos negros 7, negro de carbón, grafito; y pigmentos de dióxido de titanio blanco. En la Patente Estadounidense n.º. 5.389.133, por ej., se presentan otros ejemplos. El pigmento también puede tener un grupo modificador en su superficie, tal como una funcionalidad que contenga oxígeno (por ej., un grupo carboxilo o fenol).

40 Las tintas blancas pueden hacerse utilizando una dispersión de titania. La dispersión de titania puede incluir, por ejemplo, una mezcla de partículas de titania que tenga una superficie de unos 8 y 14 metros cuadrados por grano. El tamaño primario de las partículas de titania puede ser de entre 190 y 410 nanómetros aproximadamente. Las partículas de titania se dispersan preferentemente en un concentrado utilizando una combinación de monómero y dispersante como agente de dispersión, que puede resultar, por ejemplo, entre un 60 % y un 70 % aproximadamente  
45 en peso de titania. No obstante, también pueden ser adecuadas otras concentraciones, por ejemplo, una concentración de titania de un 50 % aproximadamente en peso.

50 Alternativamente, o además del pigmento, las tintas pueden contener un tinte. Entre los tintes adecuados cabe incluir, entre otros, Orasol Rosa 5BLG, Negro RLI, Azul 2GLN, Rojo G, Amarillo 2GLN, Azul GN, Azul BLN, Negro CN y Marrón CR (todos ellos pueden obtenerse en Ciba-Geigy, Inc., Mississauga, Ontario); Morfast Azul 100, Rojo 101, Rojo 104, Amarillo 102, Negro 101 y Negro 108 (todos ellos pueden obtenerse en Morton Chemical Company, Ajax, Ontario); y una mezcla de los mismos. Otros ejemplos incluyen aquellos presentados en, por ejemplo, la Patente Estadounidense n.º. 5.389.133.

55 En caso necesario pueden utilizarse mezclas de colorantes, incluidas mezclas de pigmentos, mezclas de tintes y mezclas de uno o más pigmentos con uno o más tintes.

### **Sistemas fotoiniciadores**

60 Un sistema fotoiniciador, por ej., una mezcla capaz de producir cationes, inicia reacciones de polimerización tras recibir una irradiación UV. El sistema fotoiniciador generalmente inicia una reacción catiónica, por ejemplo, la apertura del anillo de una fracción epoxi, para formar una especie catiónica reactiva que ataca y abre otra especie reactiva, por ej., un monómero epoxi.

El sistema fotoiniciador puede incluir un fotoiniciador con o sin un fotosensibilizador. En general, cada componente es totalmente soluble en los monómeros y/o diluyentes anteriormente descritos. El fotoiniciador genera ácidos fuertes tras una exposición UV.

5 Ejemplos de fotoiniciadores incluyen sales de arilsulfonio (por ej., UVI 6992 y UVI 6974) tales como sales mixtas de yodonio y hexafluoroantimonato o hexafluorofosfato de triarilsulfonio (por ej., Deuteron UV 2275 que puede obtenerse en Deuteron GmbH, Achim, Alemania; Rhodorsil 2076 que puede obtenerse en Rhodia, Lyon, Francia; UV9385C que puede obtenerse en General Electric, Waterford, Nueva York; Hexafluorofosfato de bis(t-butilfenil)iodonio) que puede obtenerse en Hampford Research, Inc., Stratford, Connecticut; e Irgacure 250 que puede obtenerse en Ciba Specialty Chemicals Corp., Basilea, Suiza), sales de ferrocenio y sales de diazonio.

La titania rutilo, que se utiliza habitualmente en tintas blancas y revestimientos, se absorbe fuertemente a través de todo el espectro de radiación UV, lo que da como resultado un apantallado contra la radiación UV hasta lo más profundo del revestimiento. Esto deja muy poca energía para la generación de fotoácido. La gama viable de generadores de fotoácido puede extenderse a mayores longitudes de onda utilizando materiales sensibilizadores.

15 Un sensibilizador es una molécula que absorbe energía y después transfiere esa energía al generador fotoácido. El sensibilizador puede ser una sustancia que bien aumenta la velocidad de una reacción de polimerización fotoiniciada o bien desplaza la longitud de onda a la que ocurre la reacción de polimerización. Ejemplos de fotosensibilizadores incluyen, entre otros, el perileno, 2-etil-9,10-dimetoxiantraceno, 9,10-dietoxiantraceno e isopropiltioxantona.

20 A modo de ejemplo, una composición de tinta inyectable puede incluir de un 0,5 a un 3 % en peso del fotoiniciador y de un 0,01 a un 1,0 % en peso aproximadamente del fotosensibilizador, por ejemplo, un 2 % aproximadamente en peso del fotoiniciador y un 0,1 % aproximadamente en peso del fotosensibilizador.

#### 25 **Otros ingredientes**

La tinta inyectable pigmentada también puede incluir un dispersante polimérico. El dispersante polimérico puede ayudar a estabilizar el pigmento de la tinta inyectable. El dispersante puede, por ejemplo, prevenir la aglomeración del pigmento. La tinta puede incluir entre un 1 % y un 10 % en peso aproximadamente de dispersante, por ej., entre un 3 % y un 8 % en peso aproximadamente de dispersante. La cantidad de dispersante requerida se basa generalmente en los gramos por metro cuadrado de pigmento.

Ejemplos de dispersantes incluyen, entre otros, Solsperse 13.650, 13.940, 17.000, 24.000; Byk 108; Tego Dispers 700; UNIQEMA 5543; y EFKA 5244, 5207, 6750; todos ellos disponibles comercialmente en Avecia; Byk Chemie; Tego Chemie; Zephyrn Uniquema; y EFKA Additives, respectivamente.

La selección del dispersante depende de una composición de una tinta que incluye un aglutinante y un pigmento. El dispersante seleccionado puede ser soluble en el aglutinante, puede faltar volatilidad a una temperatura elevada (por ej., 120 °C) y puede tener una buena afinidad al pigmento. El dispersante también puede incluir un sinergista que ayuda a la dispersión.

Además del, o en lugar del, dispersante, puede utilizarse un compuesto tensioactivo. El compuesto tensioactivo puede servir para alterar la tensión superficial de la tinta, y puede ser un compuesto tensioactivo aniónico, catiónico, no iónico o anfotérico, tales como los descritos en la Edición Norteamericana de los Functional Materials (Materiales Funcionales) de McCutcheon, Manufacturing Confectioner Publishing Co., Glen Rock, Nueva Jersey, págs. 110-129 (1990). Ejemplos de tensioactivos incluyen copolímeros tales como copolímeros SILWET® que incluyen Silwet L-7604, y pueden obtenerse en la división de OSi Specialties de Crompton. Los copolímeros generalmente se componen de óxido de etileno, óxido de propileno y/o silicona. Otros ejemplos de tensioactivos incluyen 3M FC430 que puede obtenerse en 3M de St. Paul, Minnesota y F50-100 que puede obtenerse en DuPont Chemicals, Wilmington, Delaware.

#### **Propiedades de la tinta**

La tinta tiene una viscosidad tal permite que pueda ser eyectada por una impresora de inyección de tinta. La viscosidad de las tintas puede encontrarse generalmente dentro del margen de 1 centipoise a 50 centipoises aproximadamente (por ej., de unos 5 centipoises a unos 45 centipoises, o de unos 7 centipoises a unos 35 centipoises) a la temperatura de impresión.

La tinta preferente tiene un valor según la prueba de dureza del lápiz ASTM 3363 de, por ejemplo, al menos 2H, preferentemente 3H y mejor aún 4H. Para los fines de esta solicitud, la prueba debería realizarse utilizando una placa de circuito con el número de pieza 5454, fabricada por Vermont Circuits, Inc., Brattleboro, Vermont, o una placa de circuito equivalente. El durómetro de lápices para determinar la resistencia al rayado modelo 3363 (de Paul N. Gardner Company, Inc., Pompano Beach, Florida) incluye un portaminas soportado sobre dos rodillos, cuyo peso queda dispuesto de modo que la presión ejercida por la punta plana del lápiz es de 300 gramos aproximadamente. La placa de prueba se coloca sobre una superficie horizontal firme y se sujeta

firmemente un lápiz contra una máscara de soldadura formando un ángulo de 45 grados. La clasificación de los lápices de 4B (blando) a 9H (duro) puede utilizarse para clasificar la dureza de la marca curada.

5 La tinta preferente pasa una prueba de adherencia de trama cruzada seguida del procedimiento descrito en las páginas 65-66 del catálogo del 65° Aniversario de Paul N. Gardner de la Garner Company, Pompano Beach, Florida. El procedimiento sigue las directrices de la ASTM D3359 y la cinta utilizada es la 600 de la marca Scotch de 3M Corporation.

10 Una tinta preferente también pasa la Prueba de resistencia al rayado mediante un cojinete de bolas modelo 4000, que se realiza siguiendo los pasos siguientes. Se imprime un marcado de tinta de un espesor no superior a 20 micras sobre un sustrato y se cura. A continuación se ensaya el marcado bajo un montaje de cojinete de bolas de 442 cm que se acopla a un medidor de roce AATCC. Se fija una masa de 200 g al brazo del medidor de roce justo detrás del cojinete de bolas. Al marcado se le somete a una serie de dobles rayados, en donde cada doble rayado es un ciclo completo del medidor de roce comenzando desde la posición de reposo y volviendo a la posición de reposo. Se cuenta cada doble rayado hasta que se ve la primera muestra visible de un fallo de adherencia o, alternativamente, hasta que la cuenta llega a cincuenta. En general, a un marcado que recibe una calificación de aprobación se le puede someter a 20 dobles rayados (es decir, frotamientos) antes de que se observen muestras visibles de un fallo de adherencia. En general, la Prueba de resistencia al rayado mediante un cojinete de bolas se realiza por triplicado en cada sustrato, sacándose una media del número de dobles rayados (es decir, frotamientos).

20 Una tinta preferente también pasa la prueba de resistencia de una cinta a despegarse descrita en la sección 8.6.1 de la Norma Industrial Japonesa, Métodos de ensayo para placas de escritura impresas, JIS C 5012 (1993). En general, el ensayo se realiza en una placa de circuito impreso en la que se aplica un marcado. La superficie adhesiva de la cinta se pega a la superficie limpia de un marcado de tinta sobre una longitud de 50 mm o más, presionando la cinta de modo que no queden burbujas de aire. A continuación se despega rápidamente la cinta en una dirección perpendicular a la superficie impresa tras un intervalo de tiempo de unos 10 segundos. El marcado se examina para determinar si la marca se adhiere a la cinta mediante una comprobación visual o utilizando una lupa.

### 30 Mediciones reológicas

35 Las mediciones de la viscosidad a distintas velocidades de cizallamiento se realizaron utilizando un reómetro AR2000 ETC de TA Instruments (N/P: 543301.901, número de serie AR2ETC0123), utilizando una placa paralela de 40 mm (nº. de pieza 511400.901, número de serie 984068) y una placa de muestra desmontable: Peltier (nº. de pieza 531051.901, nº. de serie 2506025B). La temperatura se mantuvo a 22 °C y el procedimiento de cizallamiento fue el siguiente: preacondicionamiento a 10,00 l/seg durante 5,00 minutos; paso de mantenimiento pico 1 - mantenimiento del cizallamiento a 20,00 l/seg durante 1,00 minuto, paso de mantenimiento pico 2 - mantenimiento del cizallamiento a 1000 l/seg durante 1,00 minuto, paso de mantenimiento pico 3- mantenimiento del cizallamiento a 10,00 l/seg durante 5,00 minutos.

### 40 Preparación de las tintas

45 Para preparar una composición líquida curable por UV, pueden combinarse todos los ingredientes de la composición, calentar la combinación resultante y, en caso necesario, moler. En algunos casos, la tinta se prepara mezclando todos los componentes excepto el modificador de la reología y el concentrado de pigmento. Cada muestra transparente y el modificador de la reología se calientan a 80 °C. A continuación se añade el modificador de la reología a la mezcla en estado líquido para comprobar la solubilidad y, en caso de no observarse problemas con la solubilidad, se añade el concentrado de pigmento.

50 En algunas realizaciones, para preparar una composición de una tinta inyectable, curable por radiación, se combinan los ingredientes excepto los componentes del sistema fotoiniciador; la combinación resultante se calienta y se muele. Los componentes del sistema fotoiniciador se mezclan con la combinación licuada; y se filtra la mezcla. Para preparar tintas inyectables pigmentadas, es preferible preparar un concentrado del pigmento elegido en una o más de las materias primas de la tinta. Dos ventajas del concentrado de pigmento son la facilidad con la que se muele el pigmento y el menor tiempo utilizado en el proceso.

55 En el concentrado de pigmento, el número total de partículas de pigmento aumenta, lo que permite más colisiones de partícula-partícula y partícula-medio de molienda, que a su vez reduce la cantidad de tiempo necesaria para alcanzar el tamaño deseado de las partículas. Adicionalmente, en el concentrado las partículas tienen mayores probabilidades de entrar en contacto con las moléculas dispersantes/tensioactivas. Estos materiales se absorben preferentemente sobre la superficie de las partículas, por ej., de modo que el tamaño reducido de las partículas no aumenta debido a la aglomeración. Al aumentar las probabilidades de colisión partícula-dispersante, puede reducirse el tiempo de molienda y aumentar la estabilidad del tamaño de las partículas.

65 Para preparar un concentrado de pigmento de negro de carbón, se calcula la cantidad de dispersante necesaria para el concentrado (el cálculo se basa en el tamaño deseado de las partículas de pigmento, la superficie calculada del

pigmento (proporcionada por el fabricante del pigmento), o ambos); la cantidad calculada de aglutinante fluido y dispersante se introducen en un recipiente apropiado; el aglutinante y el dispersante se mezclan totalmente (puede que resulte necesario un leve calentamiento si el dispersante es un sólido); la mezcla de aglutinante/dispersante se pasa a un mezclador de alto cizallamiento; el pigmento se carga lentamente; y se muele el concentrado de pigmento recién obtenido.

Para una tinta líquida, se mezclan todos los monómeros y oligómeros, y se añaden los fotoiniciadores a la mezcla. Si los fotoiniciadores son sólidos, se disuelven preferentemente por completo en la mezcla. A continuación se añade el concentrado de pigmento para obtener la tinta líquida. En caso necesario, la tinta se filtra a través de un filtro de 1  $\mu\text{m}$ .

Para una tinta sólida, se mezclan todos los monómeros y oligómeros y se calientan, se mezclan y se añaden los fotoiniciadores a la mezcla licuada. Si los fotoiniciadores son sólidos, se disuelven preferentemente por completo en la mezcla. A continuación se añade el concentrado de pigmento para obtener la tinta. En caso necesario, la tinta se calienta y se filtra.

### **Métodos de impresión y curación**

Un método de impresión, por ej., impresión por inyección de tinta, y curación de una imagen de tinta que consiste en imprimir una composición de tinta curable con UV tal y como se ha descrito anteriormente sobre un sustrato para formar un marcado y curar el marcado mediante la exposición a la radiación UV. En muchos casos, el marcado no se expone a la radiación UV durante al menos 2 segundos (por ej., al menos 5 segundos, al menos 30 segundos, al menos 1 minuto, al menos 5 minutos, al menos 30 minutos, al menos 90 minutos, al menos 16 horas o al menos 24 horas). En algunos casos, los marcados se curan mediante un proceso por lotes.

Puede utilizarse una fuente lineal de radiación para formar un área uniforme de exposición a la radiación. La fuente lineal puede incluir una lámpara ultravioleta (por ej., la irradiación F300 con una lámpara D y un semi-reflector de aluminio de Fusion UV Inc.). También pueden utilizarse otros medios adecuados de impresión y curación tales como los métodos de impresión descritos en: Leach, R.H., Pierce; R.J., The Printing Ink Manual, Blueprint (Chapman & Hall), 5\* ed., 1993. Un ejemplo de un sistema de impresión es el sistema Markem 4000 que puede obtenerse en Markem Corp., Nuevo Hampshire.

Los ejemplos específicos siguientes son ilustrativos y en modo alguno pretenden ser restrictivos.

### **EJEMPLOS**

#### **Ejemplo 1: Tintas epoxi que incluyen aceite de ricino hidrogenado como modificador de la reología**

Se prepararon composiciones de tinta que incluían monómeros catiónicos curables con UV mezclando los componentes de cada una de las muestras en un frasco de centelleo y calentando el frasco uniformemente a 80 °C. Esto permitió que el aceite de ricino hidrogenado se derritiera y se pudiera mezclar con el resto de los materiales. Todas las muestras eran compatibles. Se prepararon pruebas de tinta extendiendo a mano las tintas con un varilla con un alambre del n.º. 18 enrollado alrededor sobre pequeñas piezas de una placa de circuito impreso y se dejaron curar a 1,5 m/min (Fusion F300, lámpara D, reflector semielíptico de aluminio)

Las formulaciones de las tintas se muestran en la Tabla 1 inferior:

Tabla 1: Tintas de monómero epoxi catiónico con un modificador de la reología

	A	B	C	D
Cyracure 6128	43 %	42,2 %	41,5 %	40,8 %
Heloxy 68	43 %	42,2 %	41,5 %	40,8 %
Dispersión de TiO <sub>2</sub> (70 %)	12,3 %	12,1 %	11,9 %	11,7 %
UVI-6974	1,6 %	1,7 %	1,7 %	1,7 %
Perileno	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %
Aceite de ricino hidrogenado	0 %	1,7 %	3,3 %	4,9 %
Medidor de roce BB por dobles frotamientos	20	3	13	20

Ninguna de las muestras era adherente inmediatamente después de la exposición UV y no se observaron arrugas en la superficie. La adhesión de las muestras curadas se ensayó utilizando la prueba de resistencia al rayado por cojinete de bolas modelo 4000. En el momento de la prueba, un doble frotamiento de 20 se consideró excelente, de 10 y superior bueno y de 9 o inferior un fracaso. Las muestras A y D presentaron una resistencia excelente al rayado y la muestra B una buena resistencia. La muestra B falló después de tan solo 3 dobles frotamientos.

**Ejemplo 2: Tintas epoxi incluyendo aditivos reológicos con contenido de hidroxilo**

Se eligieron cuatro aditivos reológicos con funcionalidad hidroxilo para su evaluación en la formulación de la tinta de monómero epoxi: alcohol estearílico, Speziol C10/2, Speziol C18/2 y Di-trimetilolpropano. Los grupos hidroxilo participan en la polimerización por UV de los epoxis a través de la transferencia de cadena. Además, con la utilización de un modificador de la reología hidroxilo funcional puede reducirse la cantidad de material no reactivo en la tinta, mejorando potencialmente las propiedades finales de la película. Las formulaciones de las tintas que incluyen aditivos reológicos que contienen hidroxilo se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Tintas epoxi incluyendo aditivos reológicos con contenido de hidroxilo

	2A	2B	2C	2D
Cyrcure 6128	41,7 %	41,7 %	41,7 %	41,7 %
Heloxy 68	41,7 %	41,7 %	41,7 %	41,7 %
Dispersión de TiO <sub>2</sub> (70 %)	12,2 %	12,2 %	12,2 %	12,2 %
UVI-6974	1,7 %	1,7 %	1,7 %	1,7 %
Perileno	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %
Alcohol estearílico	2,6 %			
Speziol C10/2		2,6 %		
Speziol CI 8/2			2,6 %	
Di-TMP				2,6 %

Cada muestra se preparó mezclando todos los componentes excepto el modificador de la reología y el concentrado de pigmento. Cada muestra transparente y el modificador de la reología se calentaron después a 80 °C. A continuación se añadió el modificador de la reología a la mezcla en estado líquido para comprobar la solubilidad y, si no se observaron problemas con la solubilidad, se añadió el colorante. Las muestras 2A, 2B y 2C no presentaron problemas de solubilidad. Sin embargo, la muestra 2D no se disolvió por completo.

Se extendieron las tintas 2A, 2B y 2C a 80 °C sobre el sustrato de una PBC de Vermont Circuits utilizando una varilla con un alambre del n°. 18 enrollado alrededor (de Paul N. Gardner Company, Inc., Pompano Beach, Florida). La 2A demostró que se "gelificaba" de inmediato, la 2B demostró que no se "gelificaba" y la 2C demostró que se "gelificaba" pero a una velocidad menor que la 2A. En este documento la gelificación se utiliza para describir el proceso mediante el cual el revestimiento/tinta pasa de una viscosidad de inyección a temperatura elevada a viscosidad a temperatura ambiente.

Se prepararon, curaron y probaron pruebas de tinta de la 2A adicionales según la Prueba de resistencia al rayado por cojinete de bolas 4000. Se registraron valores de 15-20 dobles frotamientos antes de alcanzar el fallo.

**Ejemplo 3: Aumento del porcentaje del modificador de la reología**

La composición de tinta 3 A se introdujo en el cabezal de impresión Nova (300 dpi) (Spectra Corporation, Hanover, Nuevo Hampshire) y se inyectó a 68 °C. El aumento de la cantidad de modificador de la reología, respecto a los ejemplos anteriores produjo una imagen de mayor calidad.

Tabla 3: Tinta de monómero catiónico que incluye un 5 % en peso de un modificador de la reología

	3A
Cyrcure 6128	39,3
Erysis GE-21	393
Dispersión de TiO <sub>2</sub> (70 %)	14,3
UVI-6974	2
Perileno	0,1
Alcohol estearílico	5
* los valores se indican en porcentaje en peso	

Se realizaron varias marcas de 3A en los PCB para poder realizar así exhaustivas pruebas de adhesión, en las que la 3A pasó las pruebas de resistencia.

**Ejemplo 4: Tintas de monómero catiónico incluyendo behenato de glicerilo como modificador reológico**

Con objeto de seguir investigando otros aditivos reológicos alternativos, por ej., el behenato de glicerilo (comercialmente disponible como Comptrol 888, de Gattefosse), se prepararon las formulaciones de tintas de la Tabla 4.

**Tabla 4: Tinta de monómero epoxi incluyendo Compritol 888 (behenato de glicerilo)**

	4A	4B	5C
Cyracure 6128	41,44	42,29	39,72
Erisys GE-21	31,38	32,02	35,98
Dispersión de titania (50 %)	20,11	20,51	19,25
Compritol 888	5,02	3,08	3
UVI-6974	2,00	2,05	2
Perileno	0,05	0,05	0,05

\* Los valores se indican en porcentaje en peso

- 5 Se dejaron varias muestras tanto de 4A como de 4B sin curar durante 16 horas aproximadamente, sin que se observara ninguna degradación en la calidad de la impresión. 5C mostró una viscosidad a 65 °C de 13,4 centipoises.

#### **Ejemplo 5: Formulaciones de tintas adicionales**

- 10 Además de las formulaciones de tintas arriba descritas, a continuación se presentan ejemplos de otras formulaciones de tintas. Todos los números indicados abajo se refieren a porcentaje en peso.

15 En un ejemplo, la formulación de la tinta incluye Cyracure 6128 al 41,67 %, Erisys GE-21 al 37,75 %, UVI 6992 al 3,25 %, dispersión de TiO<sub>2</sub> al 13,33 %, 9,10-dietoxiantraceno al 0,50 %, Silwet L-7604 al 0,5 % y Tallow Glycerides 060 al 3,00 % .

En otro ejemplo, la formulación de la tinta incluye Cyracure 6128 al 40,24 %, Erisys GE-21 al 36,43 %, UVI 6992 al 6,00 % , dispersión de TiO<sub>2</sub> al 13,33 %, 9,10-dietoxiantraceno al 0,50 %, Silwet L-7604 al 0,50 % y Tallow Glycerides 060 al 3,00 % .

20 En otro ejemplo, la formulación de la tinta incluye Cyracure 6128 al 39,32 %, Erisys GE-21 al 35,60 %, UVI 6992 al 3,25 % , dispersión de TiO<sub>2</sub> al 13,33 %, 9,10-dietoxiantraceno al 0,50 %, Silwet L-7604 al 0,50 % y Speziol C18/2 al 7,50 % .

En otro ejemplo, la formulación de la tinta incluye Cyracure 6128 al 41,68 %, Erisys GE-21 al 37,74 %, UVI 6992 al 3,25 % , dispersión de TiO<sub>2</sub> al 10,83 %, 9,10-dietoxiantraceno al 0,50 %, Silwet L-7604 al 3,00 % y un 3,00 % de uno de los aditivos reológicos siguientes: Compritol 888, Compritol HD5 o Tallow Glycerides 060.

25 Otras realizaciones se encuentran dentro del ámbito de las reivindicaciones siguientes. Por ejemplo, en las tintas pueden utilizarse otros monómeros catiónicos aparte de los monómeros epoxi. Los ejemplos incluyen éteres de vinilo o una combinación de éteres de vinilo y monómeros epoxi.

30

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de impresión por inyección de tinta que consiste en:  
5 inyectar desde una impresora de inyección de tinta una inyección de una tinta curable por luz ultravioleta sobre un sustrato para aplicar un marcado y exponer el marcado a radiación ultravioleta después de al menos dos segundos para que así se cure la tinta mediante polimerización catiónica; en donde la tinta tiene una viscosidad de entre 1 centipoise y 50 centipoises a temperatura de impresión, y la tinta comprende un colorante, un sistema fotoiniciador y un reagente catiónico; dicho reagente catiónico es una sustancia  
10 química que se polimeriza al quedar expuesta a un sistema fotoiniciador catiónico irradiado con UV y el marcado no queda expuesto a la radiación ultravioleta durante dos segundos por lo menos después de la impresión.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el sustrato es una placa de circuito impreso.
3. El método de la reivindicación 1, en donde el marcado no se expone a una radiación ultravioleta durante al menos 30 segundos después de la impresión.
- 15 4. El método de la reivindicación 1, en donde el marcado se cura como parte de un proceso de curación por lotes en el que intervienen una pluralidad de los sustratos.
5. El método de la reivindicación 1, en donde el reagente catiónico es un reagente epoxi.
6. El método de la reivindicación 5, en donde la tinta incluye además un segundo reagente catiónico epoxi.
7. El método de la reivindicación 5, en donde el reagente epoxi es un monómero seleccionado del grupo que  
20 consiste en bis-(3,4-epoxiclohexil)adipato, éter diglicídico de 1,4-butanodiol y éter diglicídico de neopentilglicol.
8. El método de la reivindicación 1, en donde la tinta comprende además un aditivo de modificación de la reología que incluye una fracción hidroxil.
9. El método de la reivindicación 8, en donde el aditivo de modificación de la reología se selecciona del grupo  
25 que consiste en alcohol estearílico y behenato de glicerilo.
10. El método de la reivindicación 8, en donde el aditivo de modificación de la reología es un diol.
11. El método de la reivindicación 10, en donde el diol se selecciona del grupo que consiste en 1,12-estearildiol, 1,10-decanodiol y un glicérido de sebo.
- 30 12. El método de la reivindicación 1, en donde el sistema fotoiniciador comprende un iniciador y un sensibilizador de UV.